

STERISCHE WECHSELWIRKUNGEN IM INNERN CYCLISCHER VERBINDUNGEN, III <sup>1)</sup>:

11-GLIEDRIGE DITHIA-METACYCLOPHANE

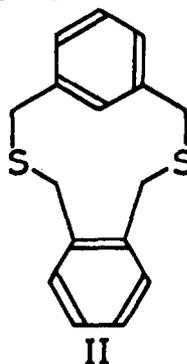
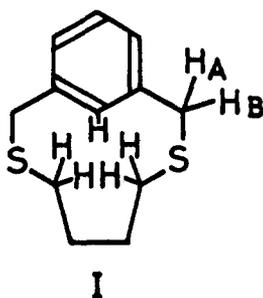
Fritz Vögtle

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 5 September 1968; received in UK for publication 13 September 1968)

Nozaki et al. berichteten kürzlich über die Darstellung von "[8] (2.5)Heterophanen" mit 11-gliedrigem Ring <sup>2)</sup>. Für eine der beschriebenen Verbindungen, [8] (2.5)Thiophenophan, erhielten die Autoren zwar ein temperaturabhängiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, quantitative Messungen sind jedoch wegen der Überlappung verschiedener Absorptionen und ungünstiger Kopplungsverhältnisse bei diesem Verbindungstyp kaum möglich.

Wir fanden nun, daß sich die Dithia-metacyclophane I und II mit gleich-



falls 11-gliedrigem Ringsystem zur Untersuchung der konformativen Flexibilität, deren Ausmaß hier nach Modellbetrachtungen wesentlich von den sterischen Wechselwirkungen der Atome im 11-Ring-Innern abhängen sollte, besser eignen, weil bei ihnen die Benzylprotonen-Resonanzen getrennt von den übrigen Absorptionen erscheinen.

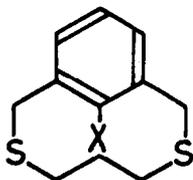
I (Fp = 83-4°C; m/e = 224) und II (Fp = 172-3°C; m/e = 272) isolierten wir bei der Umsetzung von  $\omega,\omega'$ -Dibrom-m-xylol mit 1.4-Dimercaptobutan bzw.  $\omega,\omega'$ -Dimercapto-o-xylol in Äthanol unter Beachtung des Verdünnungsprinzips (Ausbeute

21 bzw. 13 %).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum absorbieren die Benzylprotonen von I bei  $35^\circ\text{C}$  als Singulett ( $\tau = 6.27$ , in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>3)</sup>. Bei  $-80^\circ\text{C}$  ist diese Absorption gegenüber dem Standard-Signal sehr stark verbreitert. Nimmt man für die Differenz  $\Delta\nu$  der chemischen Verschiebungen von  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$  einen Wert von 50 Hz an<sup>4)</sup>, so ergibt sich die freie Enthalpie  $\Delta G^\ddagger_\text{C}$  der Aktivierung des intramolekularen Umklappvorgangs zu kleiner als 9.1 kcal/Mol<sup>6)</sup>.

II zeigt im Protonenresonanz-Spektrum bei  $35^\circ\text{C}$  zwei  $\text{CH}_2$ -Signale, bei  $\tau = 6.41$  und  $6.88$ <sup>7,3)</sup> (in  $\text{CDCl}_3\text{-CS}_2$  4:1). Beide Absorptionen sind bei  $-80^\circ\text{C}$  im Vergleich zum TMS-Signal sehr stark verbreitert. Setzt man auch hier  $\Delta\nu = 50$  Hz, so erhält man für  $\Delta G^\ddagger_\text{C}$  wieder einen Wert von kleiner als 9.1 kcal/Mol. I und II zeichnen sich demnach offenbar durch eine höhere konformative Beweglichkeit aus als [8]-(2.5)Thiophenophan<sup>2)</sup>, dessen Protonenresonanz sich zwischen Raumtemperatur und  $+150^\circ\text{C}$  noch verändert.

Im Gegensatz zu der gefundenen raschen intramolekularen Beweglichkeit der 11-gliedrigen Dithia-metacyclophane I und II ergaben vorläufige Versuche an 10-Ringen des Typs III eine recht hohe Barriere für den Umklappvorgang. Für



III

III ( $\text{X} = \text{F}$ )<sup>9)</sup> ( $\text{Fp} = 69\text{-}70^\circ\text{C}$ ) beobachteten wir beispielsweise im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $35$  bis  $180^\circ\text{C}$  ein AB-System für die Benzylprotonen<sup>10,11)</sup> ( $\tau_\text{A} = 5.63$ ,  $\tau_\text{B} = 6.60$ ,  $J_\text{AB} = 13$  Hz; in  $\text{CDCl}_3$ ); für  $\Delta G^\ddagger_\text{C}$  resultiert mit  $\Delta\nu = 63$  Hz (in Diphenyläther) ein Wert von größer als 22.5 kcal/Mol.

Durch Untersuchung von Verbindungen der Typen I und II, bei denen das "innere" aromatische H-Atom (bzw.  $\text{>C-X}$  in III) durch Atome bzw. Gruppen verschiedener Raumerfüllung ersetzt ist, soll der Beitrag der sterischen Wechselwirkung im Ringinnern an der Höhe der Barriere des Umklappvorgangs von dem

durch die Ringspannung allein bewirkten Anteil abgegrenzt werden. - Auch die Darstellung der entsprechenden Dioxa-metacyclophane ist geplant.

Herrn Prof.Dr.H.A.Staab danke ich herzlich für die wirksame Unterstützung dieser Arbeit. Frl.L.Mijovic, Frl.R.Schäfer und Frl.S.Zobeley bin ich für experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

#### Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) II.Mitteil.: F.Vögtle u.L.Schunder, Liebigs Ann.Chem., im Druck.
- 2) H.Nozaki, T.Koyama, T.Mori u.R.Noyori, Tetrahedron Letters 1968, 2181.
- 3) Das im 11-Ring-Innern liegende aromatische Wasserstoffatom erscheint im Falle von I zusammen mit den übrigen aromatischen Protonen im Bereich von  $\tau = 2.46-3.0$  (in  $\text{CDCl}_3$ ), bei II absorbiert es getrennt bei deutlich höherer Feldstärke:  $\tau = 4.05$  (in  $\text{CDCl}_3\text{-CS}_2$  4:1).
- 4) Diese Annahme ist plausibel, da die  $\Delta\nu$ -Werte von III und die der 1.10-Dithia[2.2]metacyclophane <sup>5)</sup> in dieser Größenordnung liegen.
- 5) F.Vögtle, Tetrahedron Letters 1968, 3623.
- 6) Zur Methodik vgl. A.Mannschreck, G.Rissmann, F.Vögtle u.D.Wild, Chem.Ber. 100, 335 (1967).
- 7) Über die temperaturunabhängige Protonenresonanz des zu II isomeren 2.11-Dithia[3.3]metacyclophans berichteten T.Sato, M.Wakabayashi, M.Kainosho u. K.Hata, Tetrahedron Letters 1968, 4185. Für ein weiteres Isomeres, "Di-oxylendisulfid" (5.7.12.14-Tetrahydro-dibenzo[c,h][1.6]dithiecin) <sup>8)</sup>, fanden wir beim Abkühlen eine Aufspaltung des  $\text{CH}_2$ -Singulett in ein AB-System:  $\tau_{\text{CH}_2} = 6.57$  bei  $35^\circ\text{C}$ , in  $\text{CDCl}_3$ ;  $T_C = -47^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 12$  Hz;  $\Delta G_C^\ddagger = 11.6$  kcal/Mol.
- 8) W.Autenrieth u.A.Brüning, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 183 (1903).
- 9) Es ist uns bisher nicht gelungen, III (X=H) bei der Umsetzung von  $\omega,\omega'$ -Dibrom-m-xylol mit 1.3-Dimercaptopropan zu isolieren; wir erhielten statt-

dessen das entsprechende Dimere ( $T_p = 116-7^\circ\text{C}$ ), dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett für die Benzylprotonen aufweist. Dagegen fielen III ( $X = \text{F}$ ), III ( $X = \text{Cl}$ ) und III ( $X = \text{Br}$ ) jeweils als Gemische mit den Verbindungen doppelten Molekulargewichts (mit 20-gliedrigem Ring) an.

- 10) Das AB-System ist durch Kopplung mit dem Fluor-Kern weiter aufgespalten ( $J_{\text{FH}_A} = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{FH}_B} = 2.0 \text{ Hz}$ ).
- 11) Interessanterweise tritt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III ( $X = \text{F}$ ) eine  $\text{CH}_2$ -Absorption im Bereich von  $\tau = 9.8-10.4$  (Multiplett) auf. Resonanzen bei ähnlich hoher Feldstärke haben Nozaki et al. <sup>2)</sup> beim [8] (2.5)Thiophenophan beobachtet.