

**Anwendung der R-Wert-Methode auf isokonformere
Cyclohexane:
Kernsubstituierte [2.2]Metacyclophane***

Gezielte Konformationsänderungen
an cyclischen Systemen, 5. Mitt.

Von

Christine Krieger, Elisabeth Langer und Harald Lehner

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1975)

Application of the R-Value-Method to Isoconformeric Cyclohexanes: Substituted [2.2]Metacyclophanes

The applicability of the *Lambert-Buys*-Criterion (*R*-Value-Method) is tested for the ten-membered ring of [2.2]metacyclophane. The torsional angles thus obtained from the vicinal proton spin coupling constants are in accordance with X-ray data and recent force field calculations. Consequently, further investigations could be performed regarding the changes of the basic geometry in substituted [2.2]metacyclophanes. Fourteen derivatives with different substituents and substitution patterns were studied and their conformational changes are discussed.

Einleitung, Problemstellung

Die große Zahl der nunmehr synthetisch zugänglichen bzw. aus Naturstoffen isolierbaren alicyclischen und heterocyclischen Ringsysteme hat im Verein mit den Bestrebungen nach einer umfassenden Kenntnis ihrer topologischen und geometrischen Besonderheiten zur Ableitung des Isokonformationskonzepts geführt¹. Diese Korrelationsmöglichkeit zwischen verschiedengliedrigen cyclischen Verbindungen kommt dem Bedürfnis nach, das konformative Verhalten eines Ringsystems aus dem eines anderen diesbezüglich bekannten abzuleiten. Derartige Konformationsänderungen sind insbesondere bei Variation

* Von *H. Lehner* auszugsweise vorgetragen am Organisch-Chemischen Institut der Reichsuniversität Gent, Belgien, am 27. Mai 1975.

struktureller Parameter, wie Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel von Interesse. Die für eine solche Korrelation notwendigen Voraussetzungen sind einerseits die gleiche Zahl von Torsionsfreiheitsgraden beider Ringsysteme und betreffen andererseits die Torsionswinkel-Folgen: Letztere müssen in ihrer Vorzeichenalternanz für die beiden zu korrelierenden Ringe gleich sein, dürfen jedoch — und das ermöglicht ja überhaupt erst die Anwendung auf verschiedengliedrige

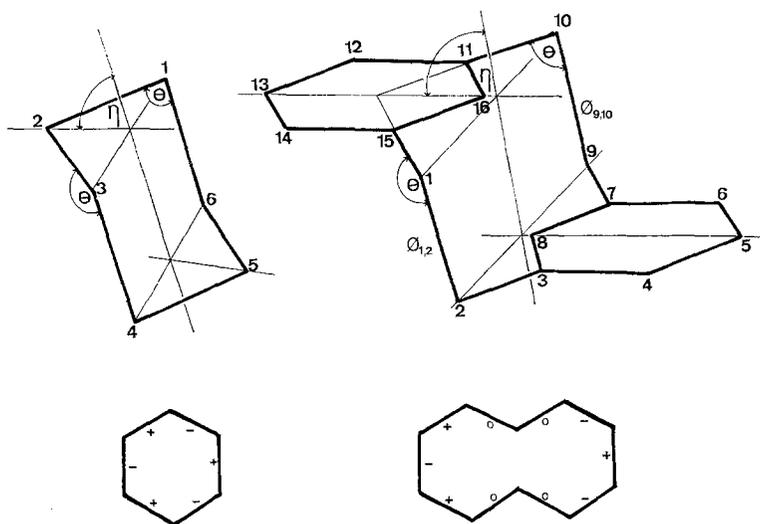
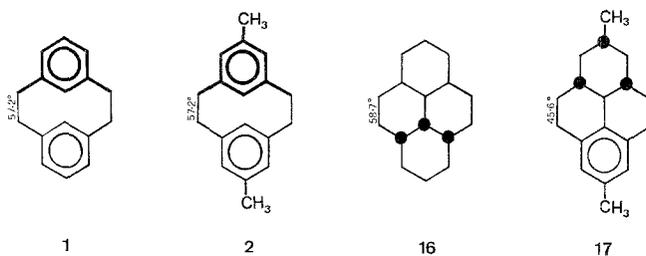


Abb. 1. [2.2]Metacyclophan als Isokonformerer der Sesselform des Cyclohexans

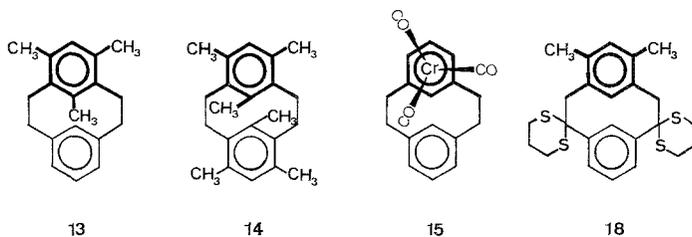
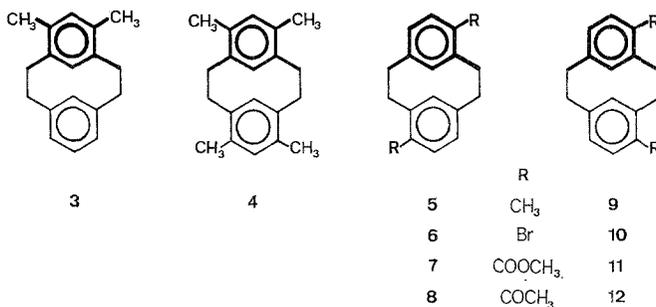
Ringsysteme — von starren Molekülteilen (Torsionswinkel $\vartheta = 0$) unterbrochen sein¹. Somit repräsentiert das Zehnringsystem des [2.2]Metacyclophans ein Isokonformerer der Sesselform des Cyclohexans (s. Abb. 1). Beide Systeme besitzen *keinen* Torsionsfreiheitsgrad, und die Torsionswinkelfolge des Cyclohexans (+ - + - + -) scheint auch im [2.2]Metacyclophan ($\odot \odot + - + \odot \odot - + -$) auf. Trotz der unterschiedlichen — für dieses Konzept freilich nicht relevanten — system-inhärenten Wechselwirkungen gelang es, die Konformation bzw. Konformationsänderungen brückensubstituierter [2.2]Metacyclophane (Variation der Bindungswinkel) aus dem geometrischen Verhalten des Cyclohexans herzuleiten¹. Diese Analogie warf nun die Frage auf, inwieweit die *R*-Wert-Methode²⁻⁶, die eine Ermittlung der Torsionswinkel von Ringsystemen aus vicinalen Proton—Spin-Kopplungskonstanten ermöglicht, auf die CH_2CH_2 -Einheiten der Brücke in **1** anwendbar ist und somit eine Bestimmung der Torsionswinkel $\vartheta_{1,2}$ und $\vartheta_{9,10}$ erlaubt. Die Klärung dieses Problems

schien um so mehr von Interesse, als sich die *R*-Wert-Methode vor allem bei sechsgliedrigen Ringsystemen²⁻¹⁰ zu einem überaus leistungsfähigen Werkzeug der Konformationsanalyse entwickelt hat. Eine kritiklose Anwendung auf das [2.2]Metacyclophan erscheint allerdings

Schema 1



Schema 2



auf Grund der nicht unerheblichen Spannungen^{11, 12} in diesem System problematisch. Das Ziel der vorliegenden Mitteilung war deshalb vorerst die Überprüfung der Relevanz der *R*-Wert-Methode bei der Ermittlung der Torsionswinkel des [2.2]Metacyclophans (1) und topologisch ähnlich gebauter Moleküle — wie sie einige Polycyclane darstellen. Im Falle der Brauchbarkeit sollte dieses Verfahren eine systematische Studie der Konformation kernsubstituierter [2.2]Metacyclophane ermöglichen.

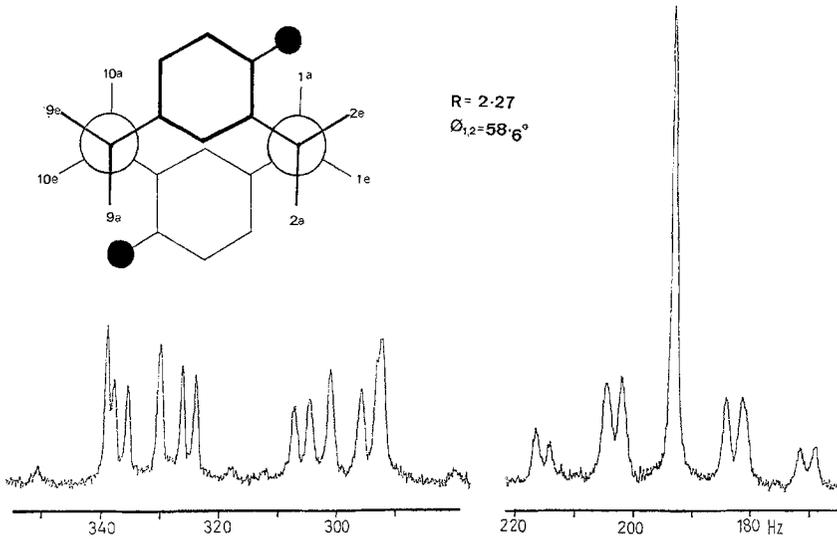


Abb. 2. NMR-Spektrum (100 MHz) der Brückenprotonen von 4,12-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (5)

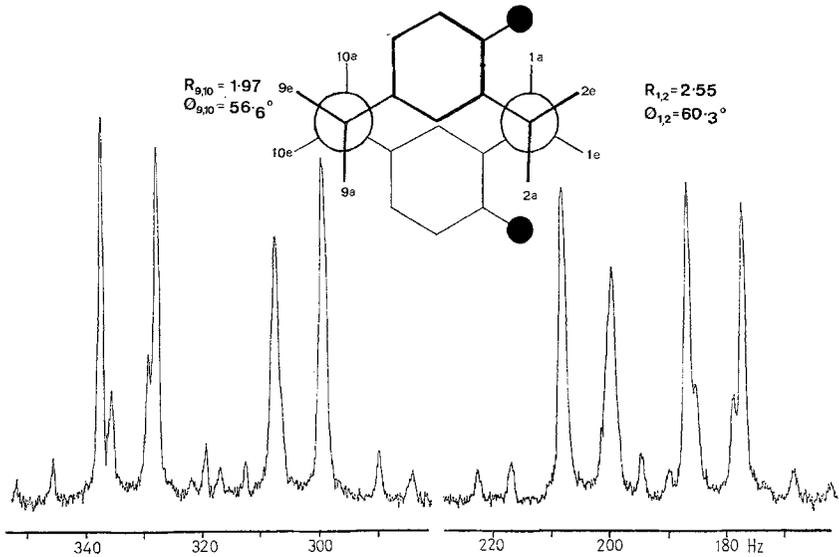


Abb. 3. NMR-Spektrum (100 MHz) der Brückenprotonen von 4,14-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (9)

Ergebnisse

Die Darstellung von **1**¹³, **2**¹⁴, **4**¹⁵, **5**—**7**¹⁶, **9**—**11**¹⁶, **14**¹⁵, **15**^{17, 18}, **16**-*d*₁₀¹⁹ und **17**-*d*₅²⁰ erfolgte nach Literaturangaben. **8** und **12** wurden aus [2.2]-Metacyclophan-4,12- bzw. 4,14-dicarbonensäure¹⁶ durch Umsetzen mit Methylolithium gewonnen. **3** erhielten wir durch Entschwefelung des Bispropylthioacetals **18**, das nach der „Dithianmethode“ durch Kuppeln von 1,3-Dichloromethyl-4,6-dimethylbenzol mit dem Dilithiumsals des Isophthalaldehydbis-[propylthioacetal] in Tetrahydrofuran (THF) dar-

Tabelle 1. *Kopplungskonstanten (Hz) der Brückenprotonen, R-Werte (R_{1,2} = R_{9,10}) und Torsionswinkel (∅_{1,2} = ∅_{9,10}) für die [2.2]Metacyclophane 1—8 und 13—15*

	<i>J_{gem}</i>		<i>J_{vic}</i>				<i>R_{1,2}</i>	<i>∅_{1,2}</i>
	<i>J_{1a-1e}</i>	<i>J_{2a-1e}</i>	<i>J_{2a-2e}</i>	<i>J_{1e-2e}</i>	<i>J_{1a-2e}</i>	<i>J_{1e-2a}</i>	<i>R_{9,10}</i>	<i>∅_{9,10}</i>
1 *	— 11,9	— 11,9	12,2	3,4	3,8	3,8	2,05	57,2°
2	— 11,3	— 11,3	12,7	3,3	3,9	3,9	2,05	57,2°
3	— 11,1	— 13,0	12,2	3,3	3,4	3,6	2,21	58,3°
4	— 12,8	— 12,8	12,1	4,1	3,2	3,2	2,53	60,2°
5	— 12,0	— 12,7	12,1	3,8	3,6	3,4	2,27	58,6°
6	— 12,5	— 12,8	11,8	3,7	3,5	3,6	2,18	58,1°
7	— 12,3	— 12,1	11,7	3,9	3,3	3,3	2,36	59,2°
8	— 12,1	— 11,9	11,9	4,2	3,3	3,2	2,48	59,9°
13	— 11,8	— 13,1	12,4	2,8	4,0	3,4	2,05	57,2°
14	— 13,7	— 13,7	12,0	3,1	4,3	4,3	1,76	54,8°
15	— 12,9	— 13,0	12,1	3,1	4,5	4,2	1,75	54,7°

* Zur ersten Analyse des NMR-Spektrums von **1** vgl. ²⁹. Mit den dort angegebenen Kopplungskonstanten erhält man nach der *R*-Wert-Methode $\varnothing_{1,2} = 56,3^\circ$.

gestellt wurde. 4,6,8-Trimethyl[2.2]metacyclophan (**13**) gewann man durch Hydrogenolyse des entsprechenden Bispropylthioacetals¹.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **1**—**14**, **16**-*d*₁₀ und **17**-*d*₅ wurden bei 100 MHz, das von **15** bei 60 MHz, in CDCl₃ (5—10proz. Lösungen) aufgenommen. Aus Symmetriegründen erhält man für die beiden CH₂CH₂-Fragmente von **1**, **2**, **4** und **14** (Punktgruppe *C*_{2h}) ein einziges *AA'**BB'*-Spinsystem. Dies gilt auch für **16**-*d*₁₀*. Für **3**, **13** und **15** (Punktgruppe *C*_s) bzw. **5**—**8** (Punktgruppe *S*₂, s. Abb. 2) hat man ein *ABCD*-Spinsystem zu erwarten. Somit gilt für **1**—**8** und **13**—**15**: $\varnothing_{1,2} = \varnothing_{9,10}$ bzw. für **16**-*d*₁₀: $\varnothing_{4,5} = \varnothing_{9,10}$. Dagegen liefern die Brückenprotonen der homo-disubstituierten [2.2]Metacyclophane **9**—**12** (Punktgruppe *C*₂) zwei verschiedene *AA'**BB'*-Spinsysteme (s. Abb. 3) und somit auch zwei Torsionswinkel ($\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{9,10}$).

* Die Verbindung ist in den Ringpositionen 3a, 5a, 8a und 10a deuteriert¹⁹ (s. Abb. 4).

Tabelle 2. Kopplungskonstanten (Hz) der Brückenprotonen, R-Werte ($R_{1,2}$, $R_{9,10}$) und Torsionswinkel ($\varnothing_{1,2}$, $\varnothing_{9,10}$) für die [2.2]-
Metacyclophane 9—12

	J_{gem}		J_{vic}		$R_{1,2}$	$\varnothing_{1,2}$	J_{gem}		J_{vic}		$R_{9,10}$	$\varnothing_{9,10}$
	J_{1a-1e}	J_{1a-2a}	J_{1e-2e}	J_{1a-2e}			J_{9a-9e}	J_{9a-10a}	J_{9e-10e}	J_{9e-10e}		
9	— 12,4	12,2	4,1	3,2	2,55	60,3°	— 12,4	12,0	3,4	3,9	1,97	56,6°
10	— 13,2	12,0	4,1	3,6	2,24	58,4°	— 12,5	12,3	3,1	4,0	1,93	56,2°
11	— 12,2	11,8	5,3	3,2	2,67	60,9°	— 13,3	11,4	3,7	3,7	2,04	57,1°
12	— 12,4	11,5	5,3	3,6	2,33	59,0°	— 12,6	11,1	4,3	4,0	1,93	56,3°

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen (ppm) der Brückenprotonen für die [2.2]Metacyclophane 1—15

	1a	2a	1e	2e	9a	10a	9e	10e
1	2,06	2,06	3,05	3,05	2,06	2,06	3,05	3,05
2	2,06	2,06	2,99	2,99	2,06	2,06	2,99	2,99
3	2,07	1,81	3,00	3,30	1,81	2,07	3,30	3,00
4	1,77	1,77	3,25	3,25	1,77	1,77	3,25	3,25
5	2,02	1,85	2,99	3,33	2,02	1,85	2,99	3,33
6	2,17	1,94	3,01	3,60	2,17	1,94	3,01	3,60
7	2,27	1,86	3,21	4,31	2,27	1,86	3,21	4,31
8	2,26	1,78	3,18	4,09	2,26	1,78	3,18	4,09
9	1,82	1,82	3,31	3,31	2,04	2,04	3,03	3,03
10	2,05	2,05	3,56	3,56	2,01	2,01	3,03	3,03
11	1,96	1,96	4,27	4,27	2,08	2,08	3,15	3,15
12	1,93	1,93	4,06	4,06	2,12	2,12	3,20	3,20
13	2,14	2,39	2,90	3,14	2,39	2,14	3,14	2,90
14	2,43	2,43	2,98	2,98	2,43	2,43	2,98	2,98
15	1,13	1,41	1,67	1,97	1,41	1,13	1,97	1,67

Tabelle 4. Kopplungskonstanten (Hz) der Protonen an C-4—C-5 (C-9—C-10). R-Werte ($R_{4,5} = R_{9,10}$) und Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5} = \varnothing_{9,10}$) für die Polycyclane 16-d₁₀ und 17-d₅

	J_{gem}		J_{vic}				$R_{4,5}$	$\varnothing_{4,5}$
	J_{4a-4e}	J_{5a-5e}	J_{4a-5a}	J_{4e-5e}	J_{4a-5e}	J_{4e-5a}	$R_{9,10}$	$\varnothing_{9,10}$
16	— 12,9	— 12,9	14,5	2,4	3,7	3,7	2,28	58,7°
17	— 12,8	— 15,0	12,7	1,8	7,1	7,0	1,03	45,6°*

* Mittelwert aus $\varnothing_{4,5}$ und $\varnothing_{9,10}$.Tabelle 5. Chemische Verschiebungen (ppm) der Protonen an C-4, C-5, C-9 und C-10 für die Polycyclane 16-d₁₀ und 17-d₅

	4a	5a	4e	5e	9a	10a	9e	10e
16	1,21	1,21	1,69	1,69	1,21	1,21	1,69	1,69
17	1,86	2,80	1,65	2,70	2,80	1,86	2,70	1,65

Im Gegensatz zu allen genannten Verbindungen ist das 2,7-Dimethyls-dekahydropyren 17-d₅* konformativ nicht homogen. Es stellt in Lösung eine Mischung zweier äquienenergetischer Konformerer dar. Das aktuelle Spektrum der C-4—C-5- und C-9—C-10-Fragmente ist die Mittelung zweier

* An den Positionen 3a und 10a deuteriert²⁰.

ABCD-Spinsysteme. Man erhält daher einen aus $\varnothing_{4,5}$ und $\varnothing_{9,10}$ gemittelten Torsionswinkel.

Die ungefähren Parameter (δ, J) wurden den aktuellen Spektren entnommen, und diese mit Hilfe eines Computerprogramms (LAOCOON III)²¹ simuliert. Die ermittelten Kopplungskonstanten finden sich in den Tab. 1, 2 und 4, die chemischen Verschiebungen in den Tab. 3 und 5. Für den Torsionswinkel ($\varnothing_{i,j}$) in Abhängigkeit vom „*R*-Wert“ gilt³⁻⁵:

$$\cos^2 \varnothing_{i,j} = \frac{3}{2 + 4 R_{i,j}} \quad (1)$$

$R_{i,j}$ ist der Quotient aus den vicinalen Proton-Spinkopplungskonstanten J^{trans} und J^{cis} :

$$R_{i,j} = \frac{J_{aa} + J_{ee}}{J_{ae} + J_{ea}} \quad (2)$$

Die berechneten *R*-Werte und Torsionswinkel sind in den Tab. 1, 2 und 4 zusammengestellt.

Diskussion

Die Anwendbarkeit des *R*-Wert-Kriteriums ist neben praktischen Erfordernissen — das sind: gut analysierbare NMR-Spektren von $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ - oder $\text{CH}_2\text{—CHX}$ -Fragmenten — an die Erfüllung zusätzlicher Bedingungen geknüpft^{3-5, 22}: Diese folgen aus der Ableitung der Formeln (1) und (2). Wie sich am Versagen der Methode bei Ringen mit großen *Bayer*- und/oder *Pitzer*-Spannungen gezeigt hat²², ist die offenbar wesentlichste Voraussetzung die pseudotrigonale Projektionssymmetrie der betrachteten CH_2CH_2 -Einheit. Inwieweit sich ein geringfügiges Abweichen vom Projektionswinkel 120° auswirkt, ist nicht bekannt. Beim [2.2]Metacyclophan (1) scheint die Annahme der pseudotrigonalen Symmetrie der Brückenteile auf Grund der Spannungen des Gesamtsystems^{11, 12} und dem erheblichen Abweichen von der Idealgeometrie²³ wenig wahrscheinlich. Es überrascht daher, daß die nach der *R*-Wert-Methode ermittelten Torsionswinkel ($\varnothing_{1,2} = \varnothing_{9,10} = 57,2^\circ$) ausgezeichnet mit jenen aus der Röntgenographie²³ sowie eines empirischen Force-field-Verfahrens (57°)¹¹ übereinstimmen. Auch bei topologisch ähnlichen Molekülen liefert die Methode sehr gute Ergebnisse. So erhält man für das Hexadecahydropyren **16-d**₁₀: $\varnothing_{4,5} = \varnothing_{9,10} = 58,7^\circ$ (s. Abb. 4 und Tab. 4). Die gemittelten Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5}, \varnothing_{9,10}$) des *s*-Decahydropyrens **17-d**₅ (s. Tab. 5) betragen $45,6^\circ$. Die Torsionswinkel $\varnothing_{3,4}$ und $\varnothing_{5,6} = 44^\circ$ der bevorzugten Konformation des Cyclohexens²⁴ sind damit durchaus vergleichbar.

Die angeführten Ergebnisse liefern die Berechtigung zu der Annahme, daß das *R*-Wert-Kriterium bezüglich der Konformationsänderungen kernsubstituierter [2.2]Metacyclophane relevante Aussagen zuläßt.

Konformationsänderungen kernsubstituierter [2.2]Metacyclophane gegenüber dem Stammkörper **1** kommen hauptsächlich durch zwei Mechanismen zustande: Der eine folgt aus den durch Einführung eines

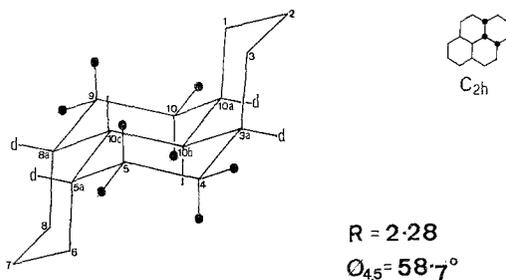


Abb. 4. Topologie und Bezifferung von 1,2,3,3*ar*H, 4,5,5*at*H, 6,7,8,8*at*H, 9,10,10*ac*H, 10*b c*H, 10*e t*H) Hexadecaheptyren **16**

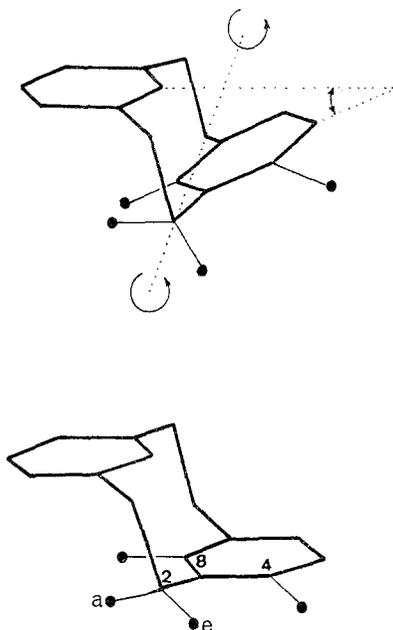


Abb. 5. Konformationsänderungen im [2.2]Metacyclophan durch Substituenten in *o*-Stellung zur Brücke

Substituenten hervorgerufenen Non-bonded interactions, ist also sterischer Natur: Abb. 5 zeigt eine perspektivische Darstellung von **1**. Ersatz des Protons an C-4 und/oder C-6 sollte auf Grund der nahezu syn-periplanaren Anordnung des Substituenten mit den Brückenprotonen *2 e* und

9 e zu erheblichen Wechselwirkungen führen. Eine partielle Relaxation dieser Spannungen wird durch eine Vergrößerung von $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{9,10}$ erreicht; dieser Vorgang ist mit einer Änderung des Winkels η verbunden (s. Abb. 1 und 5). Ein weiterer Einfluß auf die Konformation durch einen Substituenten sollte in einer Modifikation der π -Abstoßungsenergie liegen. Diese macht fast 50% der Gesamtspannungsenergie (14 kcal) von **1** aus¹¹ und bestimmt wesentlich die nicht-ideale Geometrie des Systems. Bei gleichmäßiger Verkleinerung bzw. Vergrößerung der Elektronendichte eines Ringes durch den Substituenten sollte daraus eine Verringerung bzw. Erhöhung der Winkel $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{9,10}$ resultieren. Bei ungleichmäßiger π -Ladungsverteilung an C-3, C-7 und C-8 ist die Richtung der Konformationsänderung nicht unmittelbar vorherzusagen.

Die π -Elektronendichte eines aromatischen Ringes hängt von der Art seiner Liganden ab. Andererseits muß in Derivaten mit Substituenten in o-Stellung zur Brücke, der sterische Effekt jedenfalls zum Tragen kommen. Es war deshalb wünschenswert, durch Wahl geeigneter Substituenten bzw. Substitutionsstellen beide Effekte — die einander unter Umständen kompensieren — gesondert zu studieren.

Die gleichen Torsionswinkel bei **1** und dem 5,13-Dimethylderivat **2** ($\varnothing_{1,2} = \varnothing_{9,10} = 57,2^\circ$) beweisen, daß die durch Methylgruppen bewirkte Änderung der Elektronendichte zu keiner merklichen Konformationsänderung Anlaß gibt. Im Falle von **2** darf wohl auf Grund der Stellung der Alkylgruppen ein sterischer Effekt vernachlässigt werden. Daher können die in den Alkyl-[2.2]metacyclophanen **3—5** und **9** (Alkyl in o-Stellung zur Brücke) beobachteten Abweichungen der Torsionswinkel von **1** ($57,2^\circ$) nun ausschließlich sterischen Faktoren zugeschrieben werden.

Ersatz von zwei Wasserstoffatomen in den Positionen 4 und 6 durch Methylgruppen (**3**) sollte zu einer Vergrößerung von $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{9,10}$ führen; sie sollten sich von jenen des 4,12-Dimethylderivats **5** nicht wesentlich unterscheiden, während man bei **4** eine verstärkte Abweichung zu erwarten hat. Diese Prognosen werden durch die experimentellen Torsionswinkel bestätigt (**1**: $57,2^\circ$, **3**: $58,3^\circ$, **5**: $58,6^\circ$, **4**: $60,2^\circ$, s. Abb. 6 und die Tab. 1 und 2). Waren in den Derivaten **1—5** die Torsionswinkel $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{9,10}$ identisch, so gilt dies für **9** nicht mehr. Aus den beiden nichtäquivalenten $AA'BB'$ -Spinsystemen der Brücken in **9** erhält man zwei Parametersätze vicinaler Kopplungskonstanten. Auf Grund rein geometrischer Überlegungen ist $\varnothing_{1,2}$ größer als $57,2^\circ$, $\varnothing_{9,10}$ etwas kleiner zu erwarten (s. Abb. 7).

Ähnlich wie die Methylgruppe vermögen auch Substituenten wie Br bzw. COOCH_3 die π -Elektronendichten nicht so stark zu verändern, daß eine dadurch bedingte Konformationsänderung deutlich erkennbar

wäre. Die Torsionswinkel von **6** ($58,1^\circ$) und **7** ($59,2^\circ$) sind denen von **5** ($58,6^\circ$) sehr ähnlich (s. Abb. 6).

Auch bei **10** und **11** beobachtet man den bei **9** gefundenen Gang der Torsionswinkel: $\varnothing_{1,2} > 57,2^\circ$, $\varnothing_{9,10} < 57,2^\circ$ (s. Abb. 7). Darüber hinaus erweist sich $\varnothing_{1,2}$ von **9**, **10** bzw. **11** größer als die Torsionswinkel der entsprechend substituierten Derivate **5**, **6** bzw. **7**, was auf Grund des

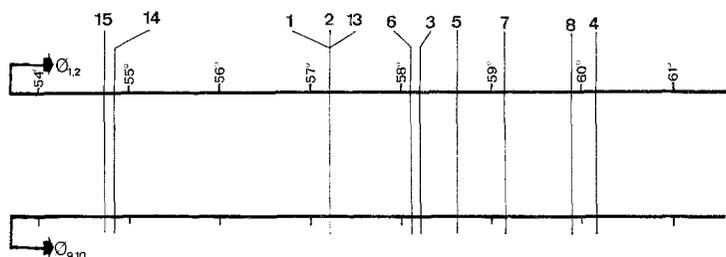


Abb. 6. Torsionswinkel ($\varnothing_{1,2}$, $\varnothing_{9,10}$) der [2.2]Metacyclophane **1—8** und **13—15**

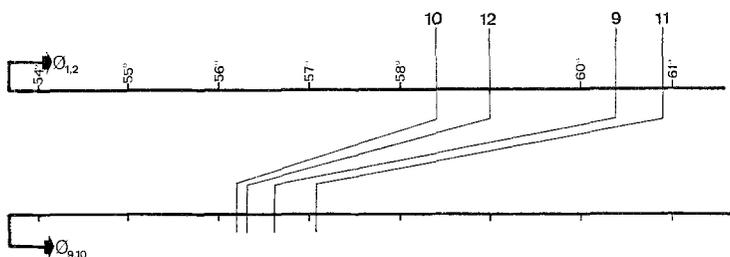


Abb. 7. Torsionswinkel ($\varnothing_{1,2}$, $\varnothing_{9,10}$) der [2.2]Metacyclophane **9—12**

sterischen Effektes verständlich ist. Die Acetylgruppe in **8** und **12** hingegen scheint die π -Elektronendichteverteilung deutlich zu ändern. Der Torsionswinkel $\varnothing_{1,2}$ von **8** ($59,9^\circ$) ist *größer* als der von **12** ($59,0^\circ$). Wegen der unsymmetrischen π -Elektronendichteveränderung und wegen der Überlagerung des sterischen Effektes sind die Verhältnisse wenig übersichtlich. Eine drastische Verringerung der π -Elektronendichte eines Ringes hat man im Metallocen **15** ($\varnothing = 54,7^\circ$, s. Abb. 6) zu erwarten. Der Elektronenabzug durch das stark elektropositive Chrom bewirkt eine Verkleinerung der *van-der-Waals*-Sphäre eines aromatischen Ringes und führt daher zu einer Verringerung der Spannungen. Die Verkleinerung des Torsionswinkels gegenüber **1** ($57,2^\circ$) um $2,5^\circ$ entspricht qualitativ den Erwartungen.

Wegen der Substitution an den intraanularen Positionen 8 (bei 13)

sowie 8 und 16 (bei **14**) wäre für *beide* Derivate infolge des Raumbedarfs der Methylgruppen im Ringinneren eine beträchtliche Konformationsänderung zu erwarten. Eine solche ist jedoch für **13** ($\varnothing_{1,2} = 57,2^\circ$), wie der Vergleich mit **1** ($\varnothing_{1,2} = 57,2^\circ$) zeigt, mit Hilfe der *R*-Wert-Methode nicht feststellbar. Dagegen ergibt sich aus den Torsionswinkeln von **14** ($\varnothing_{1,2} = 54,8^\circ$) eine deutliche Änderung der Geometrie gegenüber **1**. Dieser Umstand ist mit den röntgenographischen Daten des 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophans* konsistent; Der C-8—C-16-Abstand (2,819 Å)²⁵ unterscheidet sich von dem in **1** (2,689 Å)²³ um 0,13 Å.

Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* danken wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen. Die sorgfältige Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *W. Silhan*. Weiters haben wir Herrn *H. Bieler* und Dr. *A. Nikiforov* für die Elementaranalysen und Massenspektren, sowie dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung im Rahmen des Projekts 1635 zu danken. Die Benützung der Rechenanlage (CDC Cyber 73) wurde durch das Interfakultäre Rechenzentrum der Universität Wien ermöglicht.

Experimenteller Teil

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen verwendeten wir folgende Geräte: *Kofler*-Heiztischmikroskop (Schmp.), Perkin-Elmer 237 (IR), Varian A-60 A bzw. XL-100 (¹H-NMR), Varian-MAT CH-7 (MS). Alle Reaktionen wurden unter Argon ausgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurde Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), für die Säulenchromatographie Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II—III, Merck) verwendet. Die verwendete Petrolätherfraktion (PÄ) hatte einen Siedebereich von 60—70°. Für die Gaschromatographie (GC) kam das Gerät Varian 1400 mit FID zum Einsatz. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgten in CDCl₃ (5—10proz. Lösungen).

4,6-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (**3**)

Die Entschwefelung von **18** zu **3** wurde mit *Raney*-Ni (Akt.-Stufe T-1)²⁶ in siedendem *THF* vorgenommen. Aus 4,23 g **18** erhielt man nach üblicher Aufarbeitung²⁷ 2 g (89% d. Th.) **3**, Schmp. 69° (aus Methanol). C₁₈H₂₀ (236,18).

MS (*m/e*): 236 (55, Molekülion), 235 (12), 222 (19), 221 (100), 220 (25), 219 (39), 218 (8), 208 (35), 207 (12), 206 (32), 205 (21), 204 (11), 203 (13), 202 (12), 194 (8), 193 (41), 192 (11), 191 (13), 189 (9), 179 (10), 178 (14), 165 (12), 139 (8).

NMR: $\delta = 7,1$ (*m*, 4 H, Protonen an C-5, C-12, C-13 und C-14), 4,27 (*t*, *J* = 2 Hz, 1 H, Proton an C-16), 4,20 (*s*, 1 H, Proton an C-8), 2,30 (*s*, 6 H, —CH₃), Brückenprotonen s. Tab. 1 und 3.

* Bei ²⁵ als 4,12-Dimethyl[2.2]metacyclophan bezeichnet.

4,12-Diacetyl-[2.2]metacyclophan (8)

Zu einer Suspension von 80 mg (0,28 mMol) [2.2]Metacyclophan-4,12-dicarbonsäure¹⁶ in 8 ml absol. Äther wurden langsam 1,2 mMol Methyl-lithium (0,2*N*-Lösung in Äther) bei Raumtemp. zugegeben und sodann 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man setzte einige Tropfen wäßr. NH₄Cl-Lösung zu und dekantierte die überstehende Lösung ab. Waschen mit H₂O, Trocknen über MgSO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. ergab nach *DC* (Benzol) 36 mg (44% d. Th.) **8**, Schmp. 174° (aus Benzol—*PÄ*).

IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹ (ν-CO).

C₂₀H₂₀O₂ (292,36).

MS (*m/e*): 292 (25, Molekülion), 277 (7), 249 (6), 232 (6), 206 (11), 204 (6), 203 (7), 191 (4), 190 (5), 189 (6), 167 (32), 150 (12), 149 (100), 147 (9), 146 (27), 145 (70), 137 (6), 133 (4), 132 (5), 131 (7), 129 (6), 128 (6), 119 (7), 118 (26), 117 (6), 116 (25), 114 (11), 107 (11), 106 (16), 105 (10), 98 (6), 96 (10), 95 (11), 94 (9), 92 (22), 90 (6).

NMR: δ = 7,66, 7,10 und 4,31 (*ABX*-System, *J*_{AB} = 8 Hz, *J*_{AX} ~ 0 Hz, *J*_{BX} = 2 Hz, 6 H, Protonen an C-5 und C-13, C-6 und C-14 bzw. an C-8 und C-16), 2,60 (*s*, 6 H, CH₃CO); Brückenprotonen s. Tab. 1 und 3.

4,14-Diacetyl-[2.2]metacyclophan (12)

Darstellung analog **8**. Aus 120 mg (0,4 mMol) [2.2]Metacyclophan-4,14-dicarbonsäure erhielt man nach *DC* (Benzol—Äthanol 100:1) 55 mg (52% d. Th.) **12**, Schmp. 160° (aus Benzol—*PÄ*).

IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹ (ν-CO).

C₂₀H₂₀O₂ (292,36).

MS (*m/e*): 292 (50, Molekülion), 277 (2), 262 (2), 250 (4), 249 (6), 224 (4), 208 (5), 207 (5), 206 (17), 204 (6), 203 (7), 192 (4), 191 (5), 190 (6), 188 (2), 187 (9), 170 (12), 169 (8), 168 (7), 150 (6), 149 (41), 148 (6), 147 (14), 146 (80), 145 (100), 141 (12), 133 (7), 131 (13), 129 (9), 128 (13), 118 (13), 117 (11), 116 (29), 115 (8), 114 (27), 109 (5), 108 (6), 107 (7), 105 (6), 104 (7), 103 (17), 102 (13), 101 (11), 100 (6), 96 (6), 94 (12), 93 (34), 92 (9), 91 (6), 90 (26).

NMR: δ = 7,82, 7,22 und 4,38 (*ABX*-System, *J*_{AB} = 8 Hz, *J*_{BX} = 2 Hz, *J*_{AX} ~ 0 Hz, 6 H, Protonen an C-5 und C-13, C-6 und C-12 bzw. C-8 und C-16), 2,66 (*s*, 6 H, CH₃CO); Brückenprotonen s. Tab. 2 und 3.

4,6,8-Trimethyl-[2.2]metacyclophan (13)

Die Darstellung von **13** erfolgte durch Hydrogenolyse von 1,10-Di-oxo-4,6,8-trimethyl-[2.2]metacyclophan-bis(propylthioacetal)¹ (1 g) mit *Raney*-Ni. Nach präpar. Schichtchromatographie (*PÄ*) erhielt man 300 mg (56% d. Th.) **13**, Schmp. 84—85° (aus Methanol).

C₁₉H₂₂ (250,37).

MS (*m/e*): 250 (41, Molekülion), 236 (22), 235 (100), 233 (8), 221 (12), 220 (51), 219 (10), 206 (10), 205 (18), 203 (12), 202 (12), 191 (8), 189 (10), 179 (8), 178 (8), 165 (10), 146 (12), 145 (12), 131 (20), 130 (10), 129 (16), 128 (16), 117 (10), 116 (14), 115 (27).

NMR: δ = 6,9 (*m*, 3 H, H an C-12, C-13, C-14), 6,70 („*s*“, 1 H, H an C-5), 3,74 („*s*“, 1 H, H an C-16), 2,27 (*s*, 6 H, Methylgruppen an C-4 und C-5), 0,35 (*s*, 3 H, Methylgruppe an C-8); Brückenprotonen s. Tab. 1 und 3.

4,6-Dimethyl-1,10-diozo[2.2]metacyclophan-bis(propylenthioacetal) (18)

Eine Suspension von 7 g (22,3 mMol) Isophthalaldehyd-bis(propylenthioacetal)²⁸ in 100 ml *THF* wurde bei -35° mit 44,5 mMol *n*-Butyllithium (2*N*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt und 3 Stdn. gerührt. Sodann tropfte man eine Lösung von 4,55 g (22,4 mMol) 1,3-Dichloromethyl-4,6-dimethylbenzol in 80 ml *THF* zu, verdampfte das Lösungsmittel im Vak. und extrahierte den Rückstand mit heißem Benzol. Trocknen der Extrakte mit CaCl_2 ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Benzol 4,23 g (43% d. Th.) **18**, Schmp. 289—293°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{S}_4$ (444,48). Ber. S 28,85. Gef. S 29,0.

MS (*m/e*): 444 (34, Molekülion), 314 (14), 313 (24), 312 (33), 311 (100), 280 (8), 263 (5), 240 (5), 239 (14), 232 (11), 204 (5), 196 (5).

NMR: $\delta = 8,14, 7,57$ und $7,07$ (A_2BX -System, $J_{AB} = 8$ Hz, $J_{AX} = 2$ Hz, $J_{BX} \sim 0$ Hz, 4 H, Protonen an C-12 und C-14, C-13 bzw. C-16), $6,92$ („*s*“, H an C-5), $3,72$ („*s*“, H an C-8), $3,61, 2,25$ (AB -System, $J_{AB} = 13$ Hz, 4 H, H_a bzw. H_b an C-2 und C-9), $2,48$ (*s*, 6 H, CH_3), $1,7-3,5$ (*m*, 12 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

Literatur

- ¹ H. Lehner, *Mh. Chem.* **105**, 895 (1974).
- ² J. B. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1836 (1967).
- ³ H. R. Buys, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **89**, 1244 (1970).
- ⁴ H. R. Buys, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **89**, 1253 (1970).
- ⁵ J. B. Lambert, *Acc. Chem. Res.* **4**, 87 (1971).
- ⁶ J. Gelan, G. Swaelens und M. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **79**, 321 (1970).
- ⁷ N. de Wolf und H. R. Buys, *Tetrahedron Letters* **1970**, 551.
- ⁸ F. J. Koer, T. M. W. Van Ansbeck und C. Altona, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **92**, 1003 (1973).
- ⁹ H. R. Buys und E. L. Eliel, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2779.
- ¹⁰ E. Langer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **107**, 1 (1976).
- ¹¹ R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).
- ¹² Chyi-Feng Shieh, D. McNally und R. H. Boyd, *Tetrahedron* **25**, 3653 (1969).
- ¹³ W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Norman, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114.
- ¹⁴ S. Akabori, T. Sato und K. Hata, *J. Org. Chem.* **33**, 3277 (1968).
- ¹⁵ T. Sato, S. Akabori, S. Muto und K. Hata, *Tetrahedron* **24**, 5557 (1968).
- ¹⁶ C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **106**, 763 (1975).
- ¹⁷ E. Langer und H. Lehner, *Tetrahedron* **29**, 375 (1973).
- ¹⁸ C. Glotzmann, E. Langer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **105**, 354 (1974).
- ¹⁹ E. Langer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **104**, 1154 (1973).
- ²⁰ E. Langer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **104**, 1484 (1973).
- ²¹ A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, in: *Computer Programs for Chemistry* (D. F. Detar, Hrsg.), Bd. 1. Benjamin. 1968.
- ²² J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf und E. St. Magyar, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6112 (1974).
- ²³ C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.
- ²⁴ R. Bucourt, in: *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 8, S. 159. Wiley. 1974.

- ²⁵ *A. W. Hanson*, *Acta Cryst.* **15**, 956 (1962).
²⁶ *X. A. Dominguez, I. C. Lopez* und *R. Franco*, *J. Org. Chem.* **26**, 1625 (1961).
²⁷ *H. Keller* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **106**, 1117 (1975).
²⁸ *B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
²⁹ *S. Gutowsky* und *C. Juan*, *J. Chem. Phys.* **37**, 120 (1962).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner

Lehrkanzel für Organische Chemie

Universität Wien

Währinger Straße 38

A-1090 Wien

Österreich