

**Gezielte Konformationsänderungen an cyclischen Systemen,
11. Mitt.¹**

**Spirocyclische 2-Aryl-1,3-dithiane: Eine Konformations-
analyse am Modell des [2.2]Metacyclophan**

Elisabeth Langer und Harald Lehner*

Institut für Organische Chemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

und

Marc J. O. Anteunis

Laboratorium voor Organische Chemie, Rijksuniversiteit Gent, Belgien

(Eingegangen 16. August 1977)

*Spirocyclic 2-Aryl-1,3-dithianes: A Conformational Analysis by Means of
[2.2]Metacyclophanes as Models*

The spirocyclic bis[propylenethioacetals] of 1,10-dioxo[2.2]-metacyclophanes and their triple layered homologues (tribenzaspiro-[5.5]undecaphanes) **1**, **2**, **4**, and **5** represent 2,2-geminally disubstituted 1,3-dithianes, the rotameric state of "phenyl" being fixed and determined by the geometry of the rigid cyclophane system.

With respect to their solution conformation the chair shape of the heterorings as well as the axial preference of the aryl moiety is established.

Analogous results are obtained regarding the conformation of the 2,2-geminally disubstituted 1,3-dioxane **3** derived from 1,10-dioxo-[2.2]metacyclophane.

The rotational situation of "phenyl" deviates from a strictly gonal state in all compounds studied.

In comparison with **1** the overall geometry of the dimethyl derivative **2** exhibits additional distortions.

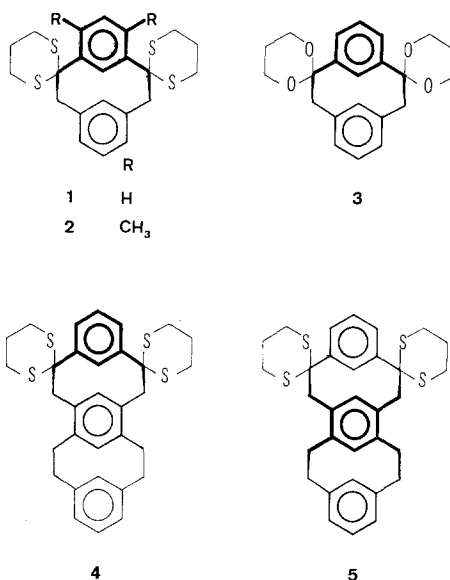
These conclusions are drawn by means of an extensive 300 MHz-¹H-NMR study including NMR experiments.

Einleitung

Die unterschiedliche räumliche Ausdehnung des Phenylrestes ist für die überwiegende Besetzung einzelner Rotamerer in Phenylmethanen verantwortlich und prägt das Konformationsgeschehen in Phenylcy-

cloalkanen^{2,3} und deren heterocyclischen Abkömmlingen⁴⁻¹³. Liegen — wie im 1,3-Dithian und 1,3-Dioxan — nicht-symmetrieäquivalente Ringkohlenstoffatome vor, dann ist die Gesamtkonformation zusätzlich von der Substitutionsstelle abhängig. Dadurch wird fallweise die Polarität der Bindung und der rotamere Zustand des Liganden geändert; die Sesselkonformation der Sechsringsysteme hingegen erweist sich als weitgehend invariant. In diesem Zusammenhang drängt sich die Frage auf, inwieweit solche Ergebnisse direkt auf komplexere Systeme übertragen werden können.

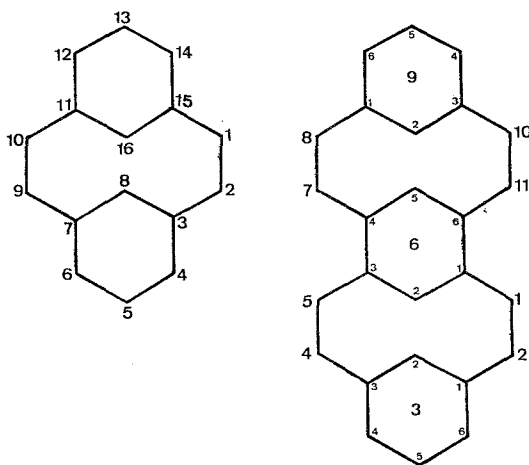
Schema 1



Das Bis[propylthioacetal] des 1,10-Dioxo-[2.2]metacyclophan **1** repräsentiert formal ein 2-Alkyl-2-phenyl-1,3-dithian, in dem der „Phenylrest“ durch eine Brücke mit dem Zweitsubstituenten verbunden ist, so daß das Molekül Spirancharakter erhält und der „rotamere Zustand“ des „Phenylliganden“ festgelegt ist. Wegen der sterischen Spannungen im [2.2]Metacyclophan selbst¹⁴ und der geänderten Topologie in der Umgebung der Heteroringe ist eine unmittelbare Deduktion der Vorzugskonformation problematisch. Die Konformationsbestimmung des Thioacetals **1** mußte daher auf unabhängigem Wege erfolgen. Darüber hinaus war die Untersuchung des

Dimethylderivats **2** und der Tribenzaspirophane* **4** und **5**, die Aufschluß über den Einfluß von *ortho*-Substituenten am „Phenylliganden“ bzw. der unterschiedlichen Raumbeanspruchung des Cyclophan-skeletts auf die Dithiankonformation geben sollte, von erheblichem Interesse. Der zuletzt genannte Punkt bedurfte vor allem im Zusammenhang mit einem Studium der konformativen Transmission in Tribenzaspirophanen¹ einer Klärung. Ferner legte die gegenüber dem 1,3-Dithian¹⁵ geänderte Geometrie des 1,3-Dioxans¹⁶ einen Vergleich der spirocyclischen Systeme **1** und **3** nahe.

Schema 2



Zur Bewältigung dieser Problematik bot sich die ¹H-NMR-Spektroskopie an, da aus den Kopplungskonstanten der Heteroringprotonen eine Information über die Konformation der Sechsringe zu erwarten war. Andererseits sollten die chemischen Verschiebungen Mittel an die Hand geben, die relative Lage zu den Phenylliganden festzulegen.

Die Heteroringprotonen in **1**–**5** bilden allerdings ein komplexes (mindestens *ABCDEF*) Spinsystem, das bei **1**–**3** teilweise mit dem *AB*-System der Brückenprotonen an C-2 und C-9 koinzidiert und im Falle der Tribenzaspirophane **4** und **5** zusätzlich vom *ABCD*-System der Brückenwasserstoffatome an C-7 und C-8 (bzw. C-11 und C-10) überlagert wird^{17, 18}. Dazu kommt, daß die allgemein geringen Verschiebungsdifferenzen von 1,3-Dithian-Protonen¹⁹ die Entnahme der Parameter aus den aktuellen Spektren erschweren.

* Zur Nomenklatur vgl. Lit.¹⁷, und zwar S. 574–575.

Der Einsatz einer hohen Spektrometerfrequenz (300 MHz), von Doppelresonanzexperimenten (NMRD) sowie die Ausnützung der durch aromatische Lösungsmittel induzierten Resonanzverschiebung (ASIS²⁰) waren daher für die detaillierte Analyse der ¹H-NMR-Spektren unerlässlich.

Methodik und Ergebnisse

Die Aufnahme der 300 MHz-¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 1–5 erfolgte in CDCl₃ (C) und CDCl₃/C₆D₆ = 1/1 (CB). (In reinem C₆D₆ war die Löslichkeit der Dithiane 2, 4 und 5 zu gering.) Auf Grund des ASIS-Effekts (axiale Heteroringprotonen: $\Delta\delta = -0,10$ bis $-0,20$ ppm; äquatoriale Hete-

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ [ppm] der Heteroringprotonen der Verbindungen 1–5 (300 MHz, in C bzw. CB)

| | Lösungs- mittel | δ , 4' a | δ , 4' e | δ , 6' a | δ , 6' e | δ , 5' a | δ , 5' e |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | C | 3,11 | 2,76 | 2,46 | 2,50 | 1,96 | 2,01 |
| | CB | 2,92 | 2,46 | 2,30 | 2,25 | 1,80 | 1,64 |
| 2 | C | 3,02 | 2,86 | 2,64 | 2,57 | 1,97 | 1,96 |
| | CB | 2,78 | 2,53 | 2,48 | 2,35 | 1,82 | 1,60 |
| 3 | C | 4,26 | 4,06 | 3,60 | 3,75 | 2,23 | 1,30 |
| | CB | 4,09 | 3,88 | 3,46 | 3,57 | 2,06 | 0,94 |
| 4 | C | 3,10 | 2,75 | 2,43 | 2,43 | 1,97 | 1,97 |
| | CB | 2,91 | 2,48 | 2,29 | 2,22 | 1,81 | 1,64 |
| 5 | C | 3,25 | 2,83 | 2,67 | 2,61 | 2,03 | 2,06 |
| | CB | 3,05 | 2,55 | 2,50 | 2,30 | 1,85 | 1,71 |

roringprotonen $\Delta\delta = -0,20$ bis $-0,35$ ppm, vgl. Tab. 1) erhält man für die Protonen der Heterocyclen und aliphatischen Cyclophanprotonen in den beiden Lösungsmitteln verschiedene Resonanzlagen. Auf dieser Basis war eine verlässliche Analyse innerhalb der AB- und ABCD-Systeme (Brückenprotonen) sowie ABCDEF-Systeme (Heteroringprotonen) möglich. Die Zuordnung der besonders unübersichtlichen Cyclophan- und Dithianprotonen von 5 wurde mittels NMRD durchgeführt. Durch selektive Entkopplung miteinander korrelierte Übergänge und die daraus getroffene Zuordnung der (mit A–J bezeichneten) Kernresonanzabsorptionen sind in Abb. 1 dargestellt.

Mit Hilfe der den aktuellen Spektren entnommenen ungefähren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten haben wir die spektralen Übergänge berechnet und eine auf der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme beruhende Anpassung (LAOCOON III²¹) vorgenommen. Die so erhaltenen Parameter (s. Tab. 1, 2, 4 und 5) waren auch mit den für einen Vergleich aufgezeichneten 100 MHz-Spektren konsistent. In den Abb. 2 und 3 sind den exper. Teilspektren der Verbindungen 1 und 3 die mit Hilfe der errechneten

Parameter (siehe Tab. 1 und 2) simulierten Resonanzübergänge der *ABCDEF*-Systeme gegenübergestellt.

Aus den vicinalen Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe der *R*-Wert-Methode^{8, 22-24} die Torsionswinkel $\vartheta(4',5')$ und $\vartheta(5',6')$ der Heterocyclus ermittelt (siehe Tab. 2).

Eine Abschätzung der für verschiedene relative Konformationen (Phenylen/Heterocyclus) auf Grund des „Ringstromeffekts“²⁵ zu erwartenden

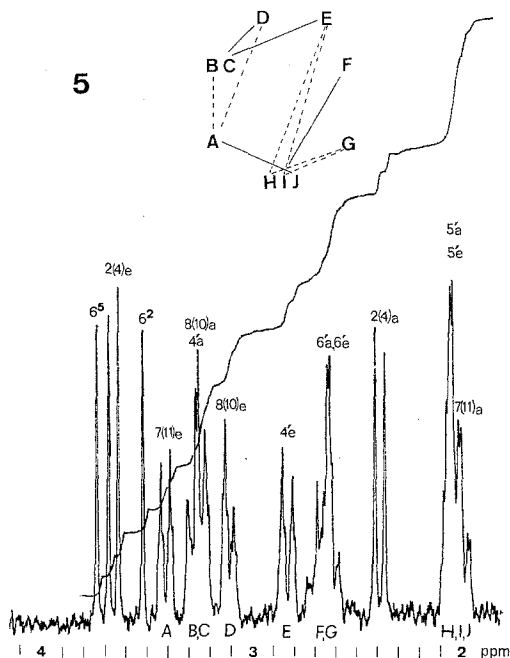


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ von **5** (Teilspektrum, 300 MHz, in *C*) sowie NMDR-Zuordnung der Resonanzabsorptionen A—J. (—: $J > 5$ Hz; - - - : $J < 5$ Hz)

Verschiebungsbeiträge für die Protonen 4' a und 4' e sowie 6' a und 6' e erfolgte unter Zuhilfenahme des Computerprogrammes CURLS²⁶. Die Bezugsverschiebungen wurden den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz in *C* und *CB*) des 2-Phenyl-1,3-dithians und 2-Phenyl-1,3-dioxans entnommen. Relative Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) finden sich in Tab. 3.

Die Brücken-*AB*-Systeme der Verbindungen **1**, **2**, **4** und **5** sind in Abb. 4 dargestellt.

Die bei ¹⁷ angegebene Zuordnung der intraanularen aromatischen Protonen der Tribenzaspirophane **4** und **5** wurde gleichfalls mittels NMDR (selektive Entkopplung) bestätigt. (Die chemischen Verschiebungen der Aromatenprotonen von **1**—**5** sind in Tab. 6 enthalten.)

Diskussion

1. Geometrie der 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dioxanfragmente

Die vicinalen Kopplungskonstanten $J(i,j)$ der Heteroringprotonen der Phane **1**—**5** (siehe Tab. 2) lassen auf Grund ihrer charakteristischen Werte keinen Zweifel, daß die 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dioxanfragmente konformativ homogen sind und in einer Sesselkonformation vorliegen. Da bei **1** und **3**—**5** die Kopplungen zwischen den Protonen an C-4' und

Tabelle 2. Kopplungskonstanten $J(i,j)^a$ [Hz] der Heteroringprotonen, R -Werte und daraus errechnete Torsionswinkel $\varnothing(i,j)$ [°] der Verbindungen **1**—**5**

| $J(i,j)$ | 1 ^b | 2 ^b | 3 ^b | 4 ^c | 5 ^c |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 4'a, 4'e | −14,33 | −14,02 | −11,45 | −14,45 | −14,65 |
| 6'a, 6'e | −14,35 | −14,32 | −11,72 | −14,13 | −14,08 |
| 5'a, 5'e | −14,02 | −14,03 | −13,13 | −13,56 | −11,67 |
| 4'a, 5'a | 12,79 | 12,08 | 12,86 | 12,55 | 13,22 |
| 6'a, 5'a | 12,72 | 13,59 | 12,75 | 12,07 | 13,15 |
| 4'a, 5'e | 2,96 | 3,70 | 2,68 | 2,84 | 3,25 |
| 6'a, 5'e | 3,11 | 2,28 | 2,00 | 2,95 | 2,29 |
| 4'e, 5'a | 3,09 | 2,84 | 5,09 | 3,55 | 3,14 |
| 6'e, 5'a | 3,39 | 3,65 | 5,09 | 3,39 | 3,26 |
| 4'e, 5'e | 4,35 | 4,49 | 1,35 | 3,74 | 3,57 |
| 6'e, 5'e | 4,00 | 3,76 | 1,42 | 3,56 | 3,51 |
| $R(4', 5')$ | 2,83 | 2,53 | 1,83 | 2,55 | 2,63 |
| $\varnothing(4', 5')$ | 61,7 | 60,2 | 55,4 | 60,3 | 60,7 |
| $R(6', 5')$ | 2,57 | 2,93 | 2,00 | 2,47 | 3,00 |
| $\varnothing(6', 5')$ | 60,4 | 62,1 | 56,8 | 59,8 | 62,4 |

^a Die „W-Kopplung“, $J(4'e, 6'e)$ beträgt bei **1**, **2**, **4** und **5** $\approx 0,7$ Hz, bei **3** $\approx 1,8$ Hz.

^b Fehler: $\pm 0,1$ Hz bzw.

^c $\pm 0,2$ Hz.

C-5' gegenüber jenen zwischen H an C-6' und C-5' nur geringe Unterschiede zeigen, tritt keine nennenswerte Abweichung von der C_s -Symmetrie der Sessel auf. Für das Dimethylderivat **2** gilt dies nur beschränkt: Die Differenzen zwischen analogen Kopplungskonstanten [z. B. $J(4'a, 5'a) - J(6'a, 5'a)$, $\Delta J = 1,51$ Hz, vgl. Tab. 2] machen hier eine geringfügige Verzerrung des 1,3-Dithiansessels wahrscheinlich. Bei **1** und **3**—**5** zeigen Kopplungskonstanten $J(i,j)$ und Torsionswinkel $\varnothing(4', 5')$ bzw. $\varnothing(6', 5')$ auch eine weitgehende Übereinstimmung mit jenen 2-substituierter 1,3-Dithiane^{12,15,19,27} bzw. 1,3-Dioxane^{8,11,13,16,27}. Außer bei **2** hat die Umgebung der Heteroringe, die in **1**—**5** ja verschieden ist, also keinen nachweisbaren Einfluß auf die Sesselgeometrie.

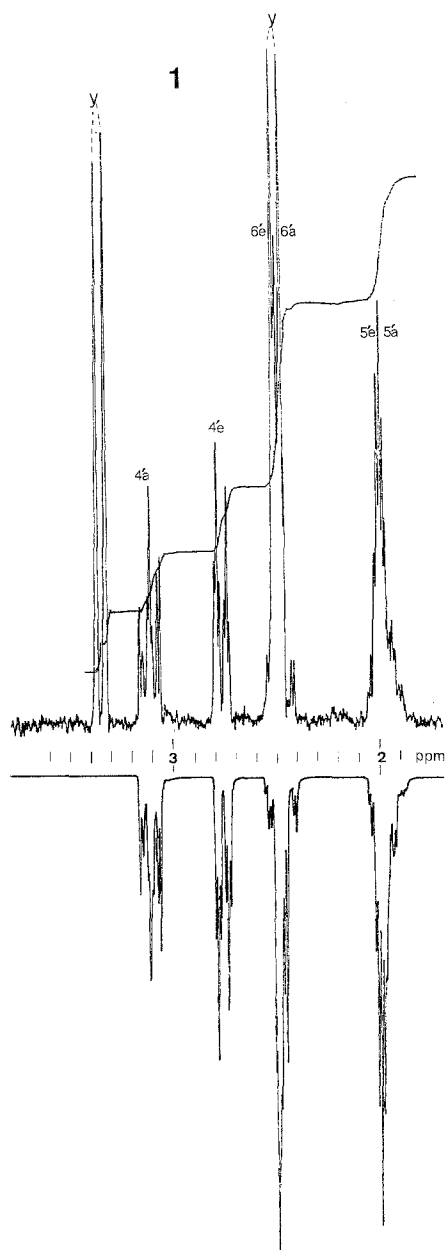


Abb. 2. ^1H -NMR von **1** (Teilspektrum, 300 MHz, in C) und Simulation der Resonanzabsorptionen der Heteroringprotonen. Das aktuelle Spektrum ist vom AB -System der Brückenprotonen an C-2 und C-9 (y) überlagert

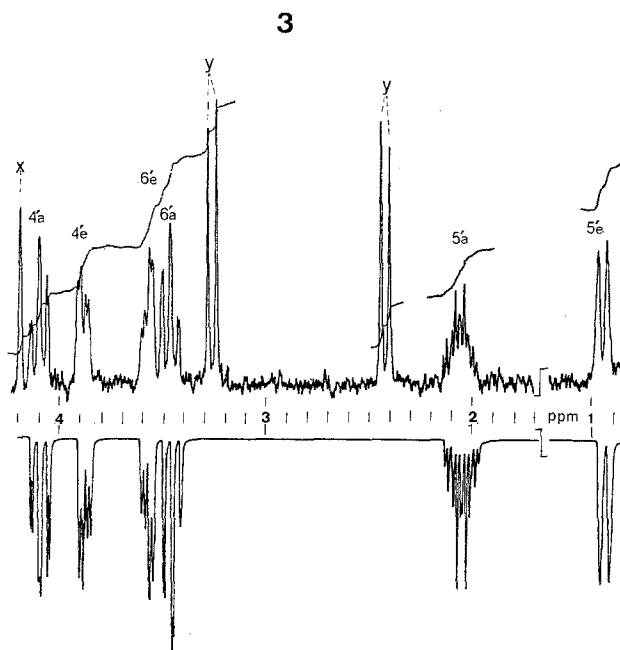


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ von **3** (Teilspektrum, 300 MHz, in *CB*) und Simulation der Resonanzabsorptionen der Heteroringprotonen. Das aktuelle Spektrum ist vom Signal des Protons an C-16 (x) und vom *AB*-System der Brückenprotonen an C-2 und C-9 (y) überlagert

Tabelle 3. Relative Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ [ppm], bezogen auf die betreffenden Protonenresonanzen des Vergleichssystems (2-Phenyl-1,3-dithian^a für **1**, **2**, **4** und **5** bzw. 2-Phenyl-1,3-dioxan^b für **3**).

Die Werte gelten für *C*, sind in *CB* jedoch nur wenig verschieden. $\Delta\delta > 0$ entspricht einer Tieffeldverschiebung und *vice versa*

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 4'a, 4(6)a _{ref} | + 0,09 | ≈ 0 | + 0,37 | + 0,08 | + 0,23 |
| 6'a, 4(6)a _{ref} | - 0,56 | - 0,38 | - 0,29 | - 0,59 | - 0,35 |
| 4'e, 4(6)e _{ref} | - 0,05 | + 0,05 | - 0,10 | - 0,06 | ≈ 0 |
| 6'e, 4(6)e _{ref} | - 0,31 | - 0,24 | - 0,41 | - 0,38 | - 0,20 |

^a Bezugsverschiebungen: $\delta[4(6)a] = 3,02$, (2,76) ppm; $\delta[4(6)e] = 2,81$, (2,55) ppm; *C*, (*CB*).

^b Bezugsverschiebungen: $\delta[4(6)a] = 3,89$, (3,65) ppm; $\delta[4(6)e] = 4,16$, (3,99) ppm; *C*, (*CB*).

2. Polarität und „rotamerer Zustand“ des Arylliganden

Die weitere Konformationsanalyse der Phane **1**—**5** wird durch die Sesselform der Heteroringe erheblich erleichtert und kann im wesentlichen auf Basis der „Ringstromtheorie“ erfolgen.

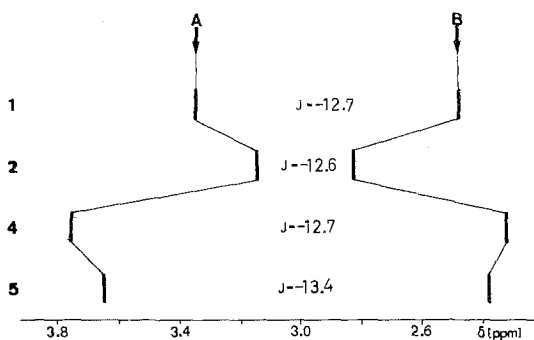


Abb. 4. Chemische Verschiebungen der *AB*-Systeme der Brückenprotonen an C-2 und C-9 (**1** und **2**) bzw. C-1 und C-5 (**4** und **5**)

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen δ [ppm] der Protonen an C-7 und C-8 (bzw. C-11 und C-10) von **4** und **5** (300 MHz, in C bzw. CB)

| | Lösungs- mittel | δ , 7a | δ , 7e | δ , 8a | δ , 8e |
|----------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 4 | C | 1,93 | 3,62 | 2,02 | 3,05 |
| | CB | 1,86 | 3,58 | 2,01 | 2,93 |
| 5 | C | 2,01 | 3,40 | 3,25 | 3,10 |
| | CB | 1,99 | 3,38 | 3,08 | 3,37 |

Der Einfluß von Phenylliganden in Stellung 2 auf die Resonanzlagen der Protonen des 1,3-Dithians und 1,3-Dioxans ist gut untersucht^{4-6,8}. Für 1,3-Dithian wurde die Anwendbarkeit des klassischen „Ringstrommodells“^{5,25} gezeigt. Daher beziehen sich die folgenden Ausführungen zunächst auf die Verbindungen **1**, **2**, **4** und **5**; sie lassen sich jedoch sinngemäß auch auf das Dioxanderivat **3** übertragen, obwohl in diesem Fall keine quantitative Deutung gefundener Verschiebungsbeiträge möglich ist⁸.

Während ein äquatorialer Phenylligand im 1,3-Dithian (unabhängig vom rotameren Zustand*) keine signifikanten Beiträge zur

* Dies folgt aus einer Modellrechnung.

chemischen Verschiebung der Protonen in Stellung 4 (bzw. 6) liefert. verursacht er in axial-gonaler Stellung eine Verschiebung nach höherem Feld {berechnete Werte: $\Delta\delta[4(6)a] = -0,6$ ppm, $\Delta\delta[4(6)e] = -0,1$ ppm; für 2-Methyl-2-phenyl-1,3-dithian exper. ermittelte

Tabelle 5. Kopplungskonstanten $J(i,j)^a$ [Hz] der Brückenprotonen an C-7 und C-8 (bzw. C-11 und C-10) der Tribenzaspiropane **4** und **5**

| | $J_{7a,7e}$ | $J_{8a,8e}$ | $J_{7a,8a}$ | $J_{7a,8e}$ | $J_{7e,8a}$ | $J_{7e,8e}$ |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 4 | -12,51 | -12,64 | 12,03 | 3,12 | 3,39 | 3,38 |
| 5 | -12,90 | -12,29 | 12,31 | 3,70 | 3,18 | 3,51 |

^a Fehler: $\pm 0,1$ Hz.

Tabelle 6. Chemische Verschiebungen δ [ppm] der aromatischen Protonen der Verbindungen **1**—**5** (300 MHz, in C)

| | δ , H-8 | δ , H-16 | δ , H-4(6) | δ , H-5 | δ , H-12(14) | δ , H-13 | | |
|----------|-------------------|--------------------|----------------------|-------------------|------------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| 1 | 4,03 | 6,70 | 7,28 | 7,22 | 8,11 | 7,59 | | |
| 2 | 3,82 | 7,58 | 7,26 | 7,16 | CH ₃ :2,78 | 7,17 | | |
| 3 | 4,11 | 5,15 | 7,17 | 7,17 | 7,48 | 7,53 | | |
| | H-3 ² | H-6 ² | H-6 ⁵ | H-9 ² | H-3 ⁴⁽⁶⁾ | H-3 ⁵ | H-9 ⁴⁽⁶⁾ | H-9 ⁵ |
| 4 | 6,75 | 3,88 | 4,03 | 4,29 | 8,14 | 7,61 | 7,06 | 7,27 |
| 5 | 7,65 | 3,51 | 3,73 | 5,63 | 8,18 | 7,66 | 7,14 | 7,36 |

Werte: $\Delta\delta[4(6)a] = -0,4$ ppm, $\Delta\delta[4(6)e] = -0,1$ ppm, vgl. auch ⁵}, die beim Übergang zur bisectonalen Orientierung in eine Tief-feldverschiebung umschlägt*.

Im Hinblick auf die experimentell ermittelten Resonanzlagen der Heteroringprotonen (siehe Tab. 1) fällt nun vor allem die deutliche Differenz zwischen den δ -Werten der Protonen an C-4' und C-6' auf: $\Delta\delta(4'a, 6'a) \approx 0,6$ ppm, $\Delta\delta(4'e, 6'e) \approx 0,3$ ppm. Dies stellt *per se* einen Hinweis auf den Einfluß des Aromaten und damit dessen axiale

* Dies folgt aus einer Modellrechnung.

Orientierung dar* und gilt auch für das Dioxan **3**. Bezogen auf 2-Phenyl-1,3-dithian beobachtet man (vgl. Tab.3) für die mit 6' bezeichneten Protonen eine Verschiebung zu höherem Feld um 0,4—0,6 ppm (6'a) bzw. 0,2—0,4 ppm (6'e), während die 4'a-Protonen eine (deutlich schwächere) Tieffeldverschiebung erfahren; die 4'e-Protonen zeigen gegenüber dem Referenzsystem keine signifikante Änderung.

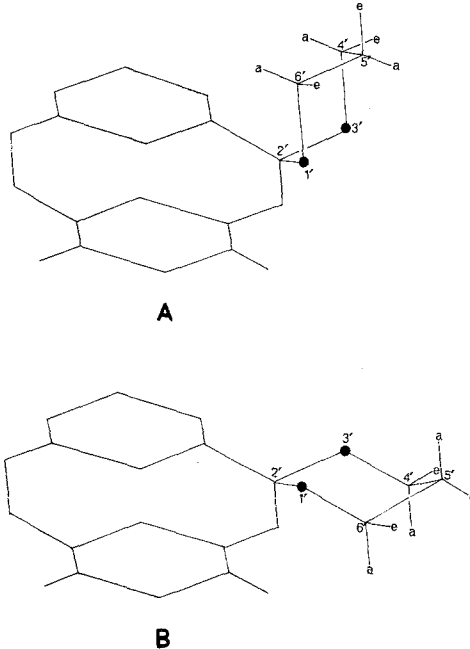


Abb. 5. Zwei partielle Konformationen **A** und **B** für **1—5** mit verschiedener Polarität der Heteroringliganden. (Die Heteroatome sind durch fette Punkte angedeutet)

Bei einer Deutung dieser Befunde muß ggf. einem Einfluß durch den zweiten, mit dem Heteroring nicht direkt verknüpften Benzolring („Benzyligand“) Rechnung getragen werden. Eine Modellrechnung zeigt jedoch, daß dieser Beitrag für **A** und **B** (siehe Abb.5) im Verhältnis zu den beobachteten Effekten gering ist: Bei ungeänderter Resonanzlage der anderen Dithian- (bzw. Dioxan-)protonen ist für **A** eine zusätzliche Abschirmung der dem Benzylteil nächstliegenden Protonen (6') zu erwarten ($|\Delta\delta| \leq 0,2$ ppm), für Konformation **B** ergibt sich eine Verschiebung von H-a an C-6' um $\approx 0,2$ ppm zu tieferem Feld.

* Eine gegenseitige Beeinflussung durch die Heteroatome des gegenüberliegenden Ringes ist wegen der großen (nichtbindenden) Distanzen nur von untergeordneter Bedeutung.

Die Ergebnisse für **1**, **2**, **4** und **5** sind demnach mit einem von der streng gonalen Lage ($\tau = 90^\circ$, siehe Abb. 6) abweichenden, axialen „Phenylliganden“ (Konformation **A**, siehe Abb. 5) im Einklang.

Die Resonanzlagen der 6'-Protonen des Dioxans **3** zeigen das typische Verhalten 2,2-geminal disubstituierter 1,3-Dioxane mit axialem Phenylliganden (vgl. ⁸): Unter Berücksichtigung des 2-Phenyl-1,3-dioxans als Referenz ist das äquatoriale Proton 6' um 0,4 ppm, das axiale dagegen lediglich um 0,3 ppm zu höherem Felde verschoben. Wie bei den Dithianen **1**, **2**, **4** und **5** läßt die Tieffeldverschiebung des 4'-

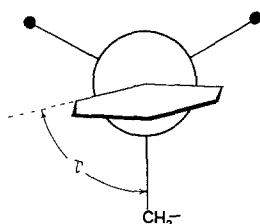


Abb. 6. Projektion auf die C-1—C-15-Bindung in **1** bzw. **3**. Dabei ist der Verkippung dieser Bindung aus der Benzolringebene Rechnung getragen. Zwecks Übersichtlichkeit wurde der Benzolring selbst eben dargestellt. (Die Heteroatome sind durch fette Punkte angedeutet)

Protonen auch hier auf ein Abweichen des Phenylliganden von der streng gonalen Lage schließen (siehe Tab. 3).

Verglichen mit Modellbetrachtungen an den Stammkörpern **1**²⁸ und **3** ist die axiale Lage des Arylrestes (Konformation **A**) bemerkenswert. Die Triebkraft für die zusätzliche Verkippung der Benzolringe im [2.2]-Metacyclophan durch Brückensubstituenten²⁸ scheint also — abgesehen von der dadurch bedingten Änderung rein geometrischer Parameter²⁹ — eher durch das Bestreben ausgelöst zu werden, die energetisch vorteilhafte, axial-gonale Lage bezüglich des Heterocyclus einzunehmen.

Die voranstehenden, aus NMR-Daten abgeleiteten Aussagen bezüglich des Torsionswinkel τ des Phenylliganden („rotamerer Zustand“) werden durch eine Geometriebetrachtung am [2.2]-Metacyclophan system erhärtet.

Unter Bedachtnahme auf die Realgeometrie des [2.2]Metacyclophan³⁰ sind die Benzolringe um $\approx 15^\circ$ aus der durch ihre exocyclischen (Brücken)bindungen definierten Ebene verdreht. Die C-1—C-15-Bindung (Gleiches gilt für die Bindungen C-2—C-3, C-7—C-9 und C-10—C-11) ist daher mit der Benzolringebene nicht mehr koplanar und τ wird (gegenüber dem Idealwert von rund 60°) vergrößert. Substitution der Brücke mit 1,3-Dithianeeinheiten ruft am benachbarten Benzolring einen gleichsinnigen

Zusatzeffekt (nicht genau bekannten Ausmaßes*) hervor^{28,29}. Damit ist $\tau \neq 90^\circ$ zu erwarten, wobei jedoch nicht feststeht, ob $\tau > 90^\circ$ oder $< 90^\circ$ gilt.

Auf dieser Basis kann daher keine eindeutige Zuordnung der mit 4' bzw. 6' bezeichneten Protonen hinsichtlich ihrer Lage zum Metacyclophanskelett erfolgen. Einen Hinweis erhält man jedoch mit Hilfe von **5**, dessen heterocyclische Protonen gegenüber dem Isomeren **4** generell entschirmt sind; die größte relative Verschiebung (bezogen auf **4**) tritt nämlich bei den mit 6' bezeichneten Protonen auf (siehe Tab. 1). Dies kann dem Einfluß der dem Heterocyclus zugewandten (unsubstituierten) Metacyclophaneinheit zugeschrieben werden. (Umgekehrt bewirkt der Schwefel die drastische Tieffeldverschiebung des 8a-Protons von **5**, vgl. Tab. 5.) Diese Zuordnung ist auch mit einem — weiter oben diskutierten — möglichen Zusatzeinfluß durch den „Benzyliganden“ konsistent. Es muß jedoch betont werden, daß die Ergebnisse von einer Vertauschung der 4'- und 6'-Protonen unabhängig sind.

Die für **1** ermittelte Konformation **A** gilt prinzipiell auch für das Dimethylderivat **2**. Die bei **1** (im Vergleich zu 2-Phenyl-1,3-dithian) beobachteten Verschiebungseffekte sind jedoch abgeschwächt (siehe Tab. 1 und 3). Zusammen mit der geänderten Resonanzlage der intraanularen Protonen (siehe Tab. 6) und des Brücken *AB*-Systems (siehe Abb. 4) deutet dies auf eine modifizierte Gesamtgeometrie des Molekülskeletts hin.

Schlußbemerkung

Ungeachtet der starren, gespannten Geometrie des Metacyclophanengerüsts schließen sich die partiellen Konformationen von **1**—**5** eng an die der 2-Alkyl-2-phenyl-1,3-dithiane^{4,5} bzw. -dioxane^{8,13} an, wobei sich der „Benzylrest“ wie eine Alkylgruppe verhält. Die geringfügige Abweichung des Phenylenliganden aus der streng gonalen Lage bringt keine Änderung der Polarität mit sich.

Die sorgfältige Aufnahme der 300 MHz NMR-Spektren verdanken wir Herrn *G. Verhegge* (Universität Gent). Herrn *D. Krois* haben wir für experimentelle Mithilfe, Herrn *Dr. J. Gombos* (beide Universität Wien) für die Aufnahme der 100 MHz NMR-Spektren zu danken. Die Berechnungen an der Anlage CDC, Cyber 73 wurden durch das *Interfakultäre Rechenzentrum* der Universität Wien ermöglicht. Diese Arbeit wurde vom *Ministerie voor Wetenschapsbeleid-België* sowie von dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Österreichs* (Projekt 1010) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **1**^{29,31}, **3**²⁹, **4** und **5**¹⁷ erfolgte nach Angaben der Literatur. Für die Charakterisierung und Reinheitskontrolle verwendete Geräte und Methoden vgl.¹ Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten

* Darüber wird eine im Gange befindliche Röntgenstrukturanalyse³² Aufschluß geben.

Varian-HR 300 (300 MHz) bzw. Varian-XL 100 (100 MHz) bei 25 °C (5–10proz. Lösungen) aufgenommen.

12,14-Dimethyl-1,10-dioxo-[2.2]metacyclophan-bis[propylenthiocetal] (2)

Eine Suspension von 3 g (8,77 mMol) 4,6-Dimethylisophthalaldehyd-bis[propylenthiocetal]¹ in 75 ml absol. THF wurde bei –25 °C unter Rühren mit 20 mMol n-Butyllithium (2N-Lösung in n-Hexan) versetzt und 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Danach wurden innerhalb von 10 Stdn. 2,3 g (8,71 mMol) 1,3-Dibrommethylbenzol in 50 ml absol. THF bei –30 °C zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittel im Vak. wurde mit Benzol extrahiert und zur Trockne eingengt; Ausb. 0,81 g (21 % d. Th.) 2, Schmp. 257–259 °C (aus CHCl₃).

C₂₄H₂₈S₄ (444,72). Ber. S 28,85. Gef. S 29,2.

MS (*m/e*): 444 (44, Molekülion), 339 (100, Basispeak), 278 (9), 266 (11), 265 (12), 247 (7), 245 (7), 233 (12), 230 (7), 221 (7), 216 (10), 215 (14), 202 (9), 194 (7), 193 (17), 192 (23), 191 (8), 186 (7), 172 (7), 171 (10), 150 (13), 149 (9), 148 (14).

Die NMR-Daten sind in den Tab. 1, 2 und 4–6 sowie in Abb. 4 enthalten.

Literatur

- 1 10. Mitt.: H. Keller und H. Lehner, Ann. Chem. (im Druck).
- 2 N. L. Allinger und M. T. Tribble, Tetrahedron Letters **1971**, 3259.
- 3 H. De Beule, D. Tavernier und M. Anteunis, Tetrahedron **30**, 3573 (1974).
- 4 H. T. Kalfj und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **85**, 467 (1966).
- 5 E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **106**, 175 (1975).
- 6 E. Bernaert, M. Anteunis und D. Tavernier, Bull. Soc. Chim. Belg. **83**, 357 (1974).
- 7 V. E. Kataev, S. G. Vulfson, A. N. Verestschagin, M. Anteunis, D. Tavernier und N. Hosten, Bull. Soc. Chim. Belg. **85**, 103 (1976).
- 8 E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 1 (1976).
- 9 H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Mh. Chem. **108**, 113 (1977).
- 10 E. N. Klimovickij, L. K. Juldascheva, A. N. Verestschagin, G. N. Segeeva und S. A. Debelaja, Izv. Akad. Nauk (SSSR), Ser. Khim. **1975**, 1070.
- 11 H. Keller, E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 949 (1976).
- 12 D. Tavernier und M. Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belg. **82**, 405 (1973).
- 13 M. J. O. Anteunis, D. Tavernier und F. Borremans, Heterocycles **4**, 293 (1976).
- 14 R. H. Boyd, J. Chem. Phys. **49**, 2574 (1968).
- 15 H. T. Kalfj und C. Romers, Acta Cryst. **20**, 490 (1966).
- 16 A. J. De Kok und C. Romers, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **89**, 313 (1970).
- 17 H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 565 (1976).
- 18 H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 1281 (1976).
- 19 H. R. Buys, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **89**, 1244 (1970).
- 20 E. M. Engler und P. Laszlo, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1317 (1971) und dort zitierte Literatur; K. Nikki, N. Nakagawa und Y. Takeuchi, Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 2902 (1975).
- 21 A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, in: Computer Programs for Chemistry (D. F. Detar, Hrsg.), Bd. 1. New York: Benjamin. 1968.

- ²² *J. B. Lambert*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 87 (1971).
- ²³ *H. R. Buys*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **89**, 1253 (1970).
- ²⁴ *Ch. Krieger*, *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **107**, 19 (1976).
- ²⁵ *H. Keller*, *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **108**, 1371 (1977); *C. E. Johnson* und *F. A. Bovey*, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
- ²⁶ *H. Keller*, Dissertation, Universität Wien, 1977.
- ²⁷ *K. Bergesen*, *B. M. Carden* und *M. J. Cook*, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1976**, 345.
- ²⁸ *C. Glotzmann*, *E. Haslinger*, *E. Langer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **106**, 187 (1975).
- ²⁹ *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **105**, 895 (1974).
- ³⁰ *C. J. Brown*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278.
- ³¹ *T. Hylton* und *V. Boekelheide*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6887 (1968).
- ³² *J. C. Schuster*, private Mitteilung.