

Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-ene

Hans-Friedrich Grützmaier* und Jürgen Schmiegel

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Postfach 8640, Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 23. März 1989

Key Words: Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-enes / Metacyclophanes / Photoisomerization

Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-ene **5a–f** mit $n = 6, 7, 8, 10, 12$ und 16 werden nach dem „Rigid-Group“-Prinzip durch Kuppelung von 1,2-Bis[3-(brommethyl)phenyl]-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidindion (**2**) mit entsprechenden $1,\omega$ -Alkandithiolen **3a–f** unter Anwendung der Verdünnungsmethode und anschließende Abspaltung der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe hergestellt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beweisen für **5a** ($n = 6$) und für **5b** ($n = 7$) eine *cis*-Azokonfiguration mit schneller *anti/anti'*-Konformationsumwandlung, für **5d–f** mit längeren Verbindungsketten eine *trans*-Azokonfiguration. Alle *trans*-Isomere lassen sich photochemisch bei $\lambda = 369$ nm quantitativ in die *cis*-Isomere umwandeln. *cis-5b* liefert unter diesen Bedingungen ein photostationäres *cis/trans*-Gemisch mit ca. 60% des erheblich gespannten *trans-5b*, während **5a** weder thermisch noch photochemisch in das *trans*-Isomere übergeführt werden kann.

Kürzlich berichteten wir über Synthese und Eigenschaften von Dithia-diaza[n.2]paracyclophanen¹⁾. Diese Heteracyclophane besitzen eine Azogruppe als kurze Brücke der *para*-verknüpften Benzolringe und lassen sich daher auch als [n]Paraazobenzolophane beschreiben. Bei hinreichend kurzer Verbindungskette kann im Diaza-paracyclophan nur eine *cis*-Azobenzolkonfiguration vorliegen, bei längerer Kette ist sowohl eine *cis*- als auch eine *trans*-Anordnung möglich. Die *cis/trans*-Photoisomerisierung von Azobenzolen ist gut bekannt²⁾. Die Übertragung der Isomerisierung auf die Dithia-diaza[n.2]paracyclophane führt zu einfachen photosensitiven Phanen, die ihre Molekülgestalt definiert bei Belichtung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ändern. Besonders bei mittleren Längen der Kette konnten dabei interessante konformative Effekte NMR-spektroskopisch beobachtet werden¹⁾.

Metacyclophane können sowohl eine *syn*-Konformation mit übereinanderliegenden Benzolringen als auch eine stufenförmige *anti*-Konformation einnehmen. [n.2]Metacyclophane ($n > 3$) sind im allgemeinen konformativ beweglich und bevorzugen die *anti*-Konformation³⁾. Für das 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-en konnten wir jedoch zeigen⁴⁾, daß in CDCl_3 *syn*- und *anti*-Konformation am Gleichgewicht mit ähnlichen Konzentrationen beteiligt sind, und daß in $[\text{D}_6]$ -Aceton und anderen polaren Lösungsmitteln die *syn*-Konformation durch spezifische Solvation oder Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls bevorzugt wird. Für Dithia-diaza[n.2]metacyclophane mit langer Verbindungskette sind neben Stereoisomeren mit *cis/trans*-Konfiguration an der Azobrücke eine größere Vielfalt von Konformationen möglich, wobei ebenfalls photosensi-

Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-enes

Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-enes **5a–f** with $n = 6, 7, 8, 10, 12,$ and 16 have been prepared by using the rigid-group principle and the high-dilution technique by coupling of 1,2-bis[3-(bromomethyl)phenyl]-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidindione (**2**) with appropriate $1,\omega$ -alkanedithiols **3a–f** and subsequent removal of the dimethylmalonyl protecting group. The $^1\text{H-NMR}$ spectra establish a *cis*-azoconfiguration and a fast *anti/anti'*-conformational change for **5a** ($n = 6$) and **5b** ($n = 7$) and a *trans*-azoconfiguration for **5d–f** containing larger bridges. *trans-5d–f* isomerize photochemically at $\lambda = 369$ nm quantitatively into the *cis*-isomers. *cis-5b* yields under the same conditions a photostationary *cis/trans* mixture containing ca. 60% of the considerably strained *trans-5b*, while **5a** is neither thermally nor photochemically transformed into the *cis* isomer.

tive Cyclophane vorliegen und zudem Lösungsmittelleffekte auf das Konformationsgleichgewicht möglich scheinen.

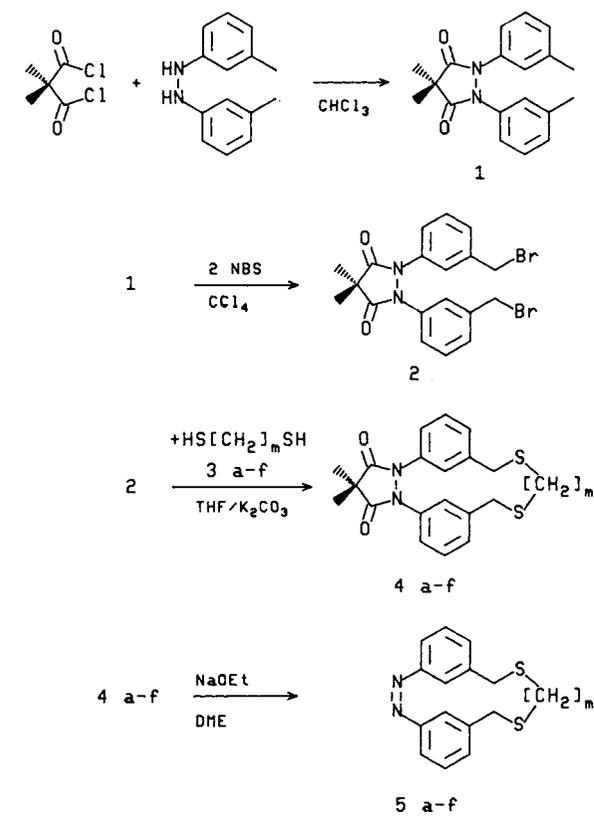
Im Rahmen einer verbesserten Synthese des 2-Thia-10,11-diaza[3,2]metacyclophan-10-ens⁵⁾ nach dem „Rigid-Group“-Prinzip⁶⁾ wurde 1,2-Bis[3-(brommethyl)phenyl]-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidindion (**2**) als Vorstufe verwendet. **2** enthält die Hydrazobenzoleinheit in einer relativ starren *cis*-Anordnung, so daß die reaktiven Brommethylsubstituenten in den *meta*-Positionen für den Cyclophanringschluß sterisch günstig angeordnet sind. **2** eignet sich damit gut zum Aufbau von Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-enen. Wir berichten in dieser Arbeit über Synthese und spektroskopische Eigenschaften dieser Diaza-metacyclophane.

Synthesen

2 kann durch direkte Photobromierung des 4,4-Dimethyl-1,2-bis(3-methylphenyl)-3,5-pyrazolidindions (**1**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bei sorgfältiger Reaktionsführung mit 46% Ausbeute erhalten werden (Schema 1). Das Pyrazolidinderivat **1** ist durch Kondensation von Dimethylmalonsäuredichlorid mit *m*-Hydrazotoluol unter speziellen Bedingungen gut zugänglich.

Die Ausbeute beim nachfolgenden Ringschluß zu den Diaza-metacyclophanen **4a–f** durch Umsetzung mit $1,\omega$ -Alkandithiolen **3a–f** hängt erheblich von der Reinheit des Dibromids **2** ab. Es ist deswegen eine Abtrennung von unter- und überbromierten Verunreinigungen durch Chromatographie an Mitteldrucksäulen (Eluens Petrolether/Essigsäure-ethylester, 9:1) unbedingt notwendig. Das Dibromid **2** ist ebenso reaktiv wie das *para*-Isomere¹⁾ und läßt sich

Schema 1



	a	b	c	d	e	f
m	2	3	4	6	8	12

unter Anwendung des Verdünnungsprinzips glatt mit **3a–f** in Tetrahydrofuran (THF) oder Benzol in Anwesenheit von trockenem K_2CO_3 phasentransfer-katalytisch zu den *N,N'*-geschützten Dithia-diaza[n.2]metacyclophan-Derivaten **4a–f** umsetzen.

Die *N,N'*-geschützten Diazacyclophane **4** werden nach Säulenchromatographie als farblose Verbindungen mit Ausbeuten von 36% (**4a**) bis 64% (**4f**) erhalten. Anders als bei den Diaza-paracyclophan-Derivaten¹⁾ hat die Größe des entstehenden Ringes, sorgfältige Reaktionsführung vorausgesetzt, keinen Einfluß auf die Ausbeute. Offensichtlich ist die Ringspannung bei allen **4a–f** wenig unterschiedlich und wegen der Flexibilität des Metacyclophangerüsts gering. Die Freisetzung der Dithia-diaza[n.2]metacyclophane **5a–f** durch Abspalten der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe und schonende Oxidation der zunächst entstehenden Methyldiazobenzolophane gelingt durch Behandeln mit überschüssigem Natriumethanolat in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur mit guten Ausbeuten. Auch bei diesem Reaktionsschritt macht sich anders als bei den analogen Diaza-paracyclophanen¹⁾ kein durch die Ringgröße bestimmter Stabilitätsunterschied bei den Ausbeuten bemerkbar. Ein (oxidativer) Ringschluß zu 9,10-Diazaphenanthren-Derivaten, der beim 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-en unter den verschiedensten Reaktionsbedin-

gungen so außerordentlich leicht erfolgt⁴⁾, wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Tab. 1. Ausbeuten und Gleichgewichtsverhältnisse der *cis/trans*-Isomeren^{a)} **5**

Verbindung	Ausb. (%)	<i>cis/trans</i> -Verhältnis (%)	Verbindung	Ausb. (%)	<i>cis/trans</i> -Verhältnis (%)
5a	51	100:0	5d	75	10:90
5b	63	70:30	5e	66	< 1:99
5c	79	40:60	5f	72	< 1:99

^{a)} Bei Raumtemperatur und diffusem Tageslicht.

Die Dithia-diaza[n.2]metacyclophane **5a–f** bilden orangerote bis rote Kristalle, wobei mit steigendem *n* eine deutliche Farbvertiefung beobachtet wird. Die Diazametacyclophane **5b–d** (*n* = 7, 8, 10) fallen als *cis/trans*-Gemische an, die sich dünnschichtchromatographisch in das gelbliche *cis*-Isomere mit kleinerem R_f -Wert und das tiefrote *trans*-Isomere trennen lassen. Nach der Trennung stellt sich jedoch bei Raumtemperatur und bei diffusem Tageslicht schnell die Gleichgewichtsmischung wieder ein.

Die Massenspektren der *N,N'*-geschützten Diazacyclophane **4a–f** zeigen jeweils ein intensives Signal für M^{++} ; mit der Ausnahme **4d** stellt dies den Basispeak des Spektrums dar. Sehr intensive M^{++} sind bei Cyclophanen häufig zu beobachten. Das typische Fragmentation von **4a–f** bei $m/z = 306/305$ kommt durch die Abspaltung der eingebauten Dithiabrücke zustande; Abspaltung der Schutzgruppe daraus liefert das Ion $m/z = 207$. Weitere typische Ionen für die mit einem *N,N'*-Dimethylmalonylrest geschützten Cyclophane sind $m/z = 132$ und 146.

Die freien Dithia-diaza-metacyclophane **5a–f** liefern im EI-Massenspektrum ebenfalls intensive Peaks für die Molekül-Ionen, deren Intensität mit größerer Kettenlänge zunimmt und bei **5e** und **5f** 100% erreicht. Der Basispeak der kleineren Cyclophane entsteht durch ein Ion $m/z = 180$ mit der Masse des Dihydrophenanthrens. Im oberen Massenbereich beobachtet man ferner ein intensives Signal bei $m/z = 211$. Die Masseneinbestimmung ergibt, daß dieses Ion durch den Verlust der N_2 -Brücke und entsprechender (C,H,S)-Fragmente aus der zweiten Brücke entsteht. Der Verlust von N_2 ist eine typische massenspektrometrische Fragmentierung für aromatische Azoverbindungen. Im unteren Massenbereich spiegeln die Fragment-Ionen $C_7H_6^+$ und $C_7H_5^+$ ($m/z = 90$ bzw. 89) den Aufbau der Moleküle aus zwei C_7H_6 -Einheiten gut wider.

Die UV-Spektren zeigen im Gegensatz zu den Dithia-diaza[n.2]paracyclophanen¹⁾ keine großen Unterschiede für die einzelnen Isomere. Dies entspricht der Erwartung, daß alle Metacyclophane **5a–f** wenig gespannte Verbindungen sind.

¹H-NMR-Spektroskopie

Zur Zuordnung der *cis/trans*-Konfiguration an der Azogruppe der Dithia-diaza[n.2]metacyclophane **5a–f** und

zur Untersuchung der Konformationen eignet sich die ^1H -NMR-Spektroskopie gut. *trans-meta*-Azotoluol liefert im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) das erwartete Signalmuster für die Protonen der aromatischen Ringe bei $\delta > 7.2$, wobei das Singulett für das isolierte Proton zwischen Azo- und Methylsubstituent (im folgenden mit H_i bezeichnet) bei $\delta = 7.71$ erscheint. Für die Methylsubstituenten wird ein Singulett bei $\delta = 2.46$ beobachtet. Für das *cis-meta*-Azotoluol, das im Gemisch mit dem *trans*-Isomeren durch Bestrahlen der CDCl_3 -Lösung erhalten wird, erscheinen die Signale der Protonen an den aromatischen Ringen bei $\delta < 7.2$ mit dem Singulett für H_i bei $\delta = 6.78$, und die Methylsubstituenten liefern ein ebenfalls hochfeldverschobenes Singulett bei $\delta = 2.28$. Schließlich kann aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums des 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-ens⁴⁾ erwartet werden, daß auch bei den größeren Cyclophanen **5a–f** sich die *syn*- und *anti*-Konformationen durch eine besonders ausgeprägte Hochfeldverschiebung des Signals von H_i in der *anti*-Form unterscheiden.

Dreiding-Modelle zeigen, daß eine planare Azobenzoleinheit spannungsfrei erst beim Dithia-diaza[10.2]metacyclophan-en **5d** ($n = 10$) möglich sein sollte und insbesondere das Dithia-diaza[6.2]metacyclophan-en **5a** nur eine *cis*-Azokonfiguration einnehmen kann. Das ^1H -NMR-Spektrum von **5a** ($[\text{D}_8]$ Toluol, Tab. 2) zeigt dann auch das für die *cis*-Form erwartete hochfeldverschobene Multiplett der drei benachbarten Protonen der aromatischen Ringe bei $\delta = 6.92$, während das Singulett von H_i bei $\delta = 5.83$ besonders auffällig hochfeldverschoben ist. **5a** liegt demnach in einer *cis-anti*-Konformation vor; Hinweise auf die *cis-syn*-Konformation wie beim 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-en⁴⁾ sind nicht vorhanden. Für die benzylichen Protonen von **5a** wird im NMR-Spektrum (CDCl_3) bis 336 K stets ein scharfes Singulett beobachtet. Für die *anti*-Konformation eines Metacyclophans bedeutet dies einen schnellen Wechsel auch bei tiefen Temperaturen zwischen der *anti*- und der *anti'*-Konfiguration.

Das ^1H -NMR-Spektrum beweist auch für das Dithia-diaza[7,2]metacyclophan-en **5b** eine Bevorzugung der *cis-anti*-Anordnung (Tab. 2). Die längere Kette erlaubt jedoch ein

stärkeres Auseinanderrücken der Benzolringe, so daß die Hochfeldverschiebung von H_i ($\delta = 6.12$) geringer ausfällt als bei **5a**. Entgegen der Erwartung sind jedoch im NMR-Spektrum von **5b** auch schon die Signale des *trans*-Isomeren vorhanden; und eine Auswertung der Integrale ergibt einen Anteil der *trans*-Form von ca. 30%. Ebenso erweist sich **5c** aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums als ein Gemisch der *cis/trans*-Isomeren, in dem jetzt die *trans*-Form sogar mit einem Anteil von ca. 60% überwiegt. In der *trans*-Form absorbiert H_i bei $\delta = 7.83$ als Singulett mit Feinstruktur (Tab. 2). Das Dublett bei $\delta = 7.66$ ($J_{\text{AB}} = 8$ Hz) kann dem aromatischen Proton H_A in Nachbarschaft zur Azogruppe zugeordnet werden. Das Triplet von H_B erscheint bei $\delta = 7.10$ ($J_{\text{AB}} = J_{\text{BC}} = 8$ Hz), während H_C , benachbart zur zweiten Brücke im Molekül, bei $\delta = 6.86$ absorbiert und ebenfalls zu einem Dublett mit Feinstruktur aufspaltet. Die benzylichen Protonen ergeben ein Singulett bei $\delta = 3.52$, während die Protonen der zum S-Atom α -ständigen CH_2 -Gruppe der zweiten Brücke ein charakteristisches Multiplett bei $\delta = 2.20$ liefern. Auch die Signalform des Multipletts der Protonen der zum S-Atom β -ständigen CH_2 -Gruppe bei $\delta = 1.42$ ist charakteristisch für die *trans*-Form. In der *cis*-Form absorbiert H_i als Singulett hochfeldverschoben bei $\delta = 6.25$. Die Signale für H_A und H_B sind ebenfalls hochfeldverschoben, das von H_C dagegen nicht. Die Absorptionen von H_A und H_C überlagern sich bei $\delta = 6.82$, während H_B ein nicht gut aufgelöstes Triplet bei $\delta = 6.62$ liefert. Die benzylichen Protonen erscheinen nun bei $\delta = 3.10$ als Singulett, und die Protonen der CH_2 -Gruppen zwischen den S-Atomen der Dithiabrücke zeigen charakteristische, hochfeldverschobene Multipletts bei $\delta = 1.76$ und 1.11. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die Protonen beider Isomeren sind so gut zu erkennen.

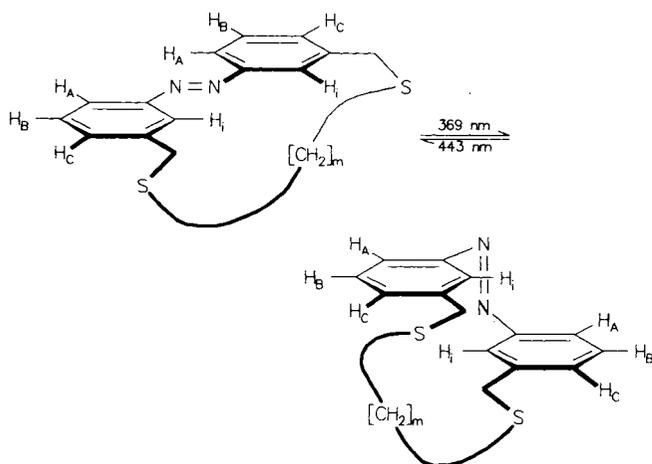
Für die Dithia-diaza[10.2]-, -[12.2]- und -[16.2]-metacyclophan-ene **5d–f** werden in $[\text{D}_8]$ Toluol nur die ^1H -NMR-Spektren der *trans*-Isomeren gefunden. Diese zeichnen sich durch ein H_i -Signal bei besonders tiefem Feld bei $\delta = 7.96$ (**5d**), 7.90 (**5e**) und 7.93 (**5f**) aus (Tab. 2).

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Konformeren von **5a–f** werden durch das Lösungsmittel nicht erkennbar

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte) der Dithia-diaza-metacyclophane **5** in $[\text{D}_8]$ Toluol [ppm]

	H_A	H_B	H_C	H_i	H_{Benzyl}	$\text{H}_{(\text{CH}_2)}$	
5a , <i>cis</i>		6.92 m		5.83 s	2.90 s	1.84 s	
5b , <i>cis</i>	6.61 d		6.98 m	6.12 s	2.98 s	1.85 t	1.14 m
<i>trans</i>	7.62 d	7.06 t	6.74 d	7.45 s	3.38 s	1.95 m	1.61 m
5c , <i>cis</i>	6.82 dd	6.62 t	6.82 dd	6.25 s	3.10 s	1.76 m	1.11 m
<i>trans</i>	7.66 d	7.10 t	6.86 d	7.83 s	3.52 s	2.20 m	1.41 m
5d , <i>cis</i>	6.59 d	6.80 t	6.88 t	6.45 s	3.16 s	2.01 t	1.10 m
<i>trans</i>	7.76 d	7.14 t	—	7.96 s	3.53 s	2.23 t	1.47 m 1.23 m
5e , <i>cis</i>	6.56 d	6.86 t	6.94 d	6.68 s	3.19 s	2.05 t	1.30 m
<i>trans</i>	7.86 d	7.14 t	7.14 d	7.90 s	3.48 s	2.09 t	1.46 m 1.10 m
5f , <i>cis</i>	6.39 d	6.75 t	6.81 d	6.78 s	3.25 s	2.05 s	1.10 m
<i>trans</i>	7.85 d	7.15 t	7.26 d	7.93 s	3.46 s	2.22 t	1.37 m 1.16 m 1.06 m
<i>m</i> -Azotoluol							
<i>cis</i>	6.52 d	7.08 t	6.95 d	6.78 s	2.27 s		
<i>trans</i>	7.73 d	7.40 t	7.29 d	7.73 s	2.46 s		

Schema 2



beeinflusst. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen beim Wechsel von CDCl_3 zu CD_3CN oder $[\text{D}_8]$ Toluol nur vergleichsweise geringfügige Veränderungen auf. Die bemerkenswerte Koordination von Lösungsmittelmolekülen, die für das 2-Thia-10,11-diaza[3.2]metacyclophan-10-en beobachtet wurde⁴⁾, wiederholt sich also bei den größeren Dithia-diaza-metacyclophanen **5a–f** nicht. Wie die Dithia-diaza[*n*.2]paracyclophane-ene¹⁾ lassen sich jedoch *trans*-**5c–f** durch Bestrahlen bei $\lambda = 369$ nm in CD_3CN oder in $[\text{D}_8]$ Toluol glatt zu den *cis*-Verbindungen photoisomerisieren (Schema 2). Für *cis*-**5c** weist die Lage des H_i -Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 6.25$ noch auf eine *cis-anti*-Konformation hin; bei *cis*-**5d** liegt das Signal für H_i mit $\delta = 6.54$ bereits im Bereich der übrigen aromatischen Protonen. Die aus **5b–f** photochemisch erzeugten *cis*-Isomere lagern sich beim Stehenlassen im Dunkeln wieder völlig in die stabilere *trans*-Form um. Bemerkenswert ist, daß *cis*-**5b** beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 443$ nm in CD_3CN oder in $[\text{D}_8]$ Toluol ein photostationäres *cis/trans*-Gemisch mit ca. 60% *trans*-Anteil liefert, obwohl in diesem Cyclophan eine *trans*-Azobenzoleinheit nach Dreiding-Modellen spannungsfrei nicht möglich ist und MMPMI-Rechnungen⁷⁾ für *trans*-**5b** eine Spannungsenergie von 120 kJ/mol ergeben. Damit verhalten sich die Dithia-diaza[*n*.2]metacyclophane **5** photochemisch analog ihren *para*-Isomeren¹⁾.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung dankbar. Wir danken Herrn K. P. Mester, Universität Bielefeld, für die Messung der 300-MHz-NMR-Spektren und Herrn E. Gärtner, Universität Bielefeld, für die Durchführung der Massenfnebestimmungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 377. – UV-Spektren: Beckman-Spektralphotometer Modell 25. – Massenspektren: Varian-MAT 311 A. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker AM 300 und WP 80. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Elektrothermal-Schmelzpunkt-Apparat. – Elementaranalysen: Zentrale Analytik der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm (Merck); Mitteldruckchromatographie: Lobar LiChroprep Si 60 (40–63 μm ; Merck); Flash-Chromatogra-

phie: Kieselgel 60, Korngröße kleiner als 0.063 mm (Merck). – Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 F_{254} auf Al-Folie (Merck). – Photoisomerisierungen: 5 mg der jeweiligen Substanz werden in 1 ml $[\text{D}_8]$ Toluol in einem NMR-Rohr bestrahlt; Photolampe Normag TQ 150/Z1; Auswahl der Wellenlängen durch UV-Filter (Schott); $\lambda = 443$ nm (T_{max} 41%, HW = 14 nm), $\lambda = 369$ nm (T_{max} 51%, HW = 7,9 nm). – Alle Lösungsmittel wurden destilliert und, wenn nötig, nach gängigen Methoden getrocknet.

4,4-Dimethyl-1,2-bis(3-methylphenyl)-3,5-pyrazolidindion (1): 19.04 g (0.11 mol) Dimethylmalonsäuredichlorid in 50 ml trockenem CHCl_3 werden bei -18°C unter N_2 zu einer Lösung von 40 ml Pyridin und 0.05 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 100 ml trockenem CHCl_3 getropft. Zu dieser Lösung gibt man bei 0°C unter N_2 23.9 g (0.11 mol) *m*-Hydrazotoluol in 250 ml trockenem CHCl_3 . Nach der Zugabe wird die Kühlung entfernt und bis zum Erwärmen auf Raumtemp. gerührt. Dann wird das Lösungsmittel zur Hälfte i. Vak. entfernt, die Lösung 5 mal mit 2N HCl, 3 mal mit H_2O und 2 mal mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit NaSO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert; Ausb. 24.3 g (64%) farblose Kristalle (aus Diethylether), Schmp. 104°C , $R_f = 0.54$ (Toluol/Aceton, 5:1). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730$ cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.49$ (s, 6H, CH_3), 2.31 (s, 6H, benzyl. CH_3), 7.18 (m, 8H, arom. H). – MS: m/z (%) = 308 (100) [$\text{M}^{+\cdot}$], 210 (7), 146 (5), 132 (10), 119 (27).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (308.4) Ber. C 74.0 H 6.54 N 9.08

Gef. C 74.5 H 6.54 N 8.98

1,2-Bis[3-(brommethyl)phenyl]-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidindion (2): 4.00 g **1** (13 mmol) werden in 400 ml trockenem CCl_4 gelöst, und 4.85 g (27 mmol) NBS sowie eine Spatelspitze Azodiisobutyronitril werden hinzugefügt. Nach 2stdg. Bestrahlen mit einer 500-W-Photolampe bei 40°C Innentemp. wird filtriert, der Filterkuchen mehrfach mit CCl_4 gewaschen, die Lösung zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Die Trennung des Dibromids von der Ausgangssubstanz sowie von Mono- und Tribrom-Derivaten erfolgt durch Mitteldruck- oder Flash-Chromatographie, Eluens Petrolether/Essigester (9:1); Ausb. 3.5 g (46%), farblose, körnige Kristalle (aus dem Eluens), Schmp. 125°C , $R_f = 0.40$ (Petrolether/Essigester, 4:1). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50$ (s, 6H, CH_3), 4.38 (s, 4H, CH_2Br), 7.33 (m, 8H, arom. H). – MS: m/z (%) = 464/466/468 (100) [$\text{M}^{+\cdot}$], 385/387 (26), 305 (9), 169/171 (31), 146 (18), 132 (16), 90 (68).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (466.2) Ber. C 49.0 H 3.89 N 6.01

Gef. C 48.7 H 3.96 N 5.68

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der N,N'-(Dimethylmalonyl)dithia-diaza[*n*.2]metacyclophane **4a–f:** 1.00 g **2** (2.15 mmol) und 4.3 mmol des entsprechenden 1, ω -Alkandithiols **3a–f** werden in 200 ml trockenem THF gelöst und in einer Verdünnungsapparatur nach Vögtle⁸⁾ während 50 h zu einer Suspension aus 6.00 g K_2CO_3 (43 mmol) und 100 mg 18-Krone-6 in 2 l siedendem THF unter kräftigem Rühren und unter N_2 getropft. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mehrfach mit Essigester extrahiert und der Extrakt filtriert. Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie (Eluens Petrolether/Essigester, 2:1).

13,14-(Dimethylmalonyl-2,5-dithia-13,14-diaza[6.2]metacyclophan (4a): Ausb. 290 mg (36%) farblose Nadeln (aus Essigester), Schmp. 156°C , $R_f = 0.63$ (Petrolether/Essigester, 2:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.51$ (s, 6H, CH_3), 2.18 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.64 (s, 4H, benzyl. CH_2), 7.25 (m, 8H, arom. H). – MS: m/z (%) = 398 (100) [$\text{M}^{+\cdot}$], 207 (25), 178 (17), 146 (8), 132 (29), 90 (40).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ Ber. 398.1123 Gef. 398.1125 (MS)

14,15-(Dimethylmalonyl)-2,6-dithia-14,15-diaza[7.2]metacyclophan (**4b**): Ausb. 398 mg (45%), Schmp. 106°C (Essigester), $R_f = 0.65$ (Petrolether/Essigester, 2:1). — ¹H-NMR (80-MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (m, 6H, CH₃), 2.16 (m, 6H, S[CH₂]₂S), 3.57 (s, 4H, benzyl. CH₂), 7.24 (m, 8H, arom. H). — MS: m/z (%) = 412 (100) [M⁺], 305 (64), 207 (34), 178 (25), 146 (13), 132 (23), 90 (40).

C₂₂H₂₄N₂O₂S₂ Ber. 412.1280 Gef. 412.1283 (MS)

15,16-(Dimethylmalonyl)-2,7-dithia-15,16-diaza[8.2]metacyclophan (**4c**): Ausb. 330 mg (39%), Schmp. 123°C (Essigester), $R_f = 0.75$ (Petrolether/Essigester, 2:1). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (m, 4H, CH₂[CH₂]₂CH₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.98 (m, 4H, SCH₂), 3.61 (s, 4H, benzyl. CH₂), 7.20 (m, 8H, arom. H). — MS: m/z (%) = 426 (100) [M⁺], 330 (21), 305 (50), 207 (23), 146 (5), 132 (10).

C₂₃H₂₆N₂O₂S₂ Ber. 426.1436 Gef. 426.1434 (MS)

17,18-(Dimethylmalonyl)-2,9-dithia-17,18-diaza[10.2]metacyclophan (**4d**): Ausb. 795 mg (82%), Schmp. 128°C (Essigester), $R_f = 0.68$ (Petrolether/Essigester, 2:1). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.25$ (m, 8H, CH₂[CH₂]₄CH₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 2.22 (m, 4H, SCH₂), 3.65 (s, 4H, benzyl. CH₂), 7.20 (m, 8H, arom. H). — MS: m/z (%) = 454 (83) [M⁺], 207 (41), 147 (38), 132 (19), 55 (100).

C₂₅H₃₀N₂O₂S₂ Ber. 454.1749 Gef. 454.1750 (MS)

19,20-(Dimethylmalonyl)-2,11-dithia-19,20-diaza[12.2]metacyclophan (**4e**): Ausb. 580 mg (56%), Schmp. 114°C, $R_f = 0.64$ (Petrolether/Essigester, 2:1). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.30$ (m, 4H, CH₂[CH₂]₂CH₂), 1.51 (s, 6H, CH₃), 1.65 (m, 4H, SCH₂CH₂), 2.29 (t, 4H, $J = 7$ Hz, SCH₂CH₂), 3.66 (s, 4H, benzyl. CH₂), 7.20 (m, 8H, arom. H). — MS: m/z (%) = 482 (100) [M⁺], 308 (37), 207 (42), 178 (42), 146 (17), 132 (41), 90 (25).

C₂₇H₃₄N₂O₂S₂ Ber. 482.2062 Gef. 482.2061 (MS)

23,24-(Dimethylmalonyl)-2,15-dithia-23,24-diaza[16.2]metacyclophan (**4f**): Ausb. 739 mg (64%), Schmp. 109°C, $R_f = 0.59$ (Petrolether/Essigester, 2:1). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ (m, 16H, CH₂[CH₂]₈CH₂), 1.51 (s, 6H, CH₃), 1.58 (m, 4H, SCH₂CH₂), 2.28 (m, 4H, SCH₂CH₂), 3.69 (s, 4H, benzyl. CH₂), 7.20 (m, 8H, arom. H). — MS: m/z (%) = 538 (100) [M⁺], 364 (46), 307 (15), 207 (40), 178 (13), 146 (18), 132 (45).

C₃₁H₄₂N₂S₂O₂ Ber. 538.2688 Gef. 538.2684 (MS)

Arbeitsvorschrift für die Abspaltung der Dimethylmalonyl-Schutzgruppe: 0.6–1.7 mmol **4a–f** und 0.9 g (13 mmol) NaOEt werden in 50 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan unter N₂ bei Raumtemp. 12 h gerührt. Dann wird zur Trockene eingedunstet, in Wasser aufgenommen, mit Essigester überschichtet und vorsichtig mit verd. HCl angesäuert, bis gerade eine Phasentrennung erfolgt. Es wird so lange mit Essigester extrahiert, bis die Extrakte farblos sind. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Die Reinigung erfolgt über eine Säule mit Kieselgel 60, Eluens Petrolether/Essigester (2:1).

2,5-Dithia-13,14-diaza[6.2]metacyclophan-13-en (**5a**): Eingesetzt 250 mg (0.65 mmol) **4a**; Ausb. 100 mg (53%), $R_f = 0.81$ (Petrolether/Essigester, 2:1), Schmp. 117°C. — ¹H-NMR: siehe Tab. 2. — MS: m/z (%) = 300 (83) [M⁺], 211 (18), 180 (100), 165 (32), 90 (36), 89 (31). C₁₆H₁₆N₂S₂ Ber. 300.0755 Gef. 300.0750 (MS)

2,6-Dithia-14,15-diaza[7.2]metacyclophan-14-en (**5b**): Eingesetzt 350 mg (0.85 mmol) **4b**; Ausb. 170 mg (63%), $R_f = 0.67$ (cis-**5b**),

0.75 (trans-**5b**) (Petrolether/Essigester, 4:1), Schmp. 123°C. — ¹H-NMR: siehe Tab. 2. — MS: m/z (%) = 314 (91) [M⁺], 211 (19), 180 (100), 165 (49), 121 (36), 90 (62), 89 (28).

C₁₇H₁₈N₂S₂ Ber. 314.0911 Gef. 314.0910 (MS)

2,7-Dithia-15,16-diaza[8.2]metacyclophan-15-en (**5c**): Eingesetzt 325 mg (0.76 mmol) **4c**; Ausb. 200 mg (79%), $R_f = 0.66$ (cis-**5c**), 0.73 (trans-**5c**) (Petrolether/Essigester, 4:1), Schmp. 142°C. — ¹H-NMR: siehe Tab. 2. — MS: m/z (%) = 328 (87) [M⁺], 211 (18), 180 (100), 165 (46), 121 (22), 90 (78), 89 (62).

C₁₈H₂₀N₂S₂ Ber. 328.1053 Gef. 328.1060 (MS)

2,9-Dithia-17,18-diaza[10.2]metacyclophan-17-en (**5d**): Eingesetzt 710 mg (1.56 mmol) **4d**; Ausb. 418 mg (75%), $R_f = 0.68$ (cis-**5d**), 0.78 (trans-**5d**) (Petrolether/Essigester, 2:1), Schmp. 149°C. — ¹H-NMR: siehe Tab. 2. — MS: m/z (%) = 356 (95) [M⁺], 211 (18), 180 (100), 165 (26), 90 (78), 89 (43).

C₂₀H₂₄N₂S₂ Ber. 356.1383 Gef. 356.1381 (MS)

2,11-Dithia-19,20-diaza[12.2]metacyclophan-19-en (**5e**): Eingesetzt 550 mg (1.14 mmol) **4e**; Ausb. 290 mg (66%), $R_f = 0.63$ (Petrolether/Essigester, 4:1), Schmp. 87°C. — ¹H-NMR: siehe Tab. 2. — MS: m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 211 (17), 180 (83), 165 (30), 90 (94), 89 (39).

C₂₂H₂₈N₂S₂ Ber. 384.1694 Gef. 384.1694 (MS)

2,15-Dithia-23,24-diaza[16.2]metacyclophan-23-en (**5f**): Eingesetzt 700 mg (1.63 mmol) **4f**; Ausb. 410 mg (72%) Öl, $R_f = 0.53$ (Petrolether/Essigester, 6:1). — ¹H-NMR: siehe Tab. 2. — MS: m/z (%) = 440 (100) [M⁺], 211 (15), 180 (39), 165 (16), 90 (42), 89 (12).

C₂₆H₃₆N₂S₂ Ber. 440.2320 Gef. 440.2323 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 121012-94-0 / 2: 121012-95-1 / 3a: 540-63-6 / 3b: 109-80-8 / 3c: 1191-08-8 / 3d: 1191-43-1 / 3e: 1191-62-4 / 3f: 33528-63-1 / 4a: 121013-01-2 / 4b: 121029-40-1 / 4c: 121013-02-3 / 4d: 121013-03-4 / 4e: 121013-04-5 / 4f: 121013-05-6 / 5a: 121012-96-2 / 5b (Isomer 1): 121012-97-3 / 5b (Isomer 2): 121054-71-5 / 5c: (Isomer 1): 121029-39-8 / 5c (Isomer 2): 121013-06-7 / 5d (Isomer 1): 121012-98-4 / 5d (Isomer 2): 121054-72-6 / 5e: 121012-99-5 / 5f: 121013-00-1 / Dimethylmalonsäuredichlorid: 5659-93-8 / *m*-Hydrazotoluol: 621-26-1

¹⁾ U. Funke, H.-F. Grützmaier, *Tetrahedron* **43** (1987) 3787.

²⁾ ^{2a)} Neuere Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Kap. 7, Teubner, Stuttgart 1989. — ^{2b)} H. Dürr, B. Ruge, *Top. Curr. Chem.* **66** (1976) 53. — ^{2c)} H. Rau, *J. Photochem.* **66** (1984) 221. — ^{2d)} S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1851. — ^{2e)} H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1616.

³⁾ R. H. Mitchell in *Cyclophanes* (P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, Eds.), Bd. 1, Kap. 4, Academic Press Inc., London — New York 1983.

⁴⁾ U. Dittrich, H.-F. Grützmaier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4404, 4415.

⁵⁾ J. Schmiegel, *Diplomarbeit* Univ. Bielefeld, 1986; zur Veröffentlichung vorbereitet.

⁶⁾ W. Baker, J. F. W. McOmie, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.* **1951**, 200.

⁷⁾ ^{7a)} J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, *MMPMI*, QCPE Indiana 1986. — ^{7b)} R. M. Jarret, M. Saunders, *STRPI*, Yale Rapid Interactive Structure Input Program, Yale University 1983, modifiziert für MMPMI von J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, Indiana 1986.

⁸⁾ F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396.