

STERISCHE WECHSELWIRKUNGEN IM INNERN MAKROCYCLISCHER

VERBINDUNGEN I:

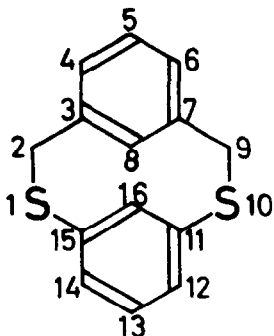
1.10-DITHIA[2.2]-METACYCLOPHAN UND 1.10-DITHIA-8-AZA[2.2]METACYCLOPHAN

Fritz Vögtle

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

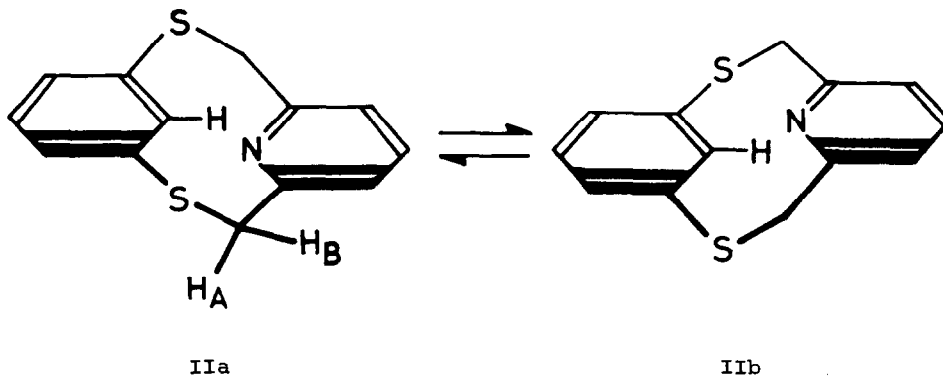
(Received in Germany 8 May 1968; received in UK for publication 16 May 1968)

1.10-Dithia[2.2]metacyclophan (I) und 1.10-Dithia-8-aza[2.2]metacyclophan (II)¹⁾, die uns wegen der sterischen Wechselwirkung der in 8- und 16-Stellung



I

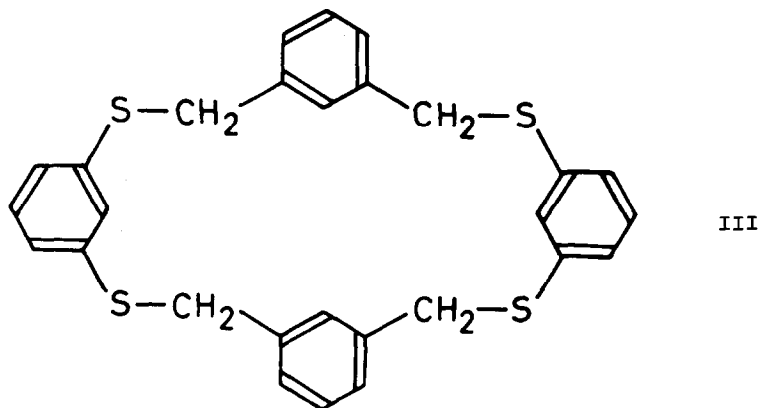
einander gegenüberliegenden Atome interessierten, erhielten wir durch Umsetzung von m-Xylylendibromid bzw. 2.6-Bis-(brommethyl)-pyridin mit dem Di-



natriumsalz des Dithioresorcins unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in 21- bzw. 29-proz. Ausbeute.

Beide Verbindungen (farblose Kristalle; I: $F_p = 145-6^\circ \text{ C}$; II: $F_p = 172-3^\circ \text{ C}$) wurden außer durch Elementaranalyse durch Massenspektrometrie (M^+ : m/e 244 bzw. 245) und Protonenresonanz charakterisiert ²⁾. Wie beim [2.2]Metacyclophan selbst ³⁾ läßt die magnetische Ungleichwertigkeit der CH_2 -Protonen (AB-System; I: $\tau_A = 6.72$, $\tau_B = 6.11$, $J_{AB} = 12 \text{ Hz}$, in CCl_4 ; II: $\tau_A = 6.46$, $\tau_B = 6.10$, $J_{AB} = 12 \text{ Hz}$, in CDCl_3) und die bei bemerkenswert hoher Feldstärke stattfindende Resonanz der in die Ringmitte ragenden Wasserstoffatome in 8- bzw. 16-Stellung (I: $\tau_{\text{H}(8)} = 5.62$, $\tau_{\text{H}(16)} = 4.61$, in CCl_4 ; II: $\tau_{\text{H}(16)} = 4.35$, in CDCl_3) auf eine nichtebene, treppenförmige Struktur schließen.

Die von Reindel und Schuberth ⁴⁾ ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips aus *m*-Xylylendibromid und Dithioresorcin dargestellte Verbindung ($F_p = 235^\circ \text{ C}$) derselben Elementarzusammensetzung wie I, für die diese Autoren die Strukturen



I und III in Betracht zogen, isolierten wir bei Einhalten der von ihnen angegebenen Versuchsbedingungen in 9-proz. Ausbeute; bei dieser Verbindung handelt es sich, wie Massenspektrum (M^+ : m/e 488) und $^1\text{H-NMR}$ ($\tau_{\text{CH}_2} = 6.07$, Singlett; in CDCl_3) beweisen, um reines III.

Wie aus der Temperaturunabhängigkeit der Protonenresonanz (Lösungsmittel Diphenyläther) hervorgeht, zeigt I - wie [2.2]Metacyclophan ⁷⁾ - selbst bei 180° C noch keine konformative Flexibilität, obwohl der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen in 8- und 16-Stellung gegenüber dem [2.2]Metacyclophan wegen des größeren Bindungsabstands der 1.2- und 9.10-C—S-Bindungen aufgeweitet ist (C-C: 1.54 Å; C-S: 1.82 Å) ⁵⁾.

Im Gegensatz dazu ist das ¹H-NMR-Spektrum von II temperaturabhängig: Das bei Raumtemperatur vorliegende AB-System der CH₂-Gruppen geht oberhalb 140° C in ein scharfes Singlett über (Koaleszenztemperatur T_c = 125 ± 3° C; in Diphenyläther); mit Δν = 7.2 Hz errechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante k_c des Vorgangs IIa ⇌ IIb bei 125° C ein Wert von 67 sec⁻¹. Die freie Enthalpie der Aktivierung ΔG_c[‡] ergibt sich zu 20.1 ± 0.3 kcal/Mol bei 125° C ⁶⁾. Dieser Befund ist im Zusammenhang mit der Frage der Raumbeanspruchung einsamer Elektronenpaare im Vergleich zu derjenigen von Wasserstoffatomen von Interesse, ⁷⁾ die Veränderung des Raumbedarfs der Elektronen und H-Atome in 8- und 16-Stellung durch Substituenteneffekte soll durch Bestimmung der ΔG_c[‡]-Werte von in den aromatischen Ringen substituierten II-Derivaten untersucht werden. - Die Darstellung des 8.16-Diaza-Analogen von I sowie die der II entsprechenden Verbindung, bei der die S-Atome durch CH₂- und andere Gruppen ersetzt sind, ist im Gange.

Herrn Prof.H.A.Staab danke ich sehr herzlich für wertvolle Anregungen und großzügige Unterstützung. Den Herren L.Schunder, O.Zelesny und H.Rodewald sei für tüchtige präparative Mitarbeit gedankt.

1) Bezeichnung in Anlehnung an W.M.Schubert, W.A.Sweeney und H.K.Latourette, J.Amer.chem.Soc. 76, 5462 (1954); R.W.Griffin Jr., Chem.Reviews 63, 45 (1963).

- 2) I bildet mit H_2O_2 das entsprechende Disulfon: $\text{Fp} = 364^\circ \text{C}$, Zers.; Molekulargewicht (massenspektrometrisch, M^+) 308.
- 3) vgl. B.H.Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, New York - London 1964, S. 407 ff.
- 4) F.Reindel und L.Schuberth, Chem.Ber. 57, 369 (1924); vgl. l.c. ³⁾, S. 76.
- 5) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication Nr.18, The Chemical Society, London 1965.
- 6) Rechenverfahren und Meßmethodik: vgl. A.Mannschreck, G.Rissmann, F.Vögtle und D.Wild, Chem.Ber. 100, 335 (1967).
- 7) vgl. I.Gault, B.J.Price und I.O.Sutherland, Chem.Comm. 1967, 540; dort weitere Literaturhinweise.