

Dreikernige Dithiadiaza[3.3.2]cyclophan-ene

Jürgen Schmiegel, Ulrike Funke, Andreas Mix und Hans-Friedrich Grützmacher*

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 27. Dezember 1989

Key Words: Dithiadiaza[*n.n.2*]meta- and -paracyclophan-enes / Conformation / Photoisomerization

Trinuclear Dithiadiaza[3.3.2]cyclophan-enes

The following five trinuclear dithiadiazacyclophanes have been prepared by means of the rigid-group principle with a succinyl and dimethylmalonyl *N,N'*-protecting group, respectively, and the high-dilution technique: 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,4)(1,4)(1,4)cyclophan-19-ene (**12**), 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-19-ene (**13**), 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,4)(1,3)(1,3)cyclophan-19-ene (**14**), 2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-19-ene (**15**), and 4,6-dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza[2.2.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-17-ene (**16**). These cyclo-

phanes contain an azobenzene moiety bridged in the case of **12** and **13** in the *para*-positions by a benzene ring and two short links which forces **12** and **13** into a *cis*-azo configuration. **14**–**16** are bridged in the *meta*-positions of the azobenzene and can adopt a *cis*- and a *trans*-azo configuration, respectively. **14**–**16** are photoisomerized into the *cis* form by irradiation with $\lambda = 369$ nm. The isomerization back into the *trans* form occurs slowly thermally or rapidly by irradiation with $\lambda = 443$ nm.

Hohlraum-Moleküle, bei denen Größe und Gestalt der Moleküelhöhle gezielt durch Photoisomerisierung geändert werden können, sind als Liganden und Wirtmoleküle interessant¹). Für die Konstruktion von photoaktiven Wirtmolekülen eignet sich die Azogruppe besonders gut, da die in der Regel stark bevorzugte *trans*-Konfiguration photochemisch in die *cis*-Anordnung umgewandelt werden kann, und das *cis*-Isomere thermisch oder photochemisch wieder in die *trans*-Form zurückkehrt²).

Wir haben kürzlich über die Synthese von Dithiadiaza[*n.2*]para-³) und -metacyclophanen⁴) berichtet, bei denen eine Cyclophan-Brücke aus der Azogruppe besteht, während die andere eine $-\text{CH}_2-\text{S}-[\text{CH}_2]_{n-4}-\text{S}-\text{CH}_2-$ -Einheit darstellt. Die Azobenzol-Einheit dieser Cyclophane ist bei kleinem *n* (*meta*-Derivat $n \leq 6$, *para*-Derivat $n \leq 8$) in der *cis*-Konfiguration fixiert, bei größeren *n* nehmen die Cyclophane die stabilere *trans*-Azokonfiguration ein. Sie können aber durch UV-Licht mit $\lambda = 369$ nm zu der *cis*-Form photoisomerisiert werden, die sich thermisch langsam, schneller durch Photoisomerisierung bei $\lambda = 443$ nm, wieder in die *trans*-Isomeren umwandeln. Eine Neigung zur Ein- und Anlagerung polarer Moleküle⁵) wurde bei diesen Diazacyclophanen nicht beobachtet.

Wir berichten hier über Synthese, Konformation und Photoisomerisierung von dreikernigen Dithiadiazameta- und -paracyclophanen, bei denen die Azobenzol-Einheit durch einen Benzolring mit kurzen Seitenketten überspannt wird.

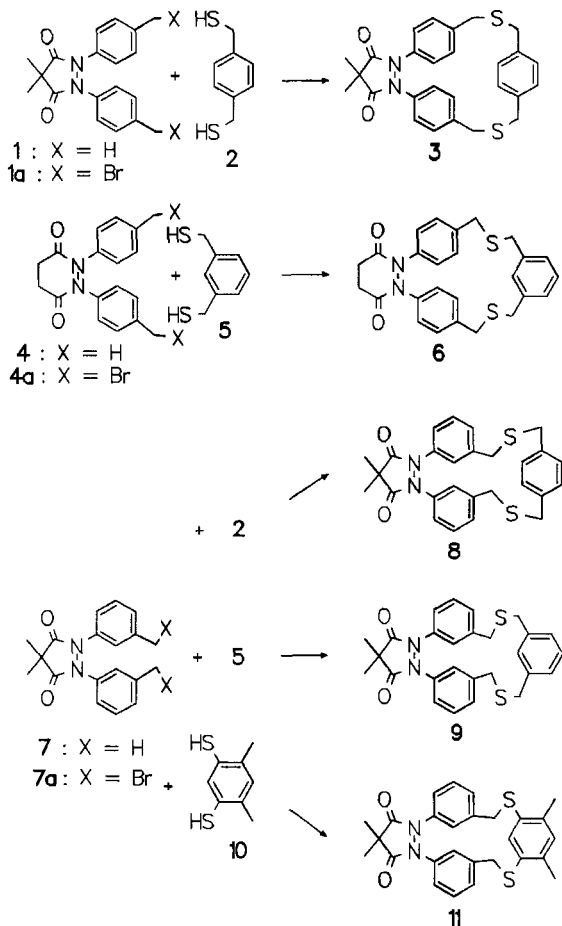
Synthesen

Entsprechend dem bewährten Synthesekonzept^{3,4}) erfolgte die Darstellung der dreikernigen Dithiadiazacyclophane nach dem Prinzip der starren Gruppen⁶) unter vorwiegender Verwendung der leicht entfernbaren Dimethylmalonyl-

Schutzgruppe und unter Anwendung des Verdünnungsprinzips⁷). Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Paraazobenzolophane diente 4,4-Dimethyl-1,2-bis(4-methylphenyl)-3,5-pyrazolidindion (**1**) bzw. 1,2,4,5-Tetrahydro-1,2-bis(4-methylphenyl)-3,6-pyridazindion (**4**) und für die Metaazobenzolophane 4,4-Dimethyl-1,2-(3-methylphenyl)-3,5-pyrazolidindion (**7**) (Schema 1), die mit *N*-Bromsuccinimid unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen in die entsprechenden Bis(brommethyl)-Derivate **1a**, **4a** und **7a** übergeführt wurden^{3,4}). Die Umsetzung von **1a** mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (**2**) und $\text{K}_2\text{CO}_3/18$ -Krone-6 in siedendem Benzol lieferte das *N,N'*-geschützte Dithiadiaza[3.3.2]-(1,4)(1,4)(1,4)cyclophan **3**, während die Reaktion von **4a** mit 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol (**5**) unter den gleichen Bedingungen das *N,N'*-geschützte Dithiadiaza[3.3.2](1,3)(1,4)(1,4)cyclophan **6** ergab. Entsprechend entstand aus dem Bromid **7a** mit **2** das *N,N'*-geschützte Dithiadiaza[3.3.2](1,4)(1,3)-(1,3)cyclophan **8** und mit **5** das Dithiadiaza[3.3.2](1,3)(1,3)-(1,3)cyclophan **9**. Mit 4,6-Dimethyl-1,3-benzoldithiol⁸) (**10**) als Dimercaptan-Komponente wurde das *N,N'*-geschützte Dithiadiaza[3.3.2](1,3)(1,3)(1,3)-cyclophan **11** gebildet.

Die Abspaltung der Schutzgruppen gelang in allen Fällen durch Behandeln der *N,N'*-geschützten Dithiadiazacyclophane mit einem Überschuß von Natriumethanolat in 1,2-Dimethoxyethan (DME). Die intermediär entstandene Hydrazobenzolophane wurden nicht isoliert, sondern durch Oxidation mit Luft oder MnO_2 in die Azobenzolophane (Schema 2) **12**–**16** übergeführt. Während der alkalischen Behandlung erfolgt bei den stärker gespannten Paraazobenzolophanen bereits bei Raumtemperatur erhebliche Zersetzung, so daß die Ausbeuten mit **24** (**12**) bzw. **18%** (**13**) unbefriedigend sind. Ein Unterschied zwischen der Succinyl-Schutzgruppe (bei **6**) und der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe (bei **3**) wurde nicht beobachtet. Die Freisetzung der

Schema 1



Meta-azobenzolophane gelang dagegen ohne Zersetzung. Bei 11 erfolgte die Abspaltung der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe so langsam, daß die Ethanolyse bei 70°C durchgeführt werden mußte. Nach chromatographischer Reinigung kristallisieren die dreikernigen Dithiadiazacyclophane in orangen bis roten Nadeln. Die Meta-azobenzolophane 14–16 sind stabile Verbindungen, während sich die *para*-Derivate 12 und 13 langsam zersetzen.

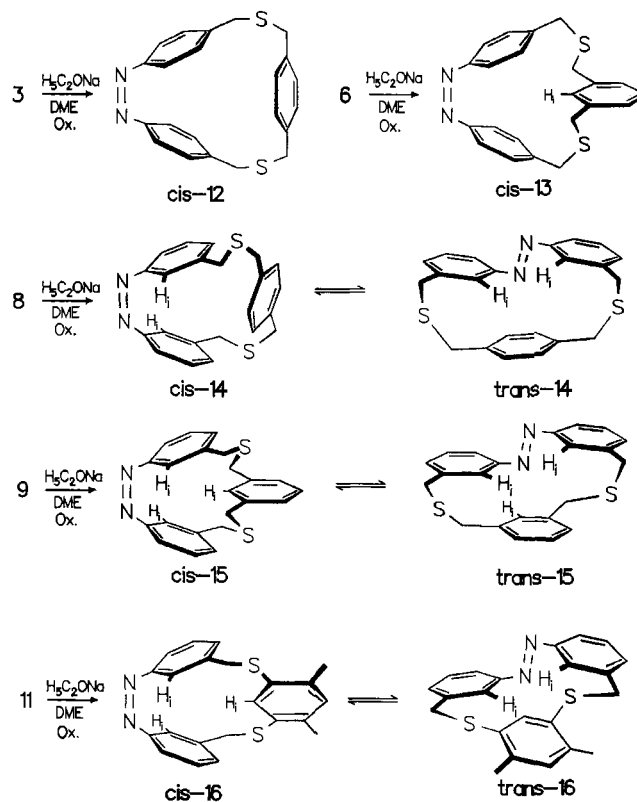
Die UV/VIS-Spektren von 12–15 in Ethanol (s. experimenteller Teil) sind denen des *para*- bzw. *meta*-Azotoluols^{3,4)} sehr ähnlich und lassen keine besonderen Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle erkennen. Für 16 wird im UV/VIS-Spektrum die langwellige Bande ebenfalls bei $\lambda = 440$ nm beobachtet, für die übrigen Banden jedoch eine hypsochrome Verschiebung.

¹H-NMR-Spektren und Photoisomerisierung

Die Überbrückung der *para*-Azotoluolgruppe durch eine *para*-Xylylendisulfid- bzw. *meta*-Xylylendisulfid-Einheit erzwingt in den *para*-azobenzolophanen 12 und 13 eine *cis*-Konfiguration an der Azobrücke; 12 und 13 sind daher keine photoaktiven Cyclophane. Bei den *meta*-azobenzolophanen 14, 15 und 16 zeigen bereits die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionslösungen nach Abspaltung der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe aufgrund der unterschiedlichen

chen R_f -Werte der Isomeren, daß *cis/trans*-Gemische bei der Synthese anfallen. Dies wird durch ¹H-NMR-Untersuchungen bestätigt. Dabei nimmt in dem bei Tageslicht und bei Raumtemperatur eingestellten photostationären Zustand der *trans*-Anteil von $\geq 95\%$ bei 14 über 57% bei 15 auf 39% bei 16 ab. In dieser Reihenfolge nimmt auch die Ringgröße der Cyclophane ab.

Schema 2



Die beiden *para*-azobenzolophane 12 und 13 mit fixierter *cis*-Azokonfiguration liefern in CDCl₃ sehr übersichtliche ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1). Wie bei anderen *cis*-konfigurierten *para*-azobenzolophanen⁴⁾ ergeben die Protonen der Azobenzol-Einheit ein AA'BB'-Spinsystem, das bei 2,11-Dithia-19,20-diaza[3.2.2](1,4)(1,4)(1,4)cyclophan-19-en (12) mit $\delta = 6.61/6.98$ als Folge der gegenseitigen Beeinflussung der drei facial angeordneten Benzolringe besonders hochfeldverschoben ist. Das Singulett der vier Protonen des verbrückenden Benzolringes bei $\delta = 6.98$ fällt mit dem BB'-Teil des Azobenzolsystems zusammen und ist anders als bei dem entsprechenden *N,N'*-geschützten Hydrazobenzolophan 3, bei dem es bei $\delta = 6.41$ erscheint, nur wenig hochfeldverschoben. Für die unterschiedlichen benzyliischen CH₂-Gruppen von 12 und 3 werden die Singulett-Signale jeweils bei $\delta = 3.67$ und 3.75 bzw. 3.64 und 3.75 beobachtet und besitzen somit im Azobenzolophan 12 und Hydrazobenzolophan 3 (s. experimentellen Teil) ähnliche Signallagen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Tieffeldverschiebung des Signals für die Protonen des verbrückenden Benzolringes beim Übergang von 6 nach 12 vorwiegend durch den

Einfluß des Anisotropiekegels der gegenüberliegenden Azogruppe erfolgt und nicht durch unterschiedliche Anordnungen der Benzolringe.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte) der Dithiadiazametacyclophane **12**–**16** in CDCl_3

	H(aromat.) ^{a)}						H(benzyl.) ^{b)}	
	Azotoluolrest				Xylylenrest		H _b	H _{b'}
	H _A	H _B	H _C	H _i	H _i	H _R		
12 , <i>cis</i>	6.61d	6.98d	-	-	-	6.98s	3.75s	3.67s
13 , <i>cis</i>	6.76d	7.21d	-	-	5.89s	7.21s	3.52s	3.26s
14 , <i>cis</i>	6.70d	7.12t	7.02d	6.42s	-	7.21s	3.68s	3.49s
14 , <i>trans</i>	7.69d	7.39t	7.28d	7.42s	-	7.23s	4.06s	3.83s
15 , <i>cis</i>	7.09d	7.26t	7.22d	6.84s	5.81s	7.21m	3.51s	3.42s
16 , <i>trans</i>	7.79d	7.50t	7.36d	8.29s	7.48s	7.32m	3.97s	3.71s
16 , <i>cis</i>	6.83d	7.18t	6.92d	6.40s	6.66s	7.14s	3.82s	- 2.36s ^{c)}
16 , <i>trans</i>	7.63d	7.39t	7.20d	7.08s	7.02s	7.57s	4.08s	- 2.54s

^{a)} Die Bezeichnung erfolgt beginnend bei dem Proton benachbart zur Azogruppe. H_R: Protonen der Xylylengruppe außer H_i. — ^{b)} H_i: benzyliche Protonen des Azotoluolrestes, H_b: benzyliche Protonen der Xylyleneinheit. — ^{c)} Methylprotonen an der Thioresorcin-einheit.

Das auffallendste Merkmal im 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) von 2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,4)-(1,4)cyclophan-19-en (**13**) ist das stark nach $\delta = 5.89$ hochfeldverschobene Singulett des isoliert stehenden Protons H_i des verbrückenden Benzolringes. Auch in diesem Fall ist das Signal für H_i im Spektrum des *N,N'*-geschützten Hydrazobenzolophans **6** (s. experimentellen Teil) wegen des fehlenden Einflusses der Azogruppe mit $\delta = 5.53$ noch weiter hochfeldverschoben. Für die anderen Protonen von **6** und **13** werden die erwarteten Signallagen und -formen gefunden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Meta-azobenzolophane **14**–**16** (Tab. 1) zeigen bei Raumtemperatur in CDCl_3 im Gleichgewicht die Signale für die *cis*- und *trans*-Isomeren, die sich vor allem im Bereich der aromatischen Protonen charakteristisch unterscheiden³⁾. Für das 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *trans*-2,11-Dithia-19,20-diaza[3.2.2](1,4)-(1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**14**), das im photostationären Zustand bei Raumtemperatur einen Anteil von 95% ausmacht, kann folgende Zuordnung getroffen werden: Die benzylichen Protonen am verbrückenden Benzolring und an der Azobenzol-Einheit absorbieren bei $\delta = 3.83$ und 4.06. Die Protonen des verbrückenden *para*-substituierten Benzolringes liefern bei $\delta = 7.23$ ein Singulett, während die Protonen der *meta*-substituierten Azobenzol-Gruppe das erwartete Signalmuster ergeben (Tab. 1), in dem das Singulett von H_i mit $\delta = 7.39$ typisch für eine *trans*-Konfiguration an der Azogruppe ist. Diese $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen, daß *trans*-**14** in CDCl_3 -Lösung in einer Konformation vorliegt, in der sich die drei aromatischen Ringe vergleichsweise wenig beeinflussen.

Durch Bestrahlen von *trans*-**14** in CDCl_3 mit $\lambda = 369$ nm erfolgt eine Photoisomerisierung, die im stationären Zu-

stand nach Auswertung der Signalintensitäten der benzylichen Protonen *cis*-**14** zu 93% liefert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum macht sich diese Isomerisierung durch eine charakteristische Hochfeldverschiebung der Signale von *cis*-**14** für die benzylichen Protonen bemerkbar³⁾, die nun bei $\delta = 3.49$ und 3.69 absorbieren. Eine Hochfeldverschiebung tritt auch für die Signale der aromatischen Protonen der Azobenzol-Einheit ein (Tab. 1), während sich die Signallage für die Protonen des verbrückenden Benzolrestes nicht ändert. Offenbar ist **14** sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Azokonfiguration noch so flexibel, daß der Brückenring eine Position außerhalb der Einflußsphäre der Azobenzol-Ringe einnimmt. In Übereinstimmung damit ist auch die Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der verbrückenden Einheit beim Übergang vom *N,N'*-geschützten **8** (s. experimenteller Teil) zum Azoderivat **14** gering. Die besonders deutliche Hochfeldverschiebung des Singulett für die isoliert stehenden H_i der *meta*-substituierten Azobenzol-Einheit um mehr als 1 ppm nach $\delta = 6.42$ zeigt weiterhin an, daß die beiden Benzolringe des *cis*-Azobenzols eine *anti*-[*n*.2]Metacyclophan-Anordnung besitzen, so daß durch diese treppenförmige Konformation (s. Schema 2) das betreffende Proton eines Ringes oberhalb des anderen Ringes angeordnet ist.

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**15**) fällt bei der Synthese als ein *cis/trans*-Gemisch mit 57% *trans*-Gehalt an; dieser kann durch Bestrahlen mit $\lambda = 443$ nm auf ca. 95% gesteigert werden. Im 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *trans*-**15** in CDCl_3 erscheinen die Singulett der beiden unterschiedlichen benzylichen Methylengruppen bei $\delta = 3.71$ und 3.97. Die Signale aller aromatischer Protonen liegen bei $\delta > 7$ (Tab. 1), auch die des verbrückenden Benzolringes. Hierfür wird ein Singulett bei $\delta = 7.48$, das H_i im *meta*-substituierten Benzolkern zugeordnet wird, und ein Multiplett bei $\delta = 7.32$ beobachtet. Auch bei diesem *trans*-Cyclophan gibt es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum daher keine Hinweise auf ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den drei Benzolringen.

Durch Bestrahlen des *cis/trans*-Gemisches mit $\lambda = 369$ nm kann der Anteil von *cis*-**15** auf 90% gesteigert werden. Wie bei **13** beobachtet man auch bei *cis*-**15** eine Hochfeldverschiebung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1). Für die Konformationsanalyse ist interessant, daß diese Verschiebung bei den isoliert stehenden H-Atomen der drei Benzolringe besonders stark ausfällt, so daß die Protonen H_i nun bei $\delta = 6.84$ (für die Azobenzol-Einheit) und $\delta = 5.81$ (für den verbrückenden Benzolring) absorbieren. Die drei *meta*-substituierten Benzolringe des Cyclophans stehen daher jeweils in einer *anti*-Konformation zueinander, und in dieser „Wendeltreppen“-artigen Konformation wird H_i des verbrückenden Ringes zwischen beide Benzolringe der Azobenzol-Einheit eingeschoben.

Bei 4,6-Dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza[2.2.2](1,3)(1,3)-(1,3)cyclophan-19-en (**16**) ist wegen der kurzen Brücken der Anteil des *cis*-Isomeren in einer CDCl_3 -Lösung des Synthesegemisches mit 61% größer als bei **14** und **15**. Eine Bestrahlung der Lösung mit $\lambda = 443$ nm, die bei **14** und **15** eine Erhöhung des *trans*-Anteils auf über 90% bewirkt, führt bei **16** auch nur noch zu 60% *trans*-Isomeren im photostatio-

nären Zustand. Die Spannung in *trans*-**16** führt jedoch nicht zu auffälligen Signalverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1), denn auch die Protonen am verbrückenden Benzolring sind gegenüber *trans*-**15** nur wenig hochfeldverschoben.

Wie bei den anderen Diazacyclophanen liefert die Bestrahlung einer CDCl₃-Lösung von **16** im photostationären Zustand zu über 90% das *cis*-Isomere, dessen ¹H-NMR-Spektrum wieder durch erhebliche Hochfeldverschiebungen für alle Signale gekennzeichnet ist (Tab. 1). Dabei fällt auf, daß die Hochfeldverschiebung der Signale der isoliert stehenden H₁ mit $\Delta\delta = 0.68$ bzw. 0.64 deutlich geringer ist als bei *cis*-**15**. Man kann vermuten, daß bei **16** wegen der kürzeren Brücken die drei Benzolringe in der *cis*-Konformation weniger parallel angeordnet sind als bei **15** und deswegen die Ringstrom-Effekte weniger deutlich sind.

Wie erwähnt, können die Meta-azobenzolophane **14**–**16** in CDCl₃-Lösung durch Bestrahlen bei $\lambda = 369$ nm zu über 90% in die *cis*-Isomeren übergeführt werden. Die thermische Rückisomerisierung im Dunkeln bei Raumtemperatur kann ¹H-NMR-spektroskopisch an Hand der Signalintensitäten der benzyliischen CH₂-Gruppen gut verfolgt werden. Eine logarithmische Auftragung der Konzentration des *cis*-Isomeren gegen die Zeit *t* liefert die Geschwindigkeitskonstante $k(cis \rightarrow trans)$ der Rückisomerisierung. Diese thermische Isomerisierung erfolgt relativ langsam mit $k(cis \rightarrow trans) = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für **14**, $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für **15** und $0.73 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für **16**. Für *cis*-para-Azotoluol wurde unter gleichen Bedingungen $k(cis \rightarrow trans) = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und für Azobenzolophane mit größeren aliphatischen Brücken Werte zwischen 1.9 und $29 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ gemessen⁹⁾. Demgegenüber erfolgt bei dem kurz-verbrückten **16** die thermische Rückisomerisierung der *cis*-Verbindung deutlich langsamer. Durch Bestrahlen bei $\lambda = 443$ nm erfolgt bei allen untersuchten Diazacyclophanen eine schnelle Umwandlung in die *trans*-Isomeren.

Das Dithiadiazaz[2.2.2]metacyclophan **16** zeigt für das *cis/trans*-Verhältnis im photostationären Zustand bei Tageslicht eine bemerkenswerte Lösungsmittelabhängigkeit. In CD₂Cl₂ und CDCl₃ sowie in ähnlich unpolaren Lösungsmitteln beträgt das *cis/trans*-Verhältnis ca. 6:4, während in den polaren, aprotischen Lösungsmitteln [D₆]Aceton und [D₃]Acetonitril ein Verhältnis von ca. 9:1 beobachtet wird. *cis*-**16** besitzt nach Betrachtungen an Molekülmodellen einen „passenden“ Hohlraum für die Einlagerung kleiner polarer Lösungsmittelmoleküle. In *cis*-2-Thia-10,11-diaza[3.2]-metacyclophan-10-en wird eine Stabilisierung der *cis*-Konfiguration durch eine derartige Moleküleinlagerung vermutet⁹⁾, dies könnte auch für **16** zutreffen. Allerdings werden im ¹H-NMR-Spektrum von **16** beim Austausch des Lösungsmittels CD₂Cl₂ gegen [D₆]Aceton keine spezifischen Signalverschiebungen beobachtet, die bei der Einlagerung des magnetisch anisotropen Acetonmoleküls erwartet werden⁹⁾. Wahrscheinlich ist die Bevorzugung der *cis*-Form von **16** in den polaren Lösungsmitteln auf lyophile Wechselwirkungen zurückzuführen, die in der kompakten Struktur der *cis*-Form geringer sind als in der offenen Struktur der *trans*-Form.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 377. — UV: Beckman-Spektralphotometer Modell 25. — Massenspektren: Varian MAT 311 A und CH 5. — ¹H-NMR: Bruker AM 300. — Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Elektrothermal Melting Point Apparatus. — Elementaranalysen: Zentrale Analytik der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm (Merck), Mitteldruckchromatographie: Lobar Li Chroprep Si 60 (40–63 μm , Merck). Flashchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße kleiner als 0.063 mm (Merck). — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 auf Al-Folie (Merck 60F 254). — Alle Lösungsmittel wurden destilliert und, wenn nötig, nach gängigen Methoden getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der *N,N'*-geschützten Cyclophane **3**, **6**, **8**, **9** und **11**: Lösungen von 1.0–1.7 g (2.15–3.65 mmol) **1a**, **4a** bzw. **7a** und 0.75 g (4.4 mmol) des Dimercaptans **2**, **5** bzw. **10** in 250 ml trockenem Benzol werden in einer Zweikomponenten-Verdünnungsapparatur mit einem Feindosiertropftrichter unter Feuchtigkeitsausschluß und unter N₂ zu einer siedenden und heftig gerührten Suspension von 8.0 g (81 mmol) K₂CO₃ und 100 mg 18-Krone-6 in 1.5 l trockenem Benzol getropft. Anschließend wird 20 h unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ oder Essigester aufgenommen und die Lösung mit 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel weitgehend entfernt und das Rohprodukt durch Flash- oder Mitteldruck-Chromatographie mit Petrolether/Essigester-Gemischen als Eluens gereinigt.

N,N'-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,4)-(1,4)(1,4)cyclophan (**3**): Aus 1.80 g (4.0 mmol) **1a**, Ausb. 780 mg (1.65 mmol, 41%) farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 218°C. *R_f* 0.5 (Toluol/Aceton 4:1). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.46$ (s, 6H, CH₃), 3.64 (s, 4H, benzyl. CH₂), 3.75 (s, 4H, benzyl. CH₂), 6.41 (s, 4H, arom. H), 7.24 (s, 8H, arom. H). — MS: *m/z* (%) = 474 [M⁺] (100), 337 (19), 237 (10), 175 (11), 160 (18), 146 (42), 132 (81), 106 (17), 104 (16), 90 (13).

C₂₇H₂₆N₂O₂S₂ Ber. 474.14357 Gef. 474.1433 (MS)

N,N'-Succinyl-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan (**6**): Aus 1.80 g (4.0 mmol) **4a**, Ausb. 580 mg (1.26 mmol, 32%) farblose Nadeln (Ethanol), Zers.-P. 285°C. *R_f* 0.6 (Toluol/Aceton 4:1). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.00$ (s, 4H, Succinyl-CH₂), 3.29 (s, 4H, benzyl. CH₂), 3.49 (s, 4H, benzyl. CH₂), 5.53 (s, 1H, H), 7.15 (m, 3H, arom. H), 7.27 (m, 8H, arom. H). — MS: *m/z* (%) = 460 [M⁺] (100), 323 (16), 294 (9), 293 (10), 188 (64), 135 (14), 118 (10), 106 (80), 105 (37), 104 (11), 91 (12).

C₂₆H₂₄N₂O₂S₂ Ber. 460.12792 Gef. 460.1277 (MS)

N,N'-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,4)-(1,3)(1,3)cyclophan (**8**): Aus 1.7 g (3.65 mmol) **7a**, Ausb. 690 mg (1.56 mmol, 40%) farblose Kristalle (Essigester), Schmp. 179°C. *R_f* 0.54 (CH₂Cl₂/Petrolether 3:1). — ¹H-NMR (300 MHz): $\delta = 1.46$ (s, 6H, CH₃), 3.58 (s, 4H, benzyl. CH₂), 3.67 (s, 4H, benzyl. CH₂), 6.93 (s, 4H, arom. H), 6.96 (m, 2H, arom. H), 7.21 (m, 6H, arom. H). — MS: *m/z* (%) = 474 [M⁺] (100), 180 (14), 146 (5), 137 (40), 136 (18), 132 (12), 105 (18), 104 (51), 91 (28), 69 (34).

C₂₇H₂₆N₂S₂O₂ Ber. 474.14357 Gef. 474.1437 (MS)

N,N'-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[3.3.2]-(1,3)-(1,3)(1,3)cyclophan (**9**): Aus 1.0 g (2.15 mmol) **7a**, Ausb. 390 mg

Dreikernige Dithiadiaz[a[3.3.2]cyclophan-ene

(0.82 mmol, 38%) farblose Kristalle (CH₂Cl₂), Schmp. 69 °C. *R_f* 0.54 (CH₂Cl₂/Petrolether 3:1). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 3H, CH₃), 1.56 (s, 3H, CH₃), 3.44 (s, 4H, benzyl. CH₂), 3.57 (s, 4H, benzyl. CH₂), 5.97 (s, 1H, H_i), 7.10 (s, 1H, arom. H), 7.23 (m, 10H, arom. H). — MS: *m/z* (%) = 474 [M⁺] (100), 180 (44), 146 (15), 137 (46), 136 (28), 132 (22), 105 (16), 104 (31), 91 (38), 69 (27).

C₂₇H₂₆N₂S₂O₂ Ber. 474.14357 Gef. 474.1436 (MS)

N,N'-(Dimethylmalonyl)-4,6-dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza-[2.2.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan (11): Aus 1.0 g (2.15 mmol) **7a**, Ausb. 300 mg (0.63 mmol, 29%) farblose Kristalle (Essigester), Schmp. 143 °C. *R_f* 0.37 (Petrolether/Essigester 4:1). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.50 (s, 6H, CH₃), 3.88 (s, 4H, benzyl. CH₂), 6.69 (s, 1H, H_i), 7.03 (m, 5H, arom. H), 7.22 (m, 4H, arom. H). — MS: *m/z* (%) = 474 [M⁺] (100), 404 (3), 207 (11), 180 (20), 165 (12), 146 (15), 132 (22), 106 (12), 91 (19), 90 (13), 69 (11).

C₂₇H₂₆N₂S₂O₂ Ber. 474.14357 Gef. 474.1436 (MS)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Abspaltung der Schutzgruppen: Zur Lösung des *N,N'*-geschützten Hydrazobenzolophans **3**, **6**, **8**, **9** oder **11** in 150 ml trockenem DME werden unter N₂ 3.0 g (43.3 mmol) Natriumethanolat gegeben. Die Suspension färbt sich nach kurzer Zeit rotviolett. Es wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und unter leichtem Vakuum zur Trockene eingengt. Anschließend wird mit 100 ml Wasser versetzt, nach Ansäuern mehrfach mit Essigester extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Falls bei der Aufarbeitung die Verbindung nicht vollständig zur Azoverbindung oxidiert, wird der Essigester-Extrakt mit MnO₂ versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird an Kieselgel 60 mit Petrolether/Essigester (4:1 für **12–15** bzw. 8:1 für **1b**) chromatographiert, die entsprechenden Fraktionen werden vereinigt, eingengt, und das Produkt wird kristallisiert.

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,4)(1,4)(1,4)cyclophan-19-en (**12**): Aus 474 mg (1.00 mmol) **3**, Ausb. 90 mg (0.24 mmol, 24%) rote Nadeln (Ethanol), Schmp. 181 °C. *R_f* 0.13 (Toluol). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 433 nm (2.672), 315 (3.279), 240 (3.568). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 37.3, 37.9 (benzyl. C), 120.4, 128.1, 129.1, 137.6, 138.6, 152.5 (aromat. C). — MS: *m/z* (%) = 376 [M⁺] (100), 211 (26), 209 (29), 193 (21), 181 (86), 180 (45), 179 (53), 167 (33), 165 (33), 135 (35), 121 (30), 105 (71), 104 (57), 91 (59), 90 (91).

C₂₂H₂₀N₂S₂ Ber. 376.10679 Gef. 376.1069 (MS)

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-19-en (**13**): Aus 460 mg (1.00 mmol) **6**, Ausb. 70 mg (0.18 mmol, 18%) orangene Nadeln (Ethanol), Schmp. 210 °C. *R_f* 0.19 (Toluol). — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 424 nm (2.681), 320 (3.342), 240 (3.591). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 33.2, 34.4 (benzyl. C), 120.6, 122.8, 127.4, 129.6, 131.5, 136.5, 137.4, 153.7 (aromat. C). — MS: *m/z* (%) = 376 [M⁺] (84), 211 (24), 209 (29), 193 (46), 181 (65), 180 (39), 179 (37), 178 (30), 167 (31), 165 (32), 121 (40), 104 (86), 91 (73), 90 (100).

C₂₂H₂₀N₂S₂ Ber. 376.10679 Gef. 376.1068 (MS)

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,4)(1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**14**): Aus 350 mg (0.82 mmol) **8**, Ausb. 300 mg (0.80 mmol, 97%) orangene Nadeln (Essigester), Schmp. 178 °C. *R_f* 0.69 (*trans*-**14**), 0.55 (*cis*-**14**) (Petrolether/Essigester 4:1). — IR (KBr): ν̄ = 3020, 1580, 1410, 1220, 780, 670 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 440 nm (3.034), 355 (3.781, Sch), 338 (4.063, Sch), 325 (4.106), 220 (4.623). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 38.0, 38.2 (benzyl. C), 120.0, 125.2, 128.5, 128.8, 130.3, 138.2, 139.5, 152.6 (aro-

mat. C). — MS: *m/z* (%) = 376 [M⁺] (100), 181 (26), 179 (25), 178 (24), 121 (21), 107 (24), 105 (19), 104 (37), 91 (64), 90 (24).

C₂₂H₂₀N₂S₂ Ber. 376.10679 Gef. 376.1069 (MS)

Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.44

Gef. C 70.0 H 5.54 N 7.42

2,11-Dithia-19,20-diaza[3.3.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-19-en (**15**): Aus 350 mg (0.74 mmol) **9**, Ausb. 270 mg (0.72 mmol, 97%) rote Nadeln (Essigester), Schmp. 175 °C. *R_f* 0.69 (*trans*-**15**), 0.55 (*cis*-**15**) (Petrolether/Essigester 4:1). — IR (KBr): ν̄ = 3020, 1580, 1450, 1220, 900, 760, 670 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 440 nm (3.033), 356 (3.718, Sch), 339 (4.083, Sch), 326 (4.127), 220 (4.682). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 35.0, 35.5 (benzyl. C), 119.2, 125.6, 127.5, 129.0, 129.4, 130.0, 130.8, 138.2, 138.4, 153.1 (aromat. C). — MS: *m/z* (%) = 376 [M⁺] (100), 181 (30), 179 (34), 178 (27), 165 (17), 121 (11), 107 (20), 105 (30), 104 (18), 91 (32), 90 (18).

C₂₂H₂₀N₂S₂ Ber. 376.10677 Gef. 376.1069 (MS)

Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.44

Gef. C 70.2 H 5.33 N 7.61

4,6-Dimethyl-2,9-dithia-17,18-diaza[2.2.2](1,3)(1,3)(1,3)cyclophan-17-en (**16**): Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt bei 70 °C unter sonst gleichen Bedingungen. Aus 200 mg (0.53 mmol) **11**, Ausb. 87 mg (0.23 mmol, 43%) orangefarbene Nadeln (CH₂Cl₂), Schmp. 157 °C. *R_f* 0.45 (*trans*-**16**), 0.34 (*cis*-**16**) (Petrolether/Essigester 8:1). — IR (KBr): ν̄ = 3040, 2920, 1580, 1500, 1420, 1360, 1070, 880, 780, 760, 680 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (log ε) = 440 nm (3.082), 296 (3.518, Sch), 258 (3.906, Sch), 226 (4.138, Sch), 213 (4.287). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): *cis*-**16**: δ = 19.9, 37.0 (benzyl. C), 118.5, 120.2, 127.6, 128.9, 130.7, 132.4, 134.4, 138.5, 139.6, 153.9 (aromat. C), *trans*-**16**: δ = 20.6, 37.3 (benzyl. C), 119.1, 124.6, 128.0, 129.2, 132.0, 132.4, 133.9, 142.2, 143.1, 156.0 (aromat. C). — MS: *m/z* (%) = 376 [M⁺] (100), 193 (5), 181 (100), 179 (91), 178 (39), 165 (38), 106 (7), 91 (25), 90 (46), 89 (34).

C₂₂H₂₀N₂S₂ Ber. 376.10679 Gef. 376.1066 (MS)

Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.44

Gef. C 70.4 H 5.36 N 7.62

Photoisomerisierungen: 5 mg der jeweiligen Substanz werden in 1 ml CDCl₃ in einem NMR-Rohr bestrahlt; Photolampe NOR-MAG TQ 150/Z1; Auswahl der Wellenlängen durch UV-Filter (Schott); λ = 443 nm (*T_{max}* 41%, HW = 14 nm), λ = 369 nm (*T_{max}* 51%, HW = 7.9 nm).

CAS-Registry-Nummern

1a: 114038-66-3 / **2**: 105-09-9 / **3**: 125686-36-4 / **4a**: 121014-15-1 / **5**: 41563-69-3 / **6**: 125686-37-5 / **7a**: 121012-95-1 / **8**: 125686-38-6 / **9**: 125686-39-7 / **10**: 71056-12-7 / **11**: 125686-40-0 / (*cis*-**12**): 125686-41-1 / (*cis*-**13**): 125686-42-2 / (*cis*-**14**): 125686-46-6 / (*trans*-**14**): 125686-43-3 / (*cis*-**15**): 125686-47-7 / (*trans*-**15**): 125686-44-4 / (*cis*-**16**): 125686-48-8 / (*trans*-**16**): 125686-45-5

¹⁾ Neuere Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989.

²⁾ ^{2a)} H. Dürr, B. Ruge, *Top. Curr. Chem.* **66** (1976) 53. — ^{2b)} H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1616. — ^{2c)} H. Rau, *J. Photochem.* **66** (1984) 221.

³⁾ H. F. Grützmacher, J. Schmiegel, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1929.

⁴⁾ U. Funke, H.-F. Grützmacher, *Tetrahedron* **43** (1987) 3787.

⁵⁾ U. Dittrich, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4404, 4415.

⁶⁾ W. Baker, J. F. W. McOmie, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.* **1951**, 200.

⁷⁾ F. Vögtle, *Chemiker-Ztg.* **96** (1972) 396.

⁸⁾ ^{8a)} J. Pollack, O. Lustig, *Liebigs Ann. Chem.* **443** (1923) 191. —

^{8b)} J. Pollack, M. Schadler, *Monatsh. Chem.* **39** (1918) 134.

⁹⁾ U. Funke, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1988.