

Wannen- und Sesselformen des Benzolringes

Gezielte Konformationsänderungen
an cyclischen Systemen, 6. Mitt.¹

Von

Harald Lehner*

Organisch-chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1976)

Boat and Chair Forms of the Benzene Ring

A comparison of structural data of bent aromatic molecules demonstrates the existence of two discernible boat forms of the benzene ring, which can be described formally in terms of 1-4 or 2-6/3-5 foldings, resp.

While in 3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^o-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphane** (triple layered [2.2]metacyclophane) (7) the peripheral benzene rings adopt a boat conformation, the shape of the central ring is chairlike. This was concluded by NMR-spectroscopical methods from the constancy of the torsional angles of the bridges compared with the isomer 6 together with structural considerations. Therefore the isomer ratio 6 : 7 should reflect to a significant extent the relative stabilities of boat and chair shaped benzene rings. By means of these conclusions a stability sequence for the isomers of multi layered [2.2]metacyclophanes can be deduced. In connection with this study a synthesis of triple layered [2.2]metacyclophanes is offered, which opens the door to substituted derivatives.

Einleitung

Nichtplanare Benzolringe sind in vielen organischen Molekülen inkorporiert; dieser Umstand scheint nicht zuletzt für das große Interesse und die vielseitigen Studien an Cyclophanen, Helicenen und Anulenen verantwortlich zu sein²⁻⁷. Trotz oft erheblicher Spannungen⁴, die

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Zur Nomenklatur vgl. Anhang (S. 574).

aus dem Bestreben des Benzolringes (bzw. seiner exocyclischen Bindungen) resultieren, die bevorzugte planare Lage einzunehmen, zeigen sich an diesen Verbindungen kaum deutliche Unterschiede zu den (starrten!) planaren Aromaten inhärenten Eigenschaften, wie z. B. dem Ausmaß der Diatropie im $^1\text{H-NMR}$, dem Phänotyp der UV-Spektren — soferne $\pi-\pi$ Wechselwirkungen⁸ zwischen zwei im Molekül vorhandenen aromatischen Chromophoren ausgeschlossen werden können — oder der Fähigkeit, elektrophile Substitutionsreaktionen ein-

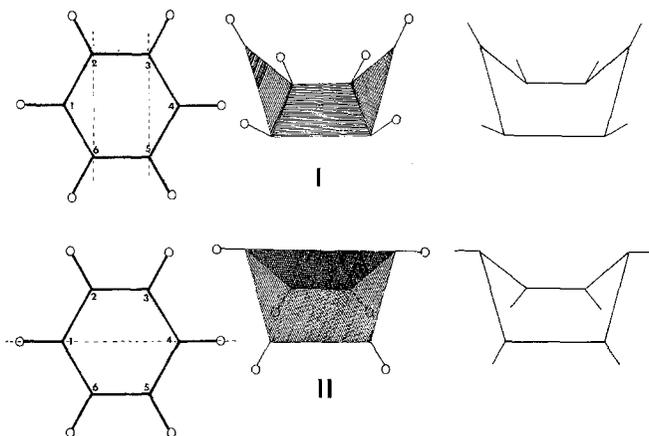


Abb. 1. Wannenförmigkeiten des Benzols, erhalten durch Faltung entlang der Positionen 3—5 und 2—6 (I) bzw. entlang 1—4 (II)

zugehen. Dies läßt den Schluß zu, daß die planare Geometrie eher ein Energieminimum als eine *conditio sine qua non* für den aromatischen Charakter darstellt.

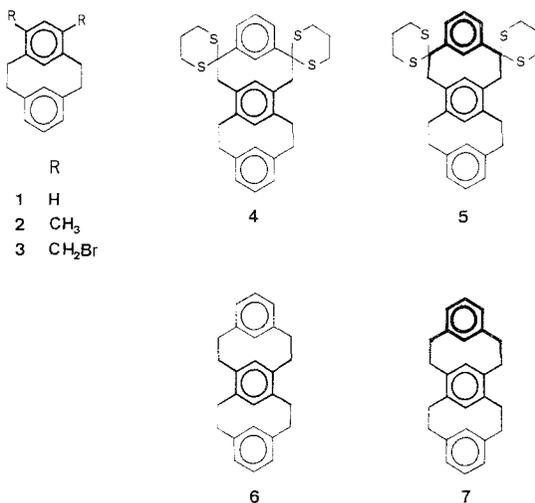
Von den unendlich vielen Deformationen, denen der Benzolring theoretisch unterliegen kann, ist die *Wannen*-Form nach Ausweis der Literatur am häufigsten vertreten. Hinsichtlich ihrer Gemeinsamkeiten in verschiedenen Molekülen, insbesondere der Beziehung zwischen den Verzerrungen des Ringes selbst und jenen seiner exocyclischen Bindungen, erschien eine Konformationsstudie angebracht.

Die Problematik des Begriffes *Konformation*, welcher ursprünglich der Beschreibung der „räumlichen Lagen von Atomen oder Atomgruppen in Molekülen bekannter Konstitution und Konfiguration mit Berücksichtigung der Drehung um Einfachbindungen“ vorbehalten war, ist in diesem Zusammenhang evident. Als Präzedenzfall kann die *Konformationsanalyse* von Amiden gelten, wo dieser Begriff ungeachtet der partiellen Doppelbindungsnatur der C—N-Bindung Eingang gefunden hat.

Daraus ergibt sich ferner die Frage nach der Existenz bzw. relativen Stabilität andersartig verzerrter Benzolringe, im besonderen nach einer *Sesselform*.

Richtungsweisende Ausgangspunkte dafür sollten sich aus der topologischen Eigenart des [2.2]Metacyclophanes (**1**) sowie aus den Stabilitätsunterschieden isomerer Tribenza-spirothane ergeben.

Schema 1



Synthese von 3-[1,3],6-[1,3,4,6],9-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphanen.*

Die Synthese der benötigten Tribenza-spirothane **4**—**7** erfolgte mit Hilfe der Dithianmethode^{9, 10}. Kupplung des Dilithiumsalzes von Isophthalaldehyd-bis[propylthioacetal] mit 4,6-Di(bromomethyl)-[2.2]metacyclophan (**3**) — erhalten durch Bromierung von **2**¹ mit *NBS* — bei -50° ergab **4** und **5**, die sich mittels *DC* glatt trennen ließen. Das Isomenverhältnis betrug 1:4 und wurde mittels *LC* bestimmt. Die Entschwefelung von **4** bzw. **5** zu **6** bzw. **7** wurde mit *Raney-Nickel* in *THF* vorgenommen. Diese Reaktion muß im Falle von **5** — wegen der besonders rasch verlaufenden thermischen Isomerisierung des entstehenden **7** — bei Raumtemperatur geführt werden. Auf diese Weise erhielt man praktisch isomenfreies **7**.

Eine andere Synthesemethode für **6** und **7** ohne Angabe experimenteller Details findet sich bei¹¹.

* Zur Nomenklatur vgl. Anhang (S. 574).

Die Konfigurationszuordnung der Isomeren **4** und **5** ergab sich einerseits aus der typischen Lage der Resonanzabsorptionen der intramolekularen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ (s. exper. Teil) und andererseits durch Korrelation mit den Kohlenwasserstoffen **6** und **7**.

Wegen der möglichen Derivatisierung der Thioketale **4** und **5** gestattet diese Methode die Synthese weiterer brückensubstituierter Derivate.

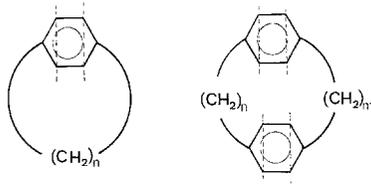


Abb. 2. $[n]$ - und $[n.m]$ Paracyclophane als Beispiele für I. Die Faltungsachsen sind strichliert eingezeichnet

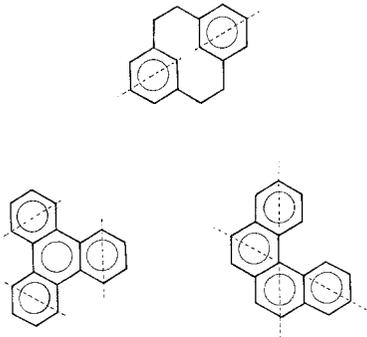


Abb. 3. $[2.2]$ Metacyclophan, Benzo $[c]$ phenanthren und Triphenylen als Beispiele für II. Die Faltungsachsen sind strichliert eingezeichnet

Bei Verwendung substituierter Isophthalaldehyd-bis[propylenthoacetale] sollte sich darüber hinaus die für künftige Studien wesentliche Möglichkeit bieten, zu chiralen kernsubstituierten Derivaten von **6** und **7** zu gelangen.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Ableitung einer Beziehung zwischen den Angriffspunkten deformierender Kräfte und der dadurch bedingten nicht-ebenen Geometrie des Benzolringes bzw. seiner exocyclischen Bindungen eignen sich vor allem solche Moleküle, die möglichst wenig Substitutionsstellen aufweisen. Damit ist die Freiheit anderer Ringpositionen und Bindungen, sich aus der Molekülebene zu drehen — dieser Effekt soll ja studiert werden — gegeben und ein Minimum einander überlagernder Einflüsse gewährleistet.

Aus den vorliegenden Strukturdaten lassen sich zwei, durch Art und Grad der Verzerrung der Ringpositionen bzw. der exocyclischen Bindungen prinzipiell verschiedene *Wannen*-Formen gleicher Symmetrie (C_{2v}) ableiten. Formal können sie durch Faltung des planaren Benzolringes entlang bestimmter Achsen (die jeweils zwei Ringpositionen durchsetzen) beschrieben werden (s. Abb. 1).

Wanne **I** ergibt sich durch zweimalige Faltung entlang der Ringpositionen 3—5 und 2—6 und findet sich in $[n]$ - und $[n.m]$ Paracyclophanen^{2, 4, 12–16} mit genügend kurzen Brücken (s. Abb. 2). Durch eine 1—4-Faltung hingegen erhält man Wanne **II**, wie sie in [2.2]Metacyclophanen^{17–19} und mit geringfügigen Abweichungen in deren intraanular substituierten Derivaten²⁰, in [2.2]Metaparacyclophanen²¹, im Benzo[*c*]phenanthren^{2, 22}, in Triphenylenen², Helicenen⁷ sowie vielen kondensierten Aromaten² vorkommt (s. Abb. 3).

Die charakteristischen Unterschiede zwischen **I** und **II** manifestieren sich letztlich in der Lage der exocyclischen Positionen (s. Abb. 1)*!

Die theoretisch zu fordernden Differenzen der Ringbindungswinkel in den σ -Skeletten von **I** und **II** werden in praxi nicht beobachtet. Der Grund dafür ist wohl in der durch Verbiegung verursachten Umhybridisierung und der dadurch verursachten Änderung der Bindungswinkel zu suchen.

Bei **I** liegen die exocyclischen Bindungen in den von den entsprechenden Ringpositionen 2, 1 und 6 bzw. 3, 4 und 5 gebildeten Ebenen, bei **II** außerhalb: die von 2 und 3 bzw. 5 und 6 ausgehenden Bindungen befinden sich in den durch die Positionen 1, 2, 3, 4 bzw. 4, 5, 6, 1 definierten Ebenen, die Bindungen an 1 und 4 liegen in der Schnittgeraden (Faltungsachse!) dieser beiden Ebenen.

Das Vorliegen von **I** in $[n]$ - und $[n.m]$ Paracyclophanen ist auf Grund der in den para-Positionen angreifenden Verzerrungskräfte unmittelbar einsichtig. Eine gleichermaßen evidente Ursache für das Auftreten von **II** läßt sich in vielen Fällen nicht angeben. So ist die Zugehörigkeit der Benzolringe von **1** zu Konformation **II** (Faltung entlang C-5—C-8 bzw. C-13—C-16) deshalb bemerkenswert, weil andere Konformationen der Benzolringe durchaus denkbar wären: etwa die Sessel- oder Halbsesselkonformation, die sich nur durch die Lagen der Positionen 5 und 13 unterscheiden würden (s. Abb. 4).

Die nichtbindende Distanz zwischen den Positionen 8 und 16 in einem unverzerrten Molekül von **1** ist 0,16 nm; im Realfall beträgt dieser kritische Abstand $\approx 0,27$ nm¹⁷. Diese Vergrößerung um mehr als 0,1 nm wird dadurch verursacht, daß die Positionen 2 und 9 bzw. 1 und 10 *unter*, die

* In der Literatur wurden Wannen-Konformere des Benzols bisher unterschiedslos durch 1—4-Faltung beschrieben^{2, 5}.

Positionen 8 und 16 dagegen *über* die Ebenen 3—4—6—7 bzw. 11—12—14—15 zu liegen kommen ($\alpha = 12^\circ$, s. Abb. 4). Dies allein ergäbe die Halbsesselkonformation der Benzolringe von **1**. Überraschenderweise erleiden jedoch auch die Positionen 5 bzw. 13 eine mit 8 und 16 synchrone, freilich weniger ausgeprägte Verdrehung aus der ursprünglichen Ebene ($\beta = 4^\circ$). Somit repräsentieren die beiden Ringe Konformation **II**, die formal durch Faltung längs der 5—8- (bzw. 13—16-)Achse entsteht.

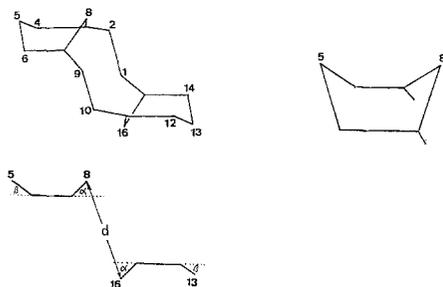


Abb. 4. Topologie von **1**. Die Verzerrungen sind nicht maßstäblich gezeichnet

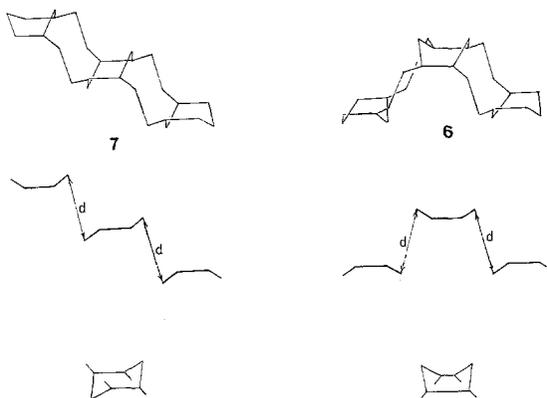


Abb. 5. Topologie von **6** und **7**. Der mittlere Benzolring nimmt bei **6** die Wannen-, bei **7** die Sesselkonformation ein. Die Verzerrungen sind stark übertrieben dargestellt

Die durch Lageveränderung ausgelöste Erhöhung nichtbindender Distanzen sollte auf Grund der großen Entfernung zu anderen Atomen des Moleküls irrelevant und daher auch für das Zustandekommen von Konformation **II** der Benzolringe in **1** nicht maßgeblich sein.

Hier erhebt sich die Frage nach dem Ausmaß des Widerstands, der einer Änderung dieser speziellen Geometrie der Benzolringe [d. h. einer Lageveränderung der Position 13 (bzw. 5)] — z. B. **II** \rightarrow *Halbsessel* oder **II** \rightarrow *Sessel* — entgegengesetzt wird. Diese Frage läßt sich mit Hilfe der Tribenza[5.5]spiroundecaphane **6** bzw. **7** klären, da in diesen

Molekülen der zentrale Benzolring gleichermaßen zwei Metacyclophan-Einheiten angehört. Die relative Lage der Position 6⁵ (entspricht 13 bei 1) ist damit nicht mehr „frei verfügbar“, weil diese nun gleichfalls zu einer intraanularen Stellung geworden ist und damit ihrerseits den kritischen Abstand d zum anderen Benzolring einzuhalten hat. Diese

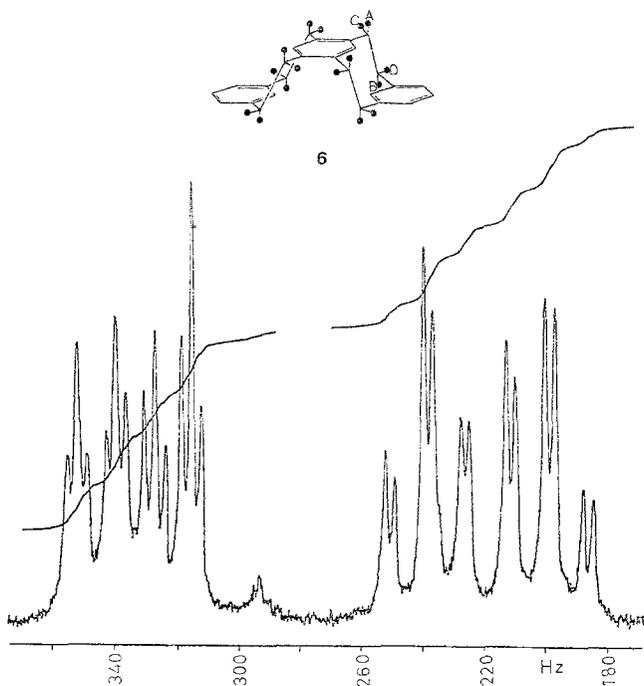


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum der Brückenprotonen von 6. Mittels LAOCOON III errechnete Parameter: $\delta_A = 2,00$, $\delta_B = 2,37$, $\delta_C = 3,43$, $\delta_D = 3,19$ ppm. $J_{AB} = 12,3$, $J_{AC} = -13,1$, $J_{AD} = 3,4$, $J_{BC} = 3,4$, $J_{BD} = -12,4$, $J_{CD} = 3,4$ Hz. $R = 2,31$, $\varnothing = 58,9^\circ$

Distanz d ist mit 0,27 nm bereits kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien, weshalb ein Unterschreiten dieses Wertes unwahrscheinlich ist. Bei 6 genügt die Wannenform des mittleren und der beiden äußeren Ringe diesen sterischen Erfordernissen (s. Abb. 5). Bei 7 dagegen kann dieser Wert von 0,27 nm ohne wesentliche Verzerrung des Gesamtskeletts nur dann erhalten werden, wenn der mittlere Ring die *Sessel*-konformation einnimmt. Derartige Verzerrungen des Gesamtmoleküls von 7 sollten sich auch in einer Änderung der Torsionswinkel der Brücken $\varnothing_{1,2}$, $\varnothing_{4,5}$, $\varnothing_{7,8}$ und $\varnothing_{10,11}$ gegenüber jenen von 6 manifestieren.

Die genannten Torsionswinkel lassen sich mit hinreichender Genauigkeit aus den vicinalen Proton-Spin-Kopplungskonstanten (*R*-Wert Methode^{1, 23, 24}) der ¹H-NMR-Spektren der Brückenprotonen bestimmen. Wie kürzlich gezeigt werden konnte¹, liefert diese Methode bei [2.2]Metacyclophanen ausgezeichnete Ergebnisse.

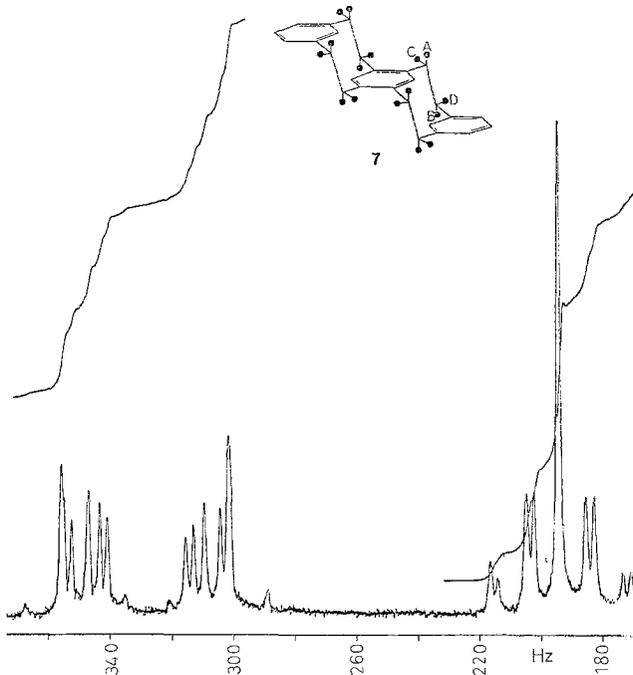


Abb. 7. ¹H-NMR-Spektrum der Brückenprotonen von **7**. Mittels LAOCOON III errechnete Parameter: $\delta_A = 1,88$, $\delta_B = 2,03$, $\delta_C = 3,48$, $\delta_D = 3,06$ ppm. $J_{AB} = 12,2$, $J_{AC} = -12,8$, $J_{AD} = 3,6$, $J_{BC} = 3,6$, $J_{BD} = -12,3$, $J_{CD} = 3,5$ Hz. $R = 2,18$, $\varnothing = 58,1^\circ$

Die vier CH₂CH₂-Fragmente der Brücke von **6** bzw. **7** bilden je ein einziges ABCD-Spektrum (s. Abb. 6 und 7) in Übereinstimmung mit den Punktgruppen C_{2v} bzw. C_{2h}: alle vier Brückentorsionswinkel sind gleich groß. Die für beide Partialspektren errechneten Kopplungskonstanten der Brückenprotonen (LAOCOON III²⁵) finden sich zusammen mit den *R*-Werten und Torsionswinkeln in den Legenden zu den Abb. 6 und 7.

Der Umstand, daß die Brückentorsionswinkel der beiden Isomeren innerhalb der Fehlergrenze praktisch übereinstimmen, berechtigt auf Grund der obigen Argumentation zur Annahme einer *Sessel*konformation für den im Zentrum des Moleküls befindlichen Benzolring des Isomeren **7**.

Ein Benzolring mit *Sessel*konformation findet sich auch im [2.2.2](1,3,5)-Cyclophan-1,9,17-trien²⁶. Diese ergibt sich dort formal durch Faltung entlang der Positionen 2—6, 2—4 und 4—6.

Auf Grund dieser Befunde können für **7** alle jene Konformationen bzw. Konformationsgleichgewichte ausgeschlossen werden, in denen der Benzolring a) planar ist, b) als Wanne oder c) als Halbsessel vorliegt.

Anmerkung während der Korrektur

Die Boot- und Sesselform der Benzolringe in den isomeren Tribenzaspiro[5.5]undecaphanen **6** und **7** als Ursache für den auftretenden Stabilitätsunterschied wurde erstmals vom Autor in einem Gespräch mit Professor S. Misumi (Osaka Universität, Japan) und mehreren Fachkollegen am 15. September 1975 in Wien vorgeschlagen. Eine von H. L. am 3. November 1975 bei *Tetrahedron Letters* eingereichte Mitteilung dieses Inhalts wurde mit Schreiben vom 25. November 1975 abgelehnt.

Ende Februar erschien nun in *Tetrahedron Letters* **1976**, Heft 8, S. 615 eine Arbeit: „Boat and chair benzenes“, eingelangt am 18. Dezember 1975, von H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata und T. Umemoto. Ihre Aussage deckt sich im wesentlichen mit jener von H. L. bei *Tetrahedron Letters* eingereichten Mitteilung. In der japanischen Arbeit findet sich kein Hinweis auf das Gespräch mit H. L.

Einen zusätzlichen Hinweis auf die auch bei **7** beibehaltenen relativen Lagen der intraanularen Atome liefern die Resonanzabsorptionen der Protonen an den Stellungen 6² und 6⁵, bei **7**: $\delta_{\text{H-6}^2} = \delta_{\text{H-6}^5} = 4,03$ ppm, bei **6**: $\delta_{\text{H-6}^2} = \delta_{\text{H-6}^5} = 4,11$ ppm. Bei $\delta_{\text{H-3}^2}$ und $\delta_{\text{H-9}^2}$ ergeben sich auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung der äußeren Ringe in **6** gegenüber **7** erwartungsgemäß große Unterschiede.

Wie bei ¹¹ festgestellt wurde, läßt sich **7** thermisch leicht zu **6** isomerisieren, obwohl in **6** nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen an C-3² und C-9² auftreten könnten.

Für die Gleichgewichtsverteilung von **6** und **7** habe ich ein Überwiegen von **6** zu mehr als 99,5% (360° K) gefunden; das entspricht einer Differenz der freien Enthalpie von $\Delta G > 3,8$ kcal. Da in **6** der mittlere Benzolring die Wannenkonformation **II** einnimmt, ist die Lage des thermischen Gleichgewichts **6/7** zumindest qualitativ ein Ausdruck für die relative Stabilität von **II** gegenüber der Sesselkonformation, wie sie in **7** vorliegt. Für beliebige n-fach gelagerte [2.2]Metacyclophane^{11, 27} läßt sich auf der Basis dieser Erkenntnisse die Stabilitätsreihenfolge der Isomeren angeben: sie resultiert aus der Anzahl der Sesselformen, die unter Beibehaltung der Basisgeometrie des [2.2]Metacyclophans (Brückentorsionswinkel und intraanulare Abstände) zum Bau des Moleküls benötigt werden. Für die Isomeren von **8** erhält man so: **a** < **b** < **c**, für **9**: **d** < **e**, **g** < **f** < **h** (s. Abb. 8).

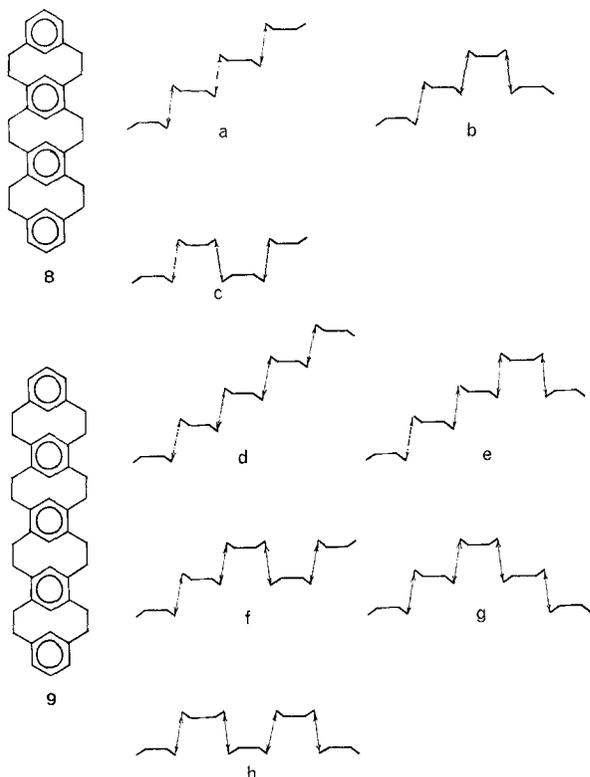


Abb. 8. Stabilitätsreihen der geometrischen Isomeren der Benzasprirophane **8** und **9**. **8**: $a < b < c$; **9**: $d < e, g < f < h^*$

Anhang: Zur Cyclophan-Nomenklatur

Zur Benennung der Cyclophane **4–7** — sie werden in der angelsächsischen Literatur als „triple layered [2.2]metacyclophanes“ bezeichnet — kann die IUPAC-Cyclophan-Nomenklatur^{28, 29} nicht herangezogen werden. Deshalb soll hier ein neues, kürzlich vorgeschlagenes Nomenklatorsystem³⁰ angewendet werden, das die Benennung komplizierter Cyclophane gestattet und sich mit geringfügigen Zusätzen an die in der organischen Chemie allgemein gültigen IUPAC-Regeln³¹ hält. Ein weiterer Vorteil dieses Systems ist, daß sich aus dem Namen einer Verbindung bereits die Stoffklasse ersehen läßt (s. unten).

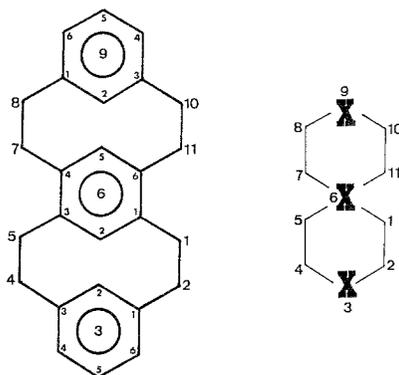
Die aromatischen Ringe werden wie Heteroatome behandelt und als „benza“, „pyrrola“, „pyrida“, usw. bezeichnet. Die Bezifferung und

* Der oberste Benzolring in **9 d** liegt in der *Wannen*- und nicht, wie versehentlich dargestellt, in einer *Sessel*konformation vor.

Benennung der so erhaltenen „imaginären Verbindung“ erfolgt durch Ersetzen des Endbuchstabens „n“ des betreffenden polycyclischen Kohlenwasserstoffs gegen die Endsilbe „phan“. Die aromatischen Ringe erhalten somit eine Positionsnummer im „Ringskelett“ und zusätzlich jeder für sich Stellungsbezeichnungen.

Zur Kennzeichnung der Verknüpfungsart der Brücken werden die entsprechenden Ziffern der Nummer des jeweiligen aromatischen Ringes im Gesamtgerüst in eckiger Klammer nachgestellt. Die Stellung von

Schema 2



Substituenten an den Aromaten wird durch eine Hochzahl bei der Positionsnummer des betreffenden Aromaten gekennzeichnet. Auf diese Weise erhält man für [2.2]Metacyclophan den Namen: 1-[1,3],4-[1,3]-dibenzacyclohexaphan, für 2: 1^{4,6}-Dimethyl,1-[1,3],4-[1,3]dibenzacyclohexaphan. Für Verbindungen wie 1—3 wird jedoch die allgemein akzeptierte IUPAC-Cyclophan-Nomenklatur²⁸ beibehalten. Wegen der geometrischen Isomerie reicht dieses System zur Benennung der Cyclophane 4—7 nicht aus, weil die relative Lage der Benzolringe zueinander nicht angegeben werden kann. Dieser Schwierigkeit soll so begegnet werden, daß den die aromatischen Ringe bezeichnenden Positionen ein hochgestelltes „o“ (oberhalb) oder „u“ (unterhalb) angefügt wird, wobei sich „o“ und „u“ auf die Ebene des in der Bezeichnung vorangehenden aromatischen Ringes bezieht. Dies ist für den zweiten Ring noch willkürlich, der erstgewählte Hochbuchstabe bestimmt jedoch alle folgenden. Für 6 bzw. 7 erhält man die Bezeichnungen: 3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan bzw. 3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^o-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan. 8 c heißt: 3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^u-[1,2,4,5],12^o-[1,3]tetrabenzadispiro[5.2.5.2]hexadecaphan.

Allgemein werden somit „multi layered cyclophanes“ als Spiroalkaphane betrachtet.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Doz. Dr. *H. Falk* für anregende Diskussionen. Für die Aufnahme der NMR- bzw. Massenspektren bin ich den Herren Dr. *W. Silhan* bzw. *H. Bieler* sehr verbunden. Teilweise wurde diese Arbeit vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 1010 und 1635) unterstützt.

Experimenteller Teil

Für die hier beschriebenen Konformationsstudien sowie zur Charakterisierung der dargestellten Cyclophane **3**—**7** wurden folgende Geräte verwendet: Varian XL-100 ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3), Varian MAT CH7 (MS), *Kofler*-Heiztischmikroskop (Schmp.), UFC 1000/06 (*LC*, Säule: 2 m Durapak Carbowax 400 auf Corasil [Waters], Eluens: 4% CH_2Cl_2 in Cyclohexan [0,4 ml/min], $t = 20^\circ\text{C}$, Detektion: *UV*-Monitor [$\lambda = 254\text{ nm}$]). Die präparative Dünnschichtchromatographie (*DC*) erfolgte an Kieselgel HF_{254} (Merck), für **4** und **5** in Benzol/Petroläther (*PÄ*, Siedebereich: $40\text{--}60^\circ$) 1/2 bzw. für **6** und **7** in *PÄ*.

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

Eine siedende Lösung von 2,2 g (9,3 mMol) **2**¹ in 40 ml CCl_4 wurde mit 20 mg Benzoylperoxid versetzt und 3,6 g (20,2 mMol) *N*-Bromsuccinimid innerhalb von 30 Min. portionsweise zugegeben. Man erhitzte noch 1 Stde. am Rückfluß, filtrierte die heiße Lösung und engte im Vak. ein. Umkristallisieren des festen Rückstands aus CCl_4 ergab 2,8 g (71% d. Th.) **3**, Schmp. $166\text{--}169^\circ$ (Phasenumwandlung bei 120°).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (394,13). Ber. Br 40,55. Gef. Br 40,80.

MS (*m/e*): 396 (19, P + 4), 395 (8), 394 (37, P + 2), 393 (4), 392 (19, P), 316 (20), 315 (24), 314 (100), 313 (25), 301 (4), 299 (4), 285 (9), 287 (9), 237 (5), 236 (25), 235 (27), 234 (39), 222 (8), 221 (14), 220 (29), 219 (12), 218 (9).

NMR: $\delta = 7,34$ („s“, 1 H, H an C-5), 7,31, 7,09 und 4,46 (AB_2X -System, $J_{AB} = 7,1$, $J_{AX} \approx 0$, $J_{BX} = 1,6$ Hz, 4 H, H an C-13, C-12 bzw. C-14 und an C-16), 4,35 (s, 4 H, benzyl. Protonen), 4,11 (s, 1 H, H an C-8); *ABCD*-System der Brückenprotonen: $\delta_{\text{H-1a}} = \delta_{\text{H-10a}} = 2,34$, $\delta_{\text{H-2a}} = \delta_{\text{H-9a}} = 1,94$, $\delta_{\text{H-1e}} = \delta_{\text{H-10e}} = 3,12$, $\delta_{\text{H-2e}} = \delta_{\text{H-9e}} = 3,43$; $J_{\text{H-1a-H-1e}} = -12,4$, $J_{\text{H-2a-H-2e}} = -12,6$, $J_{\text{H-1a-H-2a}} = 12,2$, $J_{\text{H-1e-H-2e}} = 3,5$, $J_{\text{H-1a-H-2e}} = 3,3$, $J_{\text{H-1e-H-2e}} = 3,5$ Hz.

Bis[propylenthioacetale] des 2,4-Dioxo-3-[1,3],6-[1,3,4,6],9-[1,3]tribenzaspīro[5.5]undecaphans (**4** und **5**)

1,4 g (4,45 mMol) Isophthalaldehyd-bis[propylenthioacetal]¹⁰ wurden in 100 ml *THF* suspendiert, auf -25° gekühlt und unter Rühren mit 4,4 ml (8,8 mMol) *n*-Butyllithium (2*N*-Lösung in *n*-Hexan) metalliert. Nach 2 Stdn. wurde die Reaktionsmischung auf -40° gekühlt und innerhalb von 4 Stdn. eine Lösung von 1,4 g (3,55 mMol) **3** in 40 ml *THF* zugesetzt. Danach gab man (ohne Kühlung) 5 ml gesätt. wäßr. NH_4Cl -Lösung zu und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Sodann wurde der Abdampfrückstand mit heißem Benzol extrahiert; dieser Auszug enthielt laut *LC* 20% **4** und

80% **5**. Beim Einengen kristallisierten 300 mg reines **5** aus. Die Mutterlage wurde einer präparativen Schichtchromatographie unterworfen und lieferte 100 mg **4** sowie weitere 200 mg **5**; Gesamtausb. 600 mg (31% d. Th., bezogen auf **3**).

4: Schmp. 277—280° (aus Benzol).

$C_{32}H_{34}S_4$ (546,85). Ber. S 23,45. Gef. S 23,70.

MS (*m/e*): 546 (49, P), 472 (8), 471 (23), 440 (7), 439 (10), 365 (7), 335 (7), 334 (48), 333 (29), 332 (8), 331 (12), 314 (8), 313 (26), 312 (34), 311 (100), 304 (12), 303 (8), 279 (13), 271 (7), 261 (7), 247 (8), 239 (9), 238 (23), 229 (8), 228 (7), 215 (13).

NMR: $\delta = 8,16, 7,64$ und $7,63$ (A_2BC -System, $J_{AB} = 1,6$, $J_{AC} = 7,0$, $J_{BC} \approx 0$ Hz, 4 H, H an C-3⁴ bzw. C-3⁶, C-3² und C-3⁵), $7,28, 7,14$ und $5,63$ (AB_2X -System, $J_{AB} = 7,0$, $J_{AX} \approx 0$, $J_{BX} = 1,5$ Hz, 4 H, H an C-9⁵, C-9⁴ bzw. C-9⁶ und C-9²), $3,71$ (s, 1 H, H an C-6⁵), $3,50$ (s, 1 H, H an C-6²), $3,65, 2,38$ (ABq , $J_{AB} = 13$ Hz, 4 H, H_e bzw. H_a an C-1 und C-5), $3,60-1,70$ [20 H, Resonanzsignale der Brückenprotonen an C-7, C-8, C-10 und C-11 sowie der S—(CH₂)₃—S-Gruppen].

5: Schmp. 270° (aus Benzol).

$C_{32}H_{34}S_4$ (546,85). Ber. S 23,45. Gef. S 23,62.

MS (*m/e*): 546, Fragmentierung und Intensitäten wie bei **4**.

NMR: $\delta = 8,12, 7,58$ und $6,75$ (A_2BC -System, $J_{AB} = 7,0$, $J_{AC} = 1,6$, $J_{BC} \approx 0$ Hz, 4 H, H an C-3⁴ bzw. C-3⁶, C-3⁵ und C-3²), $7,26, 7,05$ und $4,29$ (AB_2X -System, $J_{AB} = 7,0$, $J_{AX} \approx 0$, $J_{BX} = 1,7$ Hz, 4 H, H an C-9⁵, C-9⁶ bzw. C-9⁴ und C-9²), $4,03$ (s, 1 H, H an C-6⁵), $3,87$ (s, 1 H, H an C-6²), $3,77$ und $2,31$ (ABq , $J_{AB} = 12,5$ Hz, 4 H, H_e und H_a an C-1 und C-5), $3,60-1,70$ [20 H, Resonanzsignale der Brückenprotonen an C-7, C-8, C-10 und C-11 sowie der S—(CH₂)₃—S-Gruppen].

3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^u-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan (**6**)

Die Entschwefelung von **4** (100 mg) erfolgte mit Raney-Nickel (Akt. Stufe T-1^{10, 32}) in sied. THF und war nach 30 Min. beendet (DC-Kontrolle). Nach Filtration, Abdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol erhielt man 50 mg (81% d. Th.) **6**, Schmp. 205—208° (Lit.¹¹: 208—209°).

$C_{26}H_{26}$ (338,47).

MS (*m/e*): 338 (92, P), 337 (7), 310 (20), 309 (6), 282 (5), 234 (11), 233 (58), 220 (26), 219 (100), 218 (14), 217 (15).

NMR: $\delta = 7,30, 7,10$ und $5,04$ (AB_2X -System, $J_{AB} = 7,0$, $J_{AX} \approx 0$, $J_{BX} = 1,6$ Hz, 8 H, H an C-3⁵ bzw. C-9⁵, C-3⁴ und C-3⁶ bzw. C-9⁴ und C-9⁶ sowie C-3² bzw. C-9²), $4,11$ (s, 2 H, H an C-6² bzw. C-6⁵); Brückenprotonen s. Legende zu Abb. 6.

3-[1,3],6^o-[1,3,4,6],9^o-[1,3]tribenzaspiro[5.5]undecaphan (**7**)

100 mg **5** in 30 ml THF wurden mit 1 g Raney-Ni³² versetzt und 40 Stdn. bei Raumtemp. gerührt*. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und bei 30° zur Trockene eingengt. Präpar. DC ergab 46 mg (66% d. Th.), Schmp. 150—

* Bei Zugabe größerer Mengen Raney-Nickel erfolgt auch in der Kälte völlige Isomerisierung zu **6**.

205° (unter Isomerisierung) (Lit.¹¹: 148—151°). **7** wurde wegen der Gefahr der thermischen Isomerisierung nicht umkristallisiert.

C₂₆H₂₆ (338,47).

MS (*m/e*): 338 (P), Fragmentierung und Intensitäten wie bei **6**.

NMR: $\delta = 7,27$, 7,05 und 4,40 (AB₂X-System, $J_{AB} = 7,0$, $J_{AX} \approx 0$, $J_{BX} = 1,6$ Hz, 8 H, H an C-3⁵ bzw. C-9⁵, C-3⁴ und C-3⁶ bzw. C-9⁴ und C-9⁶ sowie an C-3² bzw. C-9²), 4,03 (s, 2 H, H an C-6² bzw. C-6⁵); Brückenprotonen s. Legende zu Abb. 7.

Literatur

- ¹ 5. Mitt.: C. Krieger, E. Langer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **107**, 19 (1976).
- ² G. Ferguson, Planar and non-planar aromatic systems in: *Advances in Physical Organic Chemistry* (V. Gold, Hrsg.), Bd. 1, S. 203. London: Academic Press. 1963.
- ³ H. B. Bürgi und E. Shefter, *Tetrahedron* **31**, 2976 (1975).
- ⁴ R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).
- ⁵ H. Wynberg, W. C. Nieuwpoort und H. T. Jonkman, *Tetrahedron Letters* **1973**, 4623.
- ⁶ D. J. Cram und J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **4**, 204 (1971).
- ⁷ R. H. Martin, *Angew. Chem.* **86**, 727 (1974) und dort zitierte Literatur.
- ⁸ E. Langer und H. Lehner, *Tetrahedron* **29**, 375 (1973).
- ⁹ D. Seebach, *Synthesis* **1**, 17 (1969).
- ¹⁰ B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
- ¹¹ T. Umemoto, T. Otsubo und S. Misumi, *Tetrahedron Letters* **1974**, 1573.
- ¹² M. G. Newton, T. J. Walter und N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5652 (1973).
- ¹³ P. K. Gantzel und K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **18**, 958 (1965).
- ¹⁴ D. K. Lonsdale, H. J. Milledge und K. V. Krishna Rao, *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 82 (1960).
- ¹⁵ C. L. Coulter und K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **16**, 667 (1963).
- ¹⁶ A. W. Hanson, *Acta Cryst. B* **27**, 197 (1971).
- ¹⁷ C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.
- ¹⁸ B. Kamenar und C. K. Prout, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4838.
- ¹⁹ F. Vögtle und P. Neumann, *Angew. Chem.* **84**, 75 (1972) und dort zitierte Literatur.
- ²⁰ A. W. Hanson, *Acta Cryst.* **15**, 956 (1962); M. Mathew, *Acta Cryst. B* **24**, 530 (1968).
- ²¹ F. Vögtle und P. Neumann, *Chimia* **26**, 64 (1972) und dort zitierte Literatur.
- ²² C. Reid, *J. Mol. Spec.* **1**, 18 (1957).
- ²³ J. B. Lambert, *Acc. Chem. Res.* **4**, 87 (1971); *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1836 (1967).
- ²⁴ H. R. Buys, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **88**, 1003 (1969).
- ²⁵ A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, in: *Computer Programs for Chemistry* (D. F. Detar, Hrsg.), Bd. 1. Benjamin. 1968.
- ²⁶ A. W. Hanson, *Acta Cryst. B* **28**, 2287 (1972).
- ²⁷ T. Umemoto, T. Otsubo und S. Misumi, *Tetrahedron Letters* **1973**, 593.

- ²⁸ 28. IUPAC-Konferenz, 2.—11. Sept. 1975, Madrid; *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 5329; *Tetrahedron* **26**, 5847 (1970).
- ²⁹ *B. H. Smith*, *Bridged Aromatic Compounds*. New York: Academic Press. 1964.
- ³⁰ *K. Hirayama*, *Tetrahedron Letters* **1972**, 2109.
- ³¹ IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry*. London: Butterworth. 1971.
- ³² *X. A. Dominguez*, *I. C. Lopez* und *R. Franco*, *J. Org. Chem.* **26**, 1625 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich