

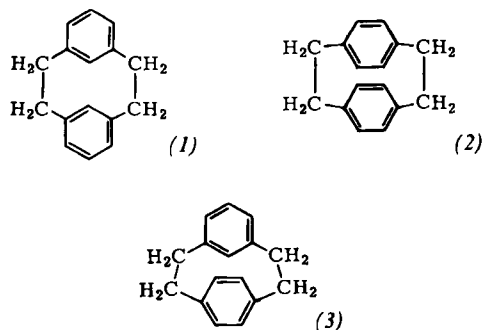
## Stereochemie der [2.2]Metacyclophane

Von Fritz Vögtle und Peter Neumann<sup>[\*]</sup>

*Überbrückte aromatische Verbindungen, deren Eigenständigkeit in jüngster Zeit mit der Bezeichnung „Phane“ Rechnung getragen wurde, sind in zunehmendem Maße Gegenstand der Forschung geworden. Besondere Aufmerksamkeit wird den [2.2]Metacyclophanen entgegengebracht, deren Molekülarchitektonik eine Fülle interessanter theoretischer Fragen aufwirft, vor allem im Hinblick auf intramolekulare sterische und elektronische Wechselwirkungen. In diesem Fortschrittsbericht werden – nach einer kurzen Erläuterung der Systematik und Nomenklatur der Phane – neuere physikalische und chemische Aspekte der Stereochemie der [2.2]Metacyclophane und einiger verwandter [2.2]Phane mit anderen aromatischen Kernen diskutiert.*

### 1. Einleitung

Außer anspruchsvollen synthetischen Aufgabenstellungen lassen die [2.2]Phane, als deren bekannteste Vertreter [2.2]Metacyclophan (1), [2.2]Paracyclophan (2) und [2.2]Metaparacyclophan (3) genannt seien, vielseitige und reizvolle theoretische Aspekte erkennen. Dies betrifft insbesondere die Stereochemie und die sich daraus ergebenden intramolekularen sterischen und elektronischen Wechselwirkungen sowie die transannularen Reaktionen. Das [2.2]Metacyclophan-System, das hier näher betrachtet werden soll, bietet sich durch die Möglichkeit, die verschiede-



denartigsten Substituenten ins Ringinnere einzuführen, als Modellsystem zum Studium solcher Fragen besonders an. Es können beispielsweise Wechselwirkungen fixierter

Atomgruppen miteinander oder mit aromatischen Systemen, der Einfluß extraannularer Substituenten auf solche Prozesse, ferner transannulare Ringschlußreaktionen an vergleichsweise übersichtlich gebauten Verbindungen untersucht werden. Bei der Fülle des Tatsachenmaterials erscheint ein kritisch auswählender Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre angebracht<sup>[1]</sup>. Wegen der bislang wenig klaren Verhältnisse soll zunächst kurz auf Nomenklatur und Systematik der überbrückten Aromaten eingegangen werden<sup>[2]</sup>.

#### 1.1. Systematik der Phane

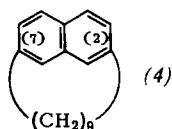
Die Klassenbezeichnung „Phane“<sup>[3]</sup> umfaßt alle überbrückten aromatischen Verbindungen, wenn folgende Voraussetzungen gegeben sind:

1. Für die Brücke gilt konsequent und ausschließlich die IUPAC-Definition<sup>[4]</sup> in Regel A-31.1, Fußnote: „A bridge is a valence bond or an atom or an unbranched chain of atoms connecting two different parts of a molecule“.
2. Die aromatischen Kerne (bzw. heteroaromatischen Kerne) müssen nach den IUPAC-Regeln A-21.1 bis A-22.5 (bzw. B-1 bis B-4) benannt werden können.

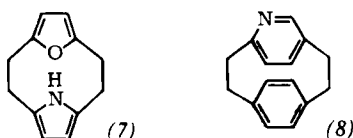
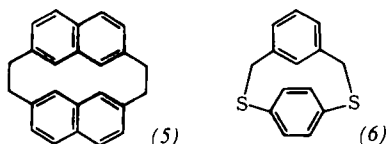
Die Definition für Phane lautet: *Phane sind alle Verbindungen, die wenigstens einen aromatischen Kern und wenigstens eine Brücke enthalten.* Die Verbindung (4) ist ein einfaches Beispiel für ein „Phan“.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Begriffsgebung besteht darin, daß der Terminus „Phan“ sprachlich variiert wer-

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. P. Neumann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr



den kann. So ist es beispielsweise praktisch, Verbindungen wie (5)–(8) abkürzend und klassifizierend als „[2.2]Phane“ zu bezeichnen, da diese Namensgebung eine eindeutige Aussage hinsichtlich des gemeinsamen Strukturmerkmals – der durch zwei zweigliedrige Brücken verbundenen aromatischen Kerne – erlaubt<sup>[\*]</sup>.



Ferner ist eine sinnvolle Unterteilung der Phane in Gruppen und Untergruppen je nach dem Charakter ihrer Strukturelemente möglich. So heißen Phane wie (5) und (6) mit carbocyclischen aromatischen Kernen (Benzol, Naphthalin usw.) Carbophane, solche mit heteroaromatischen Kernen wie (7) Heterophane. Bezieht man den Charakter der Brücke in die Benennung ein, so wird durch die Präfixe Carba- bzw. Hetera- zum Ausdruck gebracht, ob die Brücke nur Kohlenstoff- oder auch Heteroatome enthält. Ein Phane wie (6) mit carbocyclischen Kernen und heteroatomhaltigen Brücken wird demnach in die Untergruppe der Hetera-carbophane eingeordnet.

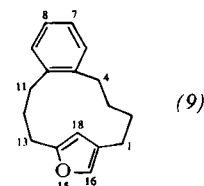
## 1.2. Phan-Nomenklatur

Nach den Grundregeln der Phan-Nomenklatur<sup>[2b]</sup> gibt man zunächst die Anzahl der Brückenglieder [z. B. 9 in (4)] zwischen den Brückenkopf-atomen des aromatischen Ringes [2 und 7 in (4)] in eckige Klammern gestellt an. Danach werden – zwischen runden Klammern – die Brückenkopfpositionen nach der IUPAC-Bezeichnung des aromatischen Kerns wiedergegeben. Darauf folgt der IUPAC-Name des aromatischen Kerns, an den – unter Einfügen des Buchstabens -o- – das Suffix -phan gehängt wird. (4) heißt demnach [9](2,7)Naphthalinophan. Lediglich bei überbrückten Benzolkernen wird – aus historischen Grün-

[\*] Die Bezeichnung [n.m]Phane gilt uneingeschränkt für Verbindungen mit zwei Brücken und zwei Kernen bei beliebigen n und m. Wird dagegen ein einziger Kern von mehreren Brücken überspannt, so werden die Ziffern, welche die Brückenlänge angeben, *einzel* in eckige Klammern gesetzt: [n][m]Phane (vgl. [2b]). Letztere Bezeichnung unterscheidet sich hinlänglich von den Namen für (6)–(8), bei denen auf jeden Klammerausdruck die entsprechende Angabe des aromatischen Kerns folgt.

den – eine Ausnahme gemacht: Sie heißen Ortho-, Meta- oder Paracyclophane.

Sind mehrere aromatische Kerne und infolgedessen mehrere Brücken im Molekül enthalten, so entscheidet die längste Brücke über den Anfang von Bezeichnung und Bezifferung [vgl. (9)]. Bei gleichlangen Brücken – wie im Fall der [2.2]Phane – werden die aromatischen Kerne alphabetisch geordnet; bei den Cyclophanen gilt die Reihenfolge Ortho, Meta, Para.



So lauten die Phan-Bezeichnungen für (5): [2.2](2,7)Naphthalinophan, für (6): 1,10-Dithia[2.2]metaparacyclophan, für (7): [2](2,5)Furano[2](2,5)pyrrolophan, für (8): [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan und für (9): [4]Orthocyclo[3](2,4)furanophan. Unterscheiden sich die aromatischen Kerne nur in den Verknüpfungspositionen, so können zur Vereinfachung die eckigen Klammern zu einer einzigen zusammengezogen werden [vgl. (6)]. Dasselbe gilt für gleichartige Verknüpfungspositionen wie in (7): [2.2](2,5)-Furanopyrrolophan.

Durch die Beispiele im Text soll das Phan-Konzept weiter verdeutlicht werden<sup>[\*\*]</sup>.

## 2. Molekülgeometrie und physikalische Eigenschaften

### 2.1. [2.2]Metacyclophane

Die Geometrie des [2.2]Metacyclophan-Gerüsts ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse genau bekannt<sup>[5]</sup>. Im Kristall liegen diskrete Moleküle vor, von denen jedes ein Symmetriezentrum aufweist. Die beiden Molekülhälften bilden ein stufenartig abgesetztes System (siehe Abb. 1). Die Benzolringe sind interessanterweise nicht planar, sondern liegen in einer wannenförmigen Anordnung vor (vgl.

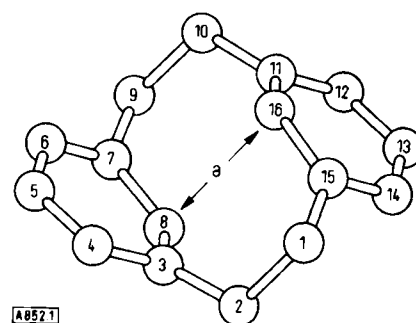


Abb. 1. Geometrie des [2.2]Metacyclophans (1).

[\*\*] Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Zahlen in eckigen und runden Klammern nicht weggelassen werden dürfen, da die Anzahl gleichartiger aromatischer Kerne (und natürlich die Anzahl der Brücken und der Atome in ihnen) in vielen Fällen *nur aus diesen Zahlen* abgeleitet werden kann [vgl. (4) und (5); siehe (74) und (76) in Abschnitt 4].

Abb. 2), wodurch das Molekül offenbar der sterischen Wechselwirkung der zentralen Kohlenstoffatome C-8 und C-16 sowie der daran haftenden Wasserstoffatome aus dem Wege geht: Die Entfernung C-8–C-16 (a in Abb. 1) beträgt 2.689 Å. Die mittlere Länge der aromatischen C—C-Bindung wurde zu 1.386 Å bestimmt, die der aliphatischen zu 1.543 Å. Es ist bemerkenswert, daß der normalerweise

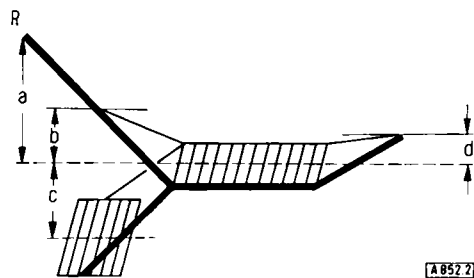
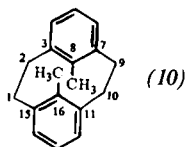


Abb. 2. Abweichung der Benzolringe von der Planarität in (1), (10) und (11). Es ist nur eine Molekülhälfte abgebildet [5–7].

	R	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)
(1)	H	—	0.143	0.368	0.042
(10)	CH <sub>3</sub>	0.585	0.187	0.417 (0.453)	0.088
(11)	CH <sub>2</sub> Br	0.494	0.178	0.367 (0.481)	0.080

hexagonale, planare Benzolring eine so starke Deformation erträgt, ohne daß die interatomaren Abstände nennenswert beeinflusst werden<sup>[6]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse des 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophans (10) erhärtete die beim Grundkörper erhaltenen Resultate<sup>[7]</sup>. Der erhöhte Spannungszustand des (10)-Moleküls gegenüber dem Stammkohlenwasserstoff



(1) kommt besonders im Abstand zwischen C-1 und C-2 (1.573 Å) zum Ausdruck. Es ist ferner bemerkenswert, daß die beiden Methyl-Kohlenstoffatome in einer Ebene mit den C-Atomen 8, 7 und 3 bzw. 16, 11 und 15 liegen (vgl. Abb. 1 und 2). Der Abstand C-8–C-16 ist bei (10) im Vergleich zu (1) (2.689 Å) auf 2.819 Å vergrößert. Die Rotation der über den aromatischen Ringen fixierten Methylgruppen um ihre Achse scheint behindert, wenn nicht blockiert zu sein. Jedoch ließen Protonenresonanz-Messungen bis –20°C für das Molekül in Lösung keine Rotationsbarriere erkennen (s. u.).

Die räumliche Gestalt des 8,16-Bis(bromomethyl)[2.2]metacyclophans (11), wie sie röntgen-strukturanalytisch<sup>[8]</sup> gefunden wurde, entspricht weitgehend der von (10); die Benzolringe sind ähnlich stark deformiert (C-8–C-16 beträgt 2.77 Å). Die C—Br-Bindungslänge ( $1.981 \pm 0.005$  Å) ist verglichen mit üblichen Werten für aliphatische Verbindungen (1.937 Å) etwas vergrößert, was auf sterische Faktoren zurückgeführt wird. Die CH<sub>2</sub>—Br-Gruppe ist so orientiert, daß das Bromatom sich auf der dem anderen Benzolring abgewandten Seite befindet (Abb. 3).

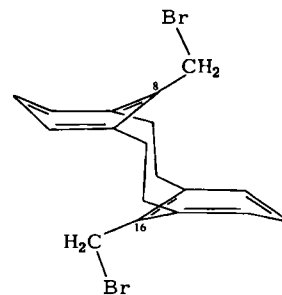


Abb. 3. Geometrie des 8,16-Bis(bromomethyl)[2.2]metacyclophans (11).

Die zahlreichen <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen am gelösten [2.2]Metacyclophan (1)<sup>[9–17]</sup> stehen mit der Annahme einer „treppenförmigen“ Konformation, wie sie im Kristall vorliegt, in bestem Einklang. In Abbildung 4 ist das Protonenresonanzspektrum von (1) wiedergegeben<sup>[17]</sup>. Die Methylenprotonen der beiden Brücken sind bei fixierter, gestaffelter Anordnung nicht äquivalent und erscheinen

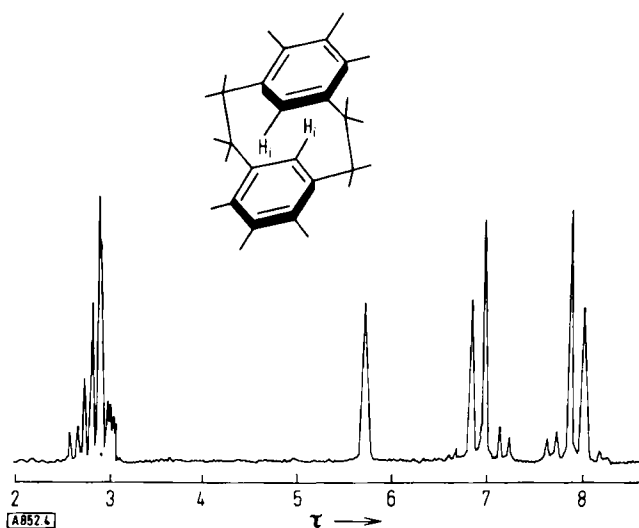
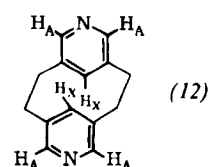


Abb. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des [2.2]Metacyclophans (1) in CDCl<sub>3</sub> (60 MHz).

daher als AA'BB'-System<sup>[9]</sup>. Besonders auffällig ist die Absorption der intraannularen Protonen H<sub>i</sub> bei ungewöhnlich hoher Feldstärke ( $\tau = 5.75$ ); dies ist durch ihre fixierte räumliche Lage über den aromatischen Ringen zu verstehen.

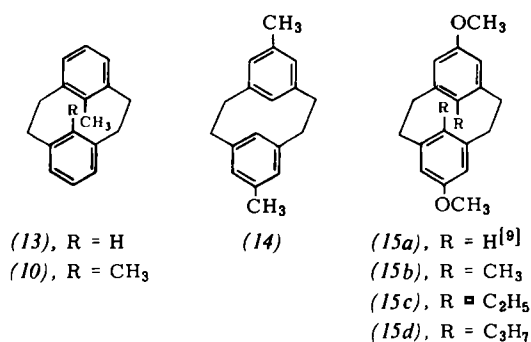
Wie die Temperatur-Unabhängigkeit der Methylenresonanz von (1) zwischen –80 und +190°C zeigt<sup>[12]</sup>, ist das Molekül auch in Lösung vollkommen starr, eine Ringinversion kann im Einklang mit Molekülmodell-Betrachtungen ausgeschlossen werden.

Der molekulare Bau des [2.2](3,5)Pyridinophans (12) stimmt nach Protonenresonanz-Befunden mit dem von (1) überein<sup>[18]</sup>. Die Protonen der Pyridinkerne absorbie-



ren als  $A_2X$ -System, die Resonanz der intraannularen Protonen  $H_X$  erscheint bei etwas niedrigerer Feldstärke ( $\tau = 5.49$ ) als bei (1) ( $\tau = 5.75$ ); der gleiche Gang ist für die Protonen der Methylenbrücke festzustellen, die ein  $AA'BB'$ -System bilden.

Der Anisotropie-Effekt der Benzolkerne tritt bei intraannular substituierten [2.2]Metacyclophanen besonders ausgeprägt in Erscheinung. Am deutlichsten ist er beim 8-Methyl[2.2]metacyclophan (13)<sup>[19]</sup>: Die Absorptionen des intraannularen Protons und auch der  $CH_3$ -Gruppe liegen bei der höchsten bisher für solche Systeme gemessenen Feldstärke ( $\tau = 6.28$  bzw. 9.52; in  $CDCl_3$ ). Im 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan (10) ist die  $CH_3$ -Resonanz gegenüber der des Toluols ( $\tau = 7.68$ ) dagegen etwas geringer auf  $\tau = 9.44$  verschoben<sup>[9, 20]</sup>.

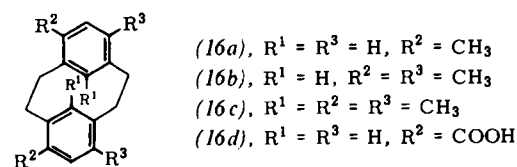


Möglicherweise ist in (10) jede  $CH_3$ -Gruppe zur Kompensation der insgesamt größeren Spannung stärker aus der Einflußsphäre des gegenüberliegenden Benzolkerns herausgehoben als die Methylgruppe in (13). Eine Röntgen-Strukturanalyse wäre zur Klärung dieser Frage wünschenswert.

Im ebenfalls konformativ starren 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (14) absorbieren die  $CH_3$ -Gruppen „normal“ bei  $\tau = 7.64$ , da sie nicht dem abschirmenden Effekt des diamagnetischen Ringstromes der Benzolkerne ausgesetzt sind<sup>[9]</sup>.

Die Rotation intraannularer Alkylsubstituenten um C—C-Einfachbindungen scheint nicht behindert zu sein. So ist beispielsweise das  $CH_3$ -Signal von (10) bei  $-20^\circ C$  noch nicht verbreitert<sup>[9]</sup>. Auch die  $^1H$ -NMR-Spektren von (15b)<sup>[12]</sup>, (15c)<sup>[22]</sup> und (15d)<sup>[23]</sup> geben keinerlei Hinweise auf eine behinderte Rotation.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren weiterer, an den Benzolkernen extraannular substituierter [2.2]Metacyclophane des Typs (16) diskutierten Sato et al.<sup>[24, 25]</sup>

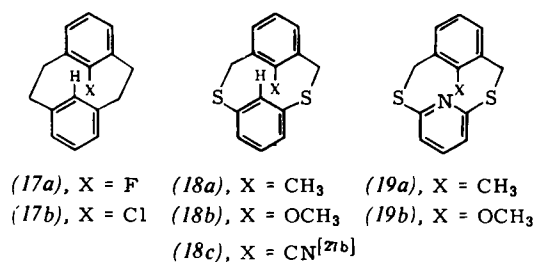


Durch die Trennung von (16a) und (16d) in optische Antipoden als Komplex mit  $(-)\alpha$ -(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaaminoxy)propionsäure bzw. als Chinin-

Salz wurde ein weiterer Beweis für die konformative Starrheit des [2.2]Metacyclophan-Systems erbracht<sup>[12]</sup>.

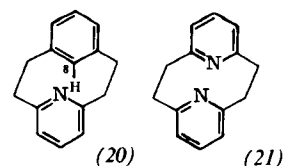
Bei den kürzlich durch Sulfonypyrolyse zugänglich gewordenen, unsymmetrisch substituierten Phanen (17a) und (17b)<sup>[26]</sup> absorbieren sowohl die Protonen der Methylenbrücken (ABCD-System) als auch die inneren aromatischen Protonen bei charakteristisch hoher Feldstärke ( $\tau(H_i) = 5.63$  bzw. 6.06).

Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen von (18a) und (18b) sowie von (19a) und (19b) zeigen<sup>[27a]</sup>, daß es auch bei Ersatz von  $CH_2$ -Gruppen der Brücken durch Schwefelatome zu beträchtlichen Verschiebungen nach höheren Feldstärken kommt: Der für (18a) gefundene  $\tau(CH_3)$ -Wert (9.41) erreicht fast den von (10) (9.44).



Der Einfluß des Pyridinrings in (19a) führt zu einer etwas geringeren Verschiebung des Methylsignals nach höherer Feldstärke ( $\tau = 8.41$ ). Wie das Signal der Methylgruppe in (18a) verschiebt sich das Signal des intraannularen Wasserstoffatoms  $H_i$  ( $\tau = 5.05$ ). Bei (18b) und (18c) ist der Effekt nicht so ausgeprägt ( $\tau(H_i) = 4.80$  bzw. 4.93).

Ersetzt man im [2.2]Metacyclophan die Benzolkerne sukzessive durch in 2,6-Stellung verknüpfte Pyridinringe, so gelangt man zum [2]Metacyclo[2](2,6)pyridinophan (20) und zum [2.2](2,6)Pyridinophan (21). In den zehngliedrigen Ringen sind formal eines bzw. beide intraannularen Wasserstoffatome des [2.2]Metacyclophans durch das freie Elektronenpaar des Pyridin-N-Atoms ausgetauscht. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von (20)<sup>[28]</sup> zeigt für die Proto-



nen des Pyridinrings ein  $AX_2$ -System, für die extraannularen Protonen des Benzolkerns ein  $AB_2$ -System. Das intraannulare Proton in Position 8 erscheint wiederum bei spezifisch hoher Feldstärke ( $\tau = 5.60$ ). Die Methylenprotonen der Brücken absorbieren als ABCD-System, das bei  $200^\circ C$  noch unverändert ist. (20) liegt also wie [2.2]-Metacyclophan selbst bis zu hohen Temperaturen als starres, *anti*-gestaffeltes Ringsystem vor. Aus den experimentellen Daten wurde die Freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion zu  $> 27$  kcal/mol berechnet.

Aufgrund der Temperatur-Unabhängigkeit des  $^1H$ -NMR-Spektrums muß für gelöstes (21)<sup>[29]</sup> dagegen ein Umklappvorgang der Art  $A \rightleftharpoons B$  angenommen werden (Abb. 5).

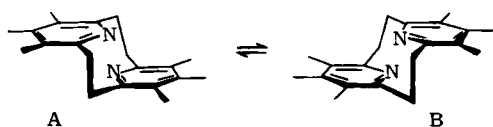
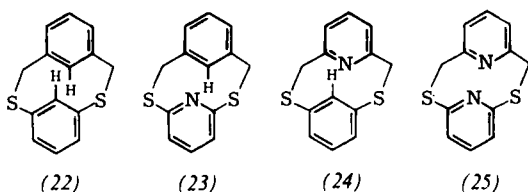


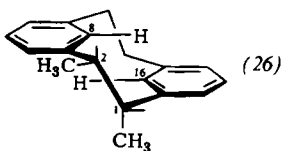
Abb. 5. Ringinversionsprozeß für (21); schematisch.

Die Freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G_a^\ddagger$ ) für diesen Vorgang wurde zu 14,8, die Arrhenius-Energie ( $E_A$ ) zu 15,3 kcal/mol ermittelt. Unter der Annahme gleicher Ringinversionsmechanismen für (1), (20) und (21) liegt bei (21), bei dem zwei freie Elektronenpaare nicht unmittelbar aneinander gebundener Atome in Wechselwirkung treten, im Übergangszustand offenbar die geringste sterische Hinderung vor. Daraus wurde geschlossen, daß der Raumananspruch des freien Elektronenpaares am Pyridin-Stickstoffatom geringer ist als der eines aromatisch gebundenen Wasserstoffatoms.

Detaillierte  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an einer Reihe von [2.2]Phanen der Typen (22)–(25)<sup>[30]</sup> haben diese Ergebnisse erhärtet und zugleich die Nützlichkeit des Studiums der dynamischen Stereochemie der Phane zur qualitativen und quantitativen Erfassung sterischer und elektronischer Wechselwirkungen („non bonded interactions“) eindrucksvoll demonstriert.



Die intraannularen Wasserstoffatome des 1,2-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (26)<sup>[31]</sup> sind magnetisch nicht äquivalent. Während H-8 die gleiche chemische Verschiebung wie die intraannularen Protonen des [2.2]Metacyclophan ( $\tau = 5.75$ ) aufweist, ist die H-16-Resonanz nach niedriger Feldstärke verschoben ( $\tau = 5.50$ ). Ursache dieser Verschiebung könnte eine Beeinflussung durch die Methylgruppe an C-1 ( $\tau = 9.15$ ) sein, wohingegen zwischen H-8 und der äquatorialen  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $\tau = 8.52$ ) an C-2 eine wesentlich



schwächere Wechselwirkung zu erwarten ist. Doppelresonanz-Experimente bestätigen auch, daß das axiale Proton an C-2 mit den Protonen der äquatorialen  $\text{CH}_3$ -Gruppe koppelt.

Das UV-Spektrum des [2.2]Metacyclophan<sup>[14]</sup> weist als längstwellige Absorption die bei  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 2.64$ ) mit drei Inflexionen auf, die im Vergleich zur Bezugssubstanz 3,3'-Dimethylbibenzyl verschoben ist. MO-Berechnungen, welche die Deformation der Benzolringe berück-

sichtigen, ergeben befriedigende Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund<sup>[10]</sup>.

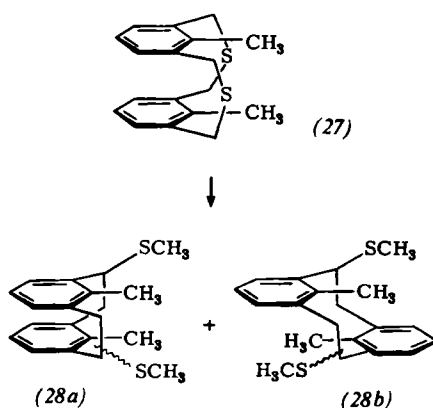
Transannulare Charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen [2.2]Metacyclophan und Tetracyanäthylen werden als Ursache für das Auftreten einer Bande bei 490 nm angesehen, die gegenüber der des entsprechenden Komplexes mit *m*-Xylol charakteristisch nach längeren Wellen verschoben ist<sup>[16]</sup>. Transannulare Charge-transfer-Wechselwirkungen bedeuten in diesem Zusammenhang, daß der vom Tetracyanäthylen abgewandte Benzolring des [2.2]-Metacyclophan die Donorwirkung des dem Acceptor benachbarten Kerns verstärkt. Die langwellige Absorption des [2.2]Paracyclophan-Tetracyanäthylen-Komplexes ( $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$ )<sup>[32]</sup> wird jedoch nicht erreicht.

Im IR-Spektrum des [2.2]Metacyclophan zwischen 1400 und  $400 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Banden, die bei den Vergleichssubstanzen *m*-Xylol, [2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophan nicht oder nicht in vergleichbarer Intensität zu finden sind, werden auf die Deformation der Benzolkerne zurückgeführt<sup>[16]</sup>.

Die Massenspektren des [2.2]Metacyclophan und höhergliedriger Metacyclophane sind von Jenny et al.<sup>[14, 33]</sup> sowie Flammang et al.<sup>[16]</sup> diskutiert worden.

Während den bisher beschriebenen [2.2]Metacyclophanen nach den spektroskopischen Befunden die *anti*-Konformation mit gestaffelten Benzolkernen zukommt, wurde kürzlich auch die Existenz einer *syn*-Form für ein [2.2]Phan nachgewiesen<sup>[34]</sup>.

Durch Ringverengung (Stevens-Umlagerung) des Bis(sulfoniumtetrafluoroborats) von *syn*-9,18-Dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (27) wurde ein 3:1-Gemisch von *syn*- und *anti*-isomeren substituierten [2.2]Metacyclophanen (28a) und (28b) erhalten. Die Zuordnung der Iso-



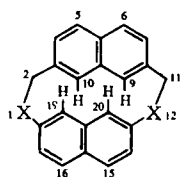
meren erfolgte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch: Die C-Methyl-Protonen der *syn*-Form (28a) absorbieren erwartungsgemäß bei sehr viel niedrigerer Feldstärke ( $\tau = 8.0$ ) als die der *anti*-Form (28b) ( $\tau = 9.3$ ).

## 2.2. [2.2]Metacyclophan-analoge Verbindungen

### 2.2.1. [2.2]Carbophane

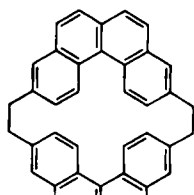
Für die [2.2]Phane (5) sowie (29)–(31) ist eine dem [2.2]Metacyclophan weitgehend analoge Molekülgeometrie zu erwarten, da die beiden vom Aromaten ausgehenden

$C_{Aryl}-CH_2$ -Bindungen jeweils einen Winkel von annähernd  $120^\circ$  einschließen. Tatsächlich wurde in allen Fällen das Vorliegen starrer, treppenartig gebauter *anti*-Konformationen nachgewiesen, wobei die bei ungewöhnlich hoher Feldstärke absorbierenden intraannularen Wasserstoffatome als wichtiges Indiz herangezogen wurden. Ebenfalls als Metacyclophan-Analoga anzusprechen sind die Verbindungen (32)–(34).

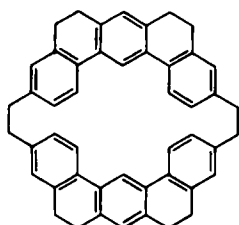


(5),  $X = CH_2$  [36]

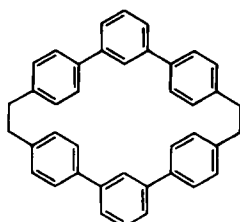
(29),  $X = S$  [36]



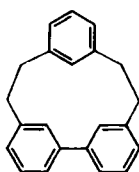
(30) [37]



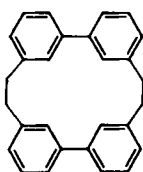
(31) [38]



(32) [38]



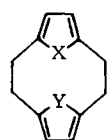
(33) [39]



(34) [39]

### 2.2.2. [2.2]Heterophane mit fünfgliedrigem aromatischem Kern

Wegen der gänzlich anderen Geometrie der „aromatischen“ Fünfringe ist ein direkter Vergleich der [2.2](2,5)-Heterophane (35) mit [2.2](1,3)Cyclo- und -Pyridinophana-



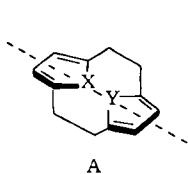
(35a),  $X = Y = O$

(35b),  $X = Y = S$

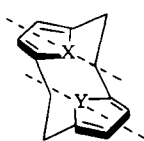
(35c),  $X = O$ ;  $Y = S$

(35d),  $X = Y = NCH_3$

nen nicht ohne weiteres zulässig<sup>[40]</sup>. Für das [2.2](2,5)Furanophan (35a) und das [2.2](2,5)Thiophenophan (35b) war von Winberg et al.<sup>[41]</sup> aufgrund der Raman- und IR-



A



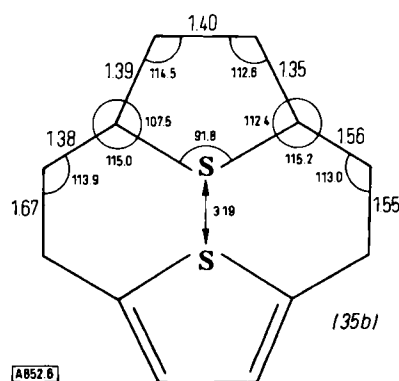
B



C

Spektren die *anti*-Konformation B mit  $C_{2h}$ -Symmetrie vorgeschlagen worden, die *syn*-Form C und die koplanare Konformation A wurden ausgeschlossen. Aus  $^1H$ -NMR-Befunden kann für (35d) ebenfalls eine gestaffelte (*anti*-) Anordnung der Pyrrolkerne abgeleitet werden<sup>[42]</sup>.

Kamenar und Prout<sup>[43]</sup> führten im Rahmen einer Untersuchung des Benzotrifuroxans (36) eine Röntgen-Strukturanalyse eines 1:1- $\pi$ -Komplexes dieser Verbindung mit (35b) durch. Ähnlich wie beim [2.2]Metacyclophan weicht die Länge der C—C-Bindungen von (35b) in diesem Komplex kaum von den normalen Werten ab. Die sonst planaren Thiophenringe sind jedoch beträchtlich deformiert; sie liegen in einer Art Wannenform vor. Die Brückenkopfatom C-2 und C-5 eines jeden Thiophenrings ragen 0.08–0.10 Å über die Ebene der restlichen Thiophenatome hinaus. Ansonsten sind die durch jeden Thiophenring nach der Methode der kleinsten Quadrate gelegten Ebenen fast exakt parallel. Die Entfernung zwischen zwei Brückenkopfatom der aromatischen Ringe, die an dieselbe  $CH_2-CH_2$ -Brücke grenzen (2.80 bzw. 2.82 Å), ist genauso groß wie beim [2.2]Paracyclophan (2)<sup>[44]</sup>. Der S—S-Abstand (3.19 Å) ist um ca. 1 Å größer, als er für ein unverzerrtes Modellmolekül zu erwarten wäre, aber noch um etwa 0.5 Å kleiner als der van-der-Waals-Abstand. Die Entfernungen zwischen dem S-Atom des einen Thiophenrings und einem Brückenkopfatom des zweiten Thiophenkerns (2.93–3.02 Å) sind gleichfalls beträchtlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien.



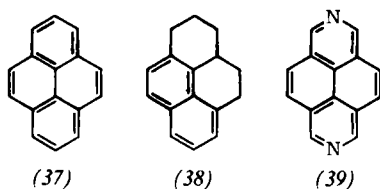
Heterocyclus zurückführen. Leider sind Röntgen-Strukturanalysen von (35a), die eine Abschätzung des Einflusses der Bindungswinkel ermöglichen, nicht bekannt geworden.

### 3. Molekülgeometrie und chemische Eigenschaften

#### 3.1. Transannulare Reaktionen

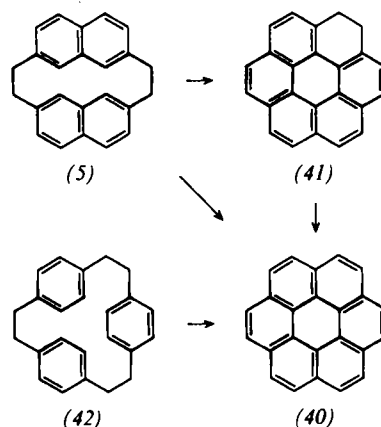
Im Verlaufe transannularer (Ringschluß-) Reaktionen werden durch Verknüpfung von sich im Ringsystem meist gegenüberliegenden Atomen eine oder mehrere zusätzliche Brücken – und damit neue Ringe – gebildet, womit gleichzeitig oder anschließend weitere Veränderungen des Kohlenstoffgerüsts einhergehen können.

Beim [2.2]Metacyclophan-System führen solche Reaktionen normalerweise zum Pyren-Gerüst (37). In der Tat wird [2.2]Metacyclophan (1) selbst mit Palladium/Tier-

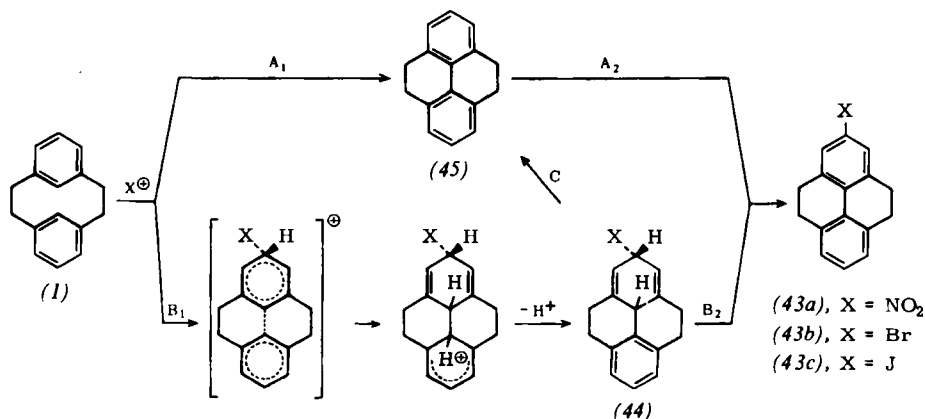


kohle bei ca. 300°C in 60% Ausbeute zu Pyren (37) dehydriert; beim Erhitzen von (1) mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  findet jedoch nur Isomerisierung zum Hexahydropyren (38) statt<sup>[45]</sup>. Jenny und Holzrichter<sup>[46]</sup> stellten 2,7-Diazapyren (39) aus [2.2](3,5)Pyridinophan (12) durch Erhitzen mit Pd/C (290°C) in Triäthylenglykol in 30% Ausbeute dar.

Nach Allinger et al.<sup>[15]</sup> verläuft die Nitrierung des [2.2]Metacyclophans (1) wahrscheinlich über die Tetrahydropyrenstufe (45) (Weg A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>) und nicht als konzertierte transannulare aromatische Substitution (Additions-Eliminierungs-Prozeß B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>), wie früher vom gleichen Arbeitskreis vermutet worden war<sup>[10]</sup>. Auch Sato et al. gelangten zum



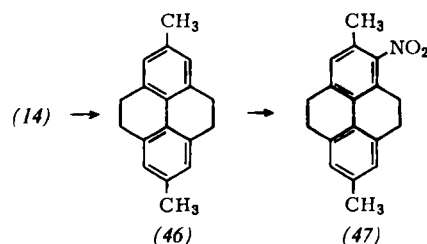
Schluß, daß das selbst unter schonenden Bedingungen auftretende Nitrierungsprodukt des [2.2]Metacyclophans, das 2-Nitro-4,5,9,10-tetrahydropyren (43a), nicht aus (44),  $\text{X} = \text{NO}_2$ , sondern aus (45) entsteht<sup>[13]</sup>. In der Tat konnte bei der Nitrierung von 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (14) das Dimethyl-tetrahydropyren (46) als Zwischenprodukt gefaßt und isoliert werden<sup>[15, 24]</sup>. Im Gegensatz dazu entstand aus dem intraannular substituierten 4,6,8,12,14,16-Hexamethyl[2.2]metacyclophan (16c) das 5-Nitro-Derivat, in dem die Metacyclophan-Struktur erhalten ist, wie sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt<sup>[24]</sup>.



Ausgehend vom Metacyclophan-Analogon [2.2](2,7)Naphthalinophan (5) sollte durch zwei transannulare Ringschlüsse das Coronen-System (40) zugänglich sein. Die katalytische Dehydrierung von (5) liefert in diesem Fall jedoch nur Spuren von Coronen, während man mit  $\text{AlCl}_3$  in siedendem  $\text{CS}_2$  in guter Ausbeute ein Gemisch aus Coronen (40) und 1,2-Dihydrocoronen (41) erhält. (41) kann mit Palladium in 87% Ausbeute wiederum zu Coronen dehydriert werden<sup>[47]</sup>. [2.2.2]Paracyclophan (42) geht bei der Oxidation gleichfalls in Coronen über<sup>[45b]</sup>.

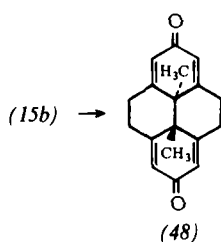
Die bisher untersuchten elektrophilen Substitutionsreaktionen an [2.2]Metacyclophanen<sup>[48]</sup> sind interessanterweise mit transannularen Ringschlüssen verbunden.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Halogensubstitution des [2.2]Metacyclophans (1). Allinger et al. erhielten bei der Bromierung das dem Nitrierungsprodukt analoge 2-Brom-4,5,9,10-tetrahydropyren (43b)<sup>[15]</sup>, Sato

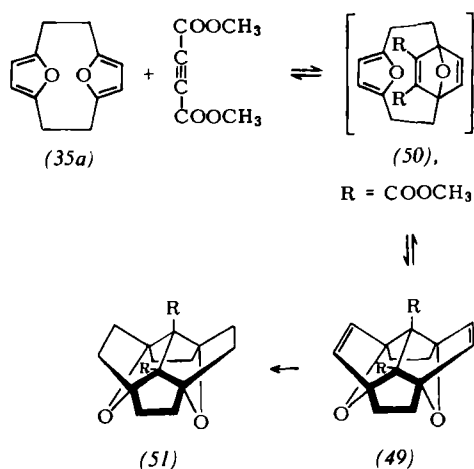


et al. ebenso wie bei der Jodierung (mit  $J_2/AgClO_4$ ) lediglich 4,5,9,10-Tetrahydropyren (45)<sup>[49]</sup>. Jene Autoren schließen daher für diese Reaktion den Weg  $B_1C$  nicht aus. Dagegen soll die Jodierung von (1) mit  $J_2/HNO_3$ , die zum 2-Jod-4,5,9,10-tetrahydropyren (43c) führt, nach  $B_1B_2$  verlaufen.

Die Tendenz der [2.2]Metacyclophane zu transannularen Ringschlüssen auch unter milden Reaktionsbedingungen nutzte Boekelheide zur Darstellung von 10b,10c-dialkyl-substituierten Dihydropyren-Derivaten, die wegen ihrer Aromatizität von Interesse sind<sup>[121]</sup>. Überraschend leicht tritt der transannuläre Ringschluß bei (15b) ein: Das gegen Säure stabile Bis-dienon (48) wird bei der Oxidation von (15b) mit  $FeCl_3$  in Chloroform oder mit  $CrO_3/H_2SO_4$  in Aceton in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. In gleicher Weise reagieren die äthyl- bzw. n-propyl-substituierten Verbindungen (15c)<sup>[122]</sup> bzw. (15d)<sup>[123]</sup>.

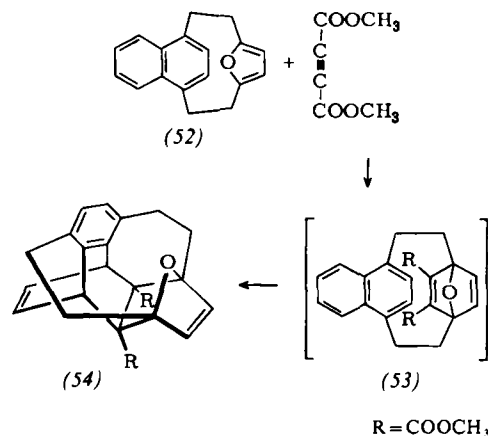


Interessante transannuläre Reaktionen einiger Furano-phane sind beschrieben worden: Erhitzen äquimolarer Mengen [2.2](2,5)Furanophan (35a) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester auf 105°C liefert ein 1:1-Addukt (49), das bei 165°C wieder in die Komponenten zerfällt<sup>[150]</sup>. Die Entstehung des symmetrischen Addukts kann mit einem plausiblen Zweistufen-Mechanismus erklärt werden. Im ersten Schritt führt eine intermolekulare Diels-Alder-Reaktion zum Zwischenprodukt (50), das in einer zweiten, diesmal intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zu (49) weiterreagiert. Die Strukturzuordnung von (49) erfolgte spektroskopisch (besonders  $^1H$ -NMR-spektroskopisch) und durch Hydrierung mit  $H_2/Pd$  zu (51).



Beim „gemischt kernigen“ [2](2,5)Furano[2](1,4)naphthalinophan (52) reagiert zunächst der Furanring als aktivere Dien-Komponente mit Acetylendicarbonsäure-dimethyl-

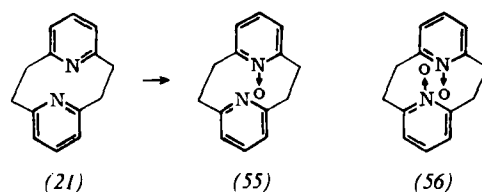
ester wiederum in intermolekularer Diels-Alder-Reaktion zu (53). Danach findet nun die intramolekulare 1,4-Addition zu (54), wie massen- und  $^1H$ -NMR-spektroskopische Befunde schließen lassen, am unsubstituierten Kern der Naphthalingruppierung statt<sup>[151]</sup>.



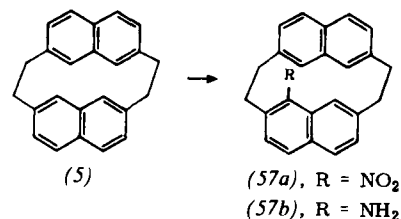
### 3.2. Intraannuläre Reaktionen

Ideale intraannuläre Reaktionen finden ausschließlich im Innern von Ringsystemen statt, ohne daß es zu Folgereaktionen wie transannularen Verknüpfungen kommt.

Das Mono- und Di-N-Oxid [(55) bzw. (56)] des [2.2](2,6)-Pyridinophans (21) konnten ohne Schwierigkeiten dargestellt werden<sup>[152]</sup>.



Während elektrophile Substitutionen am [2.2]Metacyclophan unter transannularem Ringschluß verlaufen (vgl. Abschnitt 3.1), tritt bei der Nitrierung des [2.2](2,7)Naphthalinophans (5) in Benzol/Eisessig bei Raumtemperatur die Nitrogruppe ins Ringinnere ein: 9-Nitro[2.2](2,7)naphthalinophan (57a) entsteht in 55% Ausbeute<sup>[153b]</sup>. Durch Reduktion der Nitroverbindung ist das Amin (57b) erhältlich.



### 3.3. Photochemische Reaktionen

#### 3.3.1. [2.2]Metacyclophane

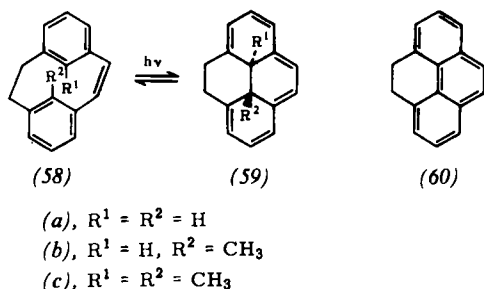
Transannuläre Ringschlußreaktionen von [2.2]Metacyclophanen zu Dihydropyren-Derivaten sind auch auf photochemischem Wege möglich. Nach 44 Std. Bestrahlen einer



Cyclohexanlösung von [2.2]Metacyclophan (1) in Gegenwart von Jod und Natriumhydrogencarbonat konnten Sato et al.<sup>[53]</sup> in 86% Ausbeute 4,5,9,10-Tetrahydropyren (45) isolieren. Da bei Abwesenheit von Jod nur das Ausgangsprodukt zurückgewonnen wurde, vermuten die Autoren jodhaltige Radikale als Zwischenstufen der Reaktion. 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (14) ergab unter vergleichbaren Bedingungen analog mit 26% Ausbeute 2,7-Dimethyl-4,5,9,10-tetrahydropyren (46); 4,6,8,12,14,16-Hexamethyl[2.2]metacyclophan (16c) zeigte jedoch keine Reaktion<sup>[24]</sup>.

### 3.3.2. [2.2]Metacyclophane mit Alkenbrücken

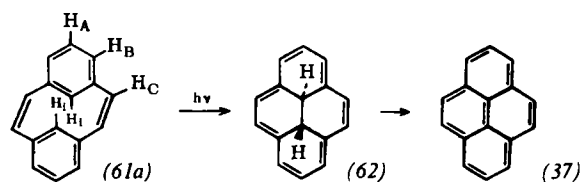
Die drei Metacyclophan-1-ene (58a)–(58c) unterliegen bei Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich um 300 nm einer Photoisomerisierung zu den farbigen 4,5,10b,10c-Tetrahydropyrenen (59a)–(59c)<sup>[54, 55]</sup>. Das Gleichgewicht kann sowohl durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht (Wellenlänge um 500 nm) als auch durch thermische Reaktion (Stehenlassen der bestrahlten Lösung



im Dunkeln) wieder auf die Seite der [2.2]Metacyclophan-1-ene verschoben werden. Die Gleichgewichtseinstellung und die Kinetik der Dunkelreaktion  $(59) \rightleftharpoons (58)$  wurden UV-spektroskopisch bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind erster Ordnung. Die Geschwindigkeit  $(59c) \rightleftharpoons (58c)$  ist größer als die der Reaktionen  $(59b) \rightleftharpoons (58b)$  und  $(59a) \rightleftharpoons (58a)$ . Dieses überraschende Ergebnis wird teils als Ringspannungseffekt interpretiert, teils auf einen Masseneffekt der beiden Methylgruppen zurückgeführt. (59a) und (59b) sind äußerst sauerstoffempfindlich und werden zu 4,5-Dihydropyren (60) oxidiert.

Bei den [2.2]Metacyclophan-mono- und -dienen kann wegen der Planarität der Valenzen an C=C-Doppelbindungen die Treppenstruktur nicht so ausgeprägt sein wie bei den [2.2]Metacyclophanen selbst. Die Absorptionen der intraannularen Protonen des [2.2]Metacyclophan-1-ens (58a) und seines 8-Methyl-Derivats (58b)<sup>[19]</sup> liegen mit  $\tau = 4.38$  bzw. 5.10 bei merklich tieferer Feldstärke als diejenigen des [2.2]Metacyclophans (1) ( $\tau = 5.75$ ) und der Monomethylverbindung (13) ( $\tau = 6.28$ ). Weil die Moleküle (58) sich in ihrer Gesamtgeometrie stark von den gesättigten Verbindungen unterscheiden, ist kaum anzunehmen, daß dieser Effekt ausschließlich auf eine entschirmende Wirkung der 1,2-Doppelbindung zurückzuführen ist.

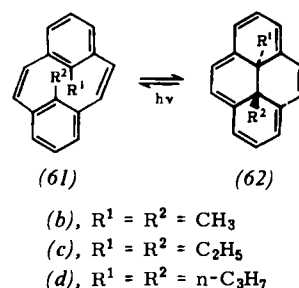
[2.2]Metacyclophan-1,9-dien (61a) ist kürzlich dargestellt worden<sup>[56]</sup>. Die Struktur der Verbindung wurde spektroskopisch sowie durch Überführung in *anti*-[2.2]Meta-



cyclophan (1) und *trans*-10b,10c-Dihydropyren (62) gesichert.

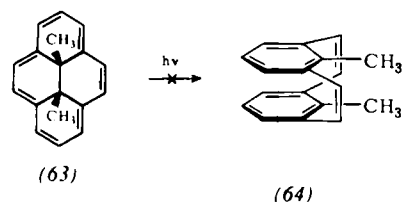
Im  $^1H$ -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz der intraannularen Protonen  $H_i$  ( $\tau = 2.10$ ) bei merklich tieferem Feld als die der übrigen aromatischen Wasserstoffatome ( $AB_2$ -System). Die olefinischen Protonen ( $H_c$ ) absorbieren als Singulett bei  $\tau = 3.78$ .

Im Vergleich zu den intraannular substituierten [2.2]Metacyclophan-1,9-dienen (61b)–(61d) fällt die Stabilität von (61a) auf: Die 8,16-Dialkyl[2.2]metacyclophan-1,9-diene unterliegen im Dunkeln bei Raumtemperatur einer spontanen Valenzisomerisierung zu den stabileren aromatischen *trans*-10b,10c-Dialkyl-dihydropyrenen (62b) bis (62d)<sup>[57, 21–23]</sup>. Der Grundkörper (61a) geht jedoch erst bei Bestrahlen in eine Mischung aus *trans*-10b,10c-Dihydropyren (62) und Pyren (37) über.



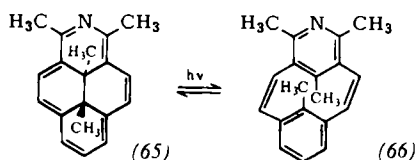
Die Dunkelreaktion  $(61) \rightleftharpoons (62)$  der Diene folgt einer Kinetik erster Ordnung. Die Geschwindigkeit ist außer von peripheren Substituenten stark abhängig von der Natur der inneren Gruppen. (61c) isomerisiert beispielsweise sechsmal schneller als (61b), die Umlagerungsgeschwindigkeit von (61d) liegt jedoch zwischen den Werten für (61b) und (61c)<sup>[23]</sup>.

Während die reversible Photoisomerisierung des *trans*-10b,10c-Dimethyl-dihydropyrens (62b) zum valenztautomerem *anti*-[2.2]Metacyclophan-1,9-dien (61b) spektroskopisch verfolgt werden konnte, waren Versuche, ein Photogleichgewicht zwischen *cis*-10b,10c-Dimethyl-dihydropyren (63) und *syn*-8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan-1,9-dien (64) zu realisieren, bisher erfolglos<sup>[34]</sup>.



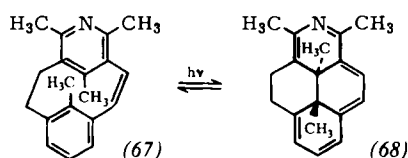
Aufgrund des  $^1H$ -NMR-Spektrums ordneten Boekelheide und Pepperdine dem bei der UV-Bestrahlung von *trans*-1,3,10b,10c-Tetramethyl-2-aza-dihydropyren (65) entste-

henden Produkt die Struktur des 8,12,14,16-Tetramethyl-[2]metacyclo[2](3,5)pyridinophan-1,9-diens (66) zu<sup>[58]</sup>. Das Hydrochlorid von (66) zeigt die bisher rascheste Dun-

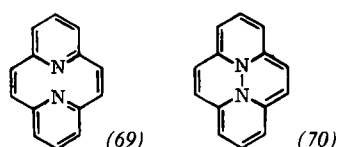


kelreaktion in der Dihydropyren-Reihe. Offenbar fördert eine Ladung in einem der aromatischen Ringe die Ausbildung einer Bindung zum anderen Ring.

Beim Monoen (67) stellt sich – wie bei den oben beschriebenen Verbindungen (58) – bei Bestrahlung ein Photogleichgewicht mit dem Dihydropyren-Derivat (68) ein.



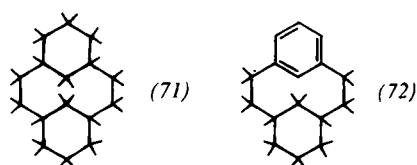
Die Frage, welches der Isomeren – [2.2](2,6)Pyridinophan-1,9-dien (69) oder 10b,10c-Diaza-10b,10c-dihydropyren (70) – vorliegt, konnte spektroskopisch (<sup>1</sup>H-NMR, UV) zugunsten des Diens (69) entschieden werden<sup>[52]</sup>. Eine Isomerisierung von (69) wurde nicht beobachtet.



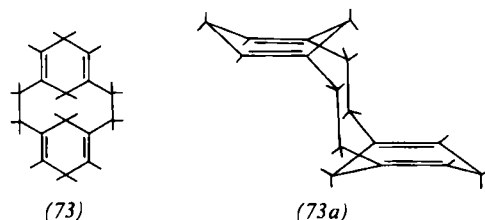
Die konformative Beweglichkeit im Molekül (69) dürfte schwierig zu untersuchen sein. Boekelheide und Lawson nehmen wegen der nur geringfügigen Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums an, daß das Molekül nicht flexibel ist<sup>[52]</sup>.

### 3.4. Reduktion der [2.2]Phane

Die katalytische Hydrierung von [2.2]Metacyclophan mit Platin in Eisessig führt in 91% Ausbeute zu Perhydro[2.2]-metacyclophan (71). Bricht man die Hydrierung nach Aufnahme von drei mol Wasserstoff ab, so kann das verhältnismäßig spannungsfreie 3,4,5,6,7,8-Hexahydro[2.2]metacyclophan (72) isoliert werden<sup>[10]</sup>.

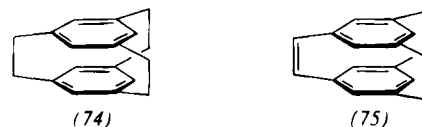


Durch Birch-Reduktion bei –75°C konnte 5,8,13,16-Tetrahydro[2.2]metacyclophan (73) dargestellt werden, für dessen räumlichen Bau Reiner und Jenny<sup>[59]</sup> die *anti*-Konformation (73a) postulierten, die konformativ beweglich ist.

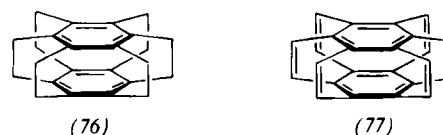


## 4. Ausblick

Wenn auch – wie dieser Fortschrittsbericht gezeigt hat – bereits eine Fülle von experimentellem Material über [2.2]-Metacyclophane erarbeitet worden ist, so können die Forschungen auf diesem Gebiet, insbesondere im Hinblick auf die *syn*-[2.2]Cyclophane, die Hetera[2.2]cyclophane, die [2.2]Heterophane oder die [2.2]Cyclophane mit Alkenbrücken keineswegs als abgeschlossen angesehen werden. Die intensiven stereochemischen Studien an [2.2]Metacyclophanen haben jedoch entscheidend zum Verständnis chemischer und physikalischer Wechselwirkungen in gespannten oder sterisch gehinderten mittgliedrigen Ringssystemen beigetragen. Nur auf der Grundlage der bei den zweifach verbrückten [n.n]Cyclophanen gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse war es möglich, auch mehrfach verbrückte Cyclophane zu synthetisieren, von denen [2.2.2](1,3,5)Cyclophan (74) und das entsprechende Trien (75), die kürzlich dargestellt wurden<sup>[60]</sup>, Beachtung verdienen.



Sollte in absehbarer Zeit auch die Synthese des vollständig überbrückten [2.2.2.2.2.2](1,2,3,4,5,6)Cyclophans (76) und seines Hexaens (77) gelingen, so würde dies die Bemühungen auf dem Gebiet der Cyclophane krönen.



Für die Unterstützung der hier erwähnten eigenen Arbeiten sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie an dieser Stelle ausdrücklich gedankt.

Eingegangen am 26. April 1971 [A 852]

[1] Ältere Übersichten, in denen überbrückte aromatische Verbindungen unter anderen Aspekten behandelt worden sind: a) D. J. Cram, *Rec. Chem. Progr.* 20, 71 (1959); b) R. W. Griffin jr., *Chem. Rev.* 61, 45 (1961); c) B. H. Smith: *Bridged Aromatic Compounds*. Academic Press, New York 1964.

- [2] Eine detaillierte Entwicklung des Phan-Konzepts findet sich bei F. Vögtle u. P. Neumann, a) *Tetrahedron Lett.* 1969, 5329; b) *Tetrahedron* 26, 5847 (1970).
- [3] Der Name „Phane“ wurde erstmals in folgender Arbeit vorgeschlagen: F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3193.
- [4] International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A and B. 2. Aufl., Butterworths, London 1966.
- [5] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* 1953, 3278.
- [6] Eine Berechnung der energetisch günstigen Konformation aus empirischen Potentialfunktionen ergab eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Strukturdaten: R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* 49, 2574 (1968); zur Bestimmung thermodynamischer Größen und Spannungsenergien von [2.2]Metacyclophan und weiteren Cyclophanen siehe: C.-F. Shieh, D. McNally u. R. H. Boyd, *Tetrahedron* 25, 3653 (1969).
- [7] A. W. Hanson, *Acta Crystallogr.* 15, 956 (1962).
- [8] M. Mathew, *Acta Crystallogr. B* 24, 530 (1968).
- [9] D. J. Wilson, V. Boekelheide u. R. W. Griffin jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 6302 (1960).
- [10] N. L. Allinger, M. A. Da Rooge u. R. B. Hermann, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 1974 (1961).
- [11] Analyse des AA'BB'-Spektrums der Protonen an den Methylenbrücken: H. S. Gutowsky u. C. Juan, *J. Chem. Phys.* 37, 120 (1962); *Discuss. Faraday Soc.* 1962, 52.
- [12] T. Sato, S. Akabori, M. Kainosho u. K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 856 (1966); 41, 218 (1968).
- [13] M. Fujimoto, T. Sato u. K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 600 (1967).
- [14] K. Burri u. W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 50, 1978 (1967).
- [15] N. L. Allinger, B. J. Gordon, S.-E. Hu u. R. A. Ford, *J. Org. Chem.* 32, 2272 (1967).
- [16] R. Flammang, H. P. Figeys u. R. H. Martin, *Tetrahedron* 24, 1171 (1968).
- [17] F. Vögtle, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1969.
- [18] W. Jenny u. H. Holzrichter, *Chimia* 21, 509 (1967).
- [19] H. Blaschke, C. E. Ramey, I. Calder u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3675 (1970).
- [20] W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 943 (1961).
- [21] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1695 (1967).
- [22] V. Boekelheide u. T. Miyasaka, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1709 (1967).
- [23] V. Boekelheide u. T. A. Hylton, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3669 (1970).
- [24] T. Sato, S. Akabori, S. Muto u. K. Hata, *Tetrahedron* 24, 5557 (1968).
- [25] S. Akabori, T. Sato u. K. Hata, *J. Org. Chem.* 33, 3277 (1968).
- [26] F. Vögtle, *Angew. Chem.* 81, 258 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 274 (1969).
- [27] a) F. Vögtle u. P. Neumann, *Tetrahedron* 26, 5299 (1970); b) F. Vögtle, M. Zuber u. P. Neumann, *Z. Naturforsch.* 26b, 707 (1971).
- [28] J. R. Fletcher u. I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1969, 1504.
- [29] I. Gault, B. J. Price u. I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1967, 540.
- [30] a) F. Vögtle u. A. H. Effler, *Chem. Ber.* 102, 3071 (1969); b) F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3623.
- [31] R. W. Griffin jr., R. W. Baughman u. C. E. Ramey, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5419.
- [32] D. J. Cram u. R. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5971 (1959).
- [33] R. Paioni u. W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 52, 2041 (1969).
- [34] R. H. Mitchell u. V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1197; *Chem. Commun.* 1970, 1555.
- [35] a) (5) wurde erstmals dargestellt von W. Baker, F. Glockling u. J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* 1951, 1118; b) R. W. Griffin jr. u. N. Orr, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4567.
- [36] F. Vögtle, R. Schäfer, L. Schunder u. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* 734, 102 (1970).
- [37] W. Jenny u. R. Peter, *Angew. Chem.* 77, 1027 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 979 (1965); R. Peter u. W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 49, 2123 (1966).
- [38] F. Vögtle u. H. A. Staab, *Chem. Ber.* 101, 2709 (1968).
- [39] F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* 728, 17 (1969).
- [40] F. Vögtle u. R. Lichtenthaler, *Chemiker-Ztg.* 94, 727 (1970).
- [41] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel u. C. W. Theobald, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 1428 (1960).
- [42] H. H. Wasserman u. D. T. Bailey, *Chem. Commun.* 1970, 107.
- [43] B. Kamenar u. C. K. Prout, *J. Chem. Soc.* 1965, 4838.
- [44] D. K. Lonsdale, H. J. Milledge u. K. V. Krishna Rao, *Proc. Roy. Soc. A* 255, 82 (1960).
- [45] a) W. Baker, J. F. W. McOmie u. J. M. Norman, *Chem. Ind. (London)* 1950, 77; b) *J. Chem. Soc.* 1951, 1114.
- [46] W. Jenny u. H. Holzrichter, *Chimia* 22, 247 (1968).
- [47] W. Baker, F. Glockling u. J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* 1951, 1118.
- [48] Über elektrophile Substitutionen an [2.2]Metacyclophanen sind viel weniger Arbeiten bekannt geworden als über derartige Reaktionen an [2.2]Paracyclophanen.
- [49] T. Sato, M. Wakabayashi, Y. Okamura, T. Amada u. K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 2363 (1967).
- [50] D. J. Cram, C. S. Montgomery u. G. R. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 515 (1966).
- [51] H. H. Wasserman u. R. Kitzing, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3343.
- [52] V. Boekelheide u. J. A. Lawson, *Chem. Commun.* 1970, 1558.
- [53] T. Sato, E. Yamada, Y. Okamura, T. Amada u. K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1049, 1225 (1965).
- [54] H. Blaschke u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2747 (1967).
- [55] C. E. Ramey u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3681 (1970).
- [56] R. H. Mitchell u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3510 (1970).
- [57] H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 130 (1965).
- [58] V. Boekelheide u. W. Pepperdine, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3684 (1970).
- [59] J. Reiner u. W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 52, 1624 (1969).
- [60] V. Boekelheide u. R. A. Hollins, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3512 (1970).