

Synthese mittlerer und großer Ringe, XII<sup>1)</sup>

## Bootförmige Benzolderivate – Synthese, Struktur und Chemie von 8,9-disubstituierten [6]Paracyclophanen

Jörg Liebe<sup>a</sup>, Christian Wolff<sup>a</sup>, Claus Krieger<sup>b</sup>, Johannes Weiss<sup>c</sup> und Werner Tochtermann<sup>a\*</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>a</sup>,  
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel 1,

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie<sup>b</sup>,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>c</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Ein eingegangen am 5. November 1984

Die McMurry-Reaktion der Epoxydibromide **1a** und **1b** liefert in einem Einstufenverfahren mit guter Ausbeute die [6]Paracyclophane **2a** und **2b**. Der Ester **2a** kann zu weiteren Phanen **2c**–**2f** abgewandelt werden. Die präparative Synthese der kristallinen [6]Paracyclophane **2a**–**2f** erlaubt ein eingehendes Studium dieser hochgespannten Verbindungsklasse. So wurden die Deformationswinkel  $\alpha$  des bootförmigen Benzolringes von **2b** durch Röntgenstrukturanalyse zu  $19.4^\circ$  und  $19.5^\circ$  bestimmt; die benzylichen Methylengruppen sind um weitere  $18.6^\circ$  und  $21.2^\circ$  abgeknickt. — Der Vergleich mit verwandten Arenen und Cyclophanen zeigt, daß diese Deformation des Benzolringes einerseits die NMR-Spektren von **2** kaum beeinflußt, andererseits jedoch zu entscheidenden Veränderungen in der chemischen Reaktivität führt. So gehen **2a** und **2d**–**2f** typische Alken- und Dien-Reaktionen ein: z. B. die *cis*-1,2-Addition von Brom und Osmiumtetroxid an die C(7)–C(12)-Bindung von **2a** zu **3a** bzw. **3b**, die 1,4-Addition von Brom und rauchender Salpetersäure an **2a** und **2f** zu **4a**–**4c** und die leichte Hydrierbarkeit. — Die gegenseitige Umwandlung **3a**–**4a** und die Folgechemie des *cis*-Diols **3b** wurden eingehend untersucht. Außerdem werden die intramolekularen Cycloadditionen von **2f** zum Dewarbenzol **10** und von **2a** zum Prisman **11** sowie intermolekulare Diels-Alder-Reaktionen mit 4H-1,2,4-Triazolin-3,5-dionen, mit Cyclooctin und mit Tetracyanethen vorgestellt.

Synthesis of Medium and Large Rings, XII<sup>1)</sup>

## Boat-shaped Benzene Derivatives – Synthesis, Structure, and Chemistry of 8,9-Disubstituted [6]Paracyclophanes

The McMurry reaction of the epoxydibromides **1a** and **1b** leads in good yield in a one-step procedure to the [6]paracyclophanes **2a** and **2b**. The ester **2a** is converted to further cyclophanes **2c**–**2f**. The preparative synthesis of the crystalline cyclophanes **2a**–**2f** allows a detailed study of this highly strained class of molecules. The deformation angles  $\alpha$  of the boat-shaped benzene ring of **2b** were determined to be  $19.4^\circ$  and  $19.5^\circ$  by X-ray analysis; the benzylic methylene groups of **2b** are bent in addition by  $18.6^\circ$  and  $21.2^\circ$ . — The comparison of **2** with related arenes and cyclophanes shows on the one hand that this desor-

mation of the benzene ring has little influence on the NMR spectra of **2**; on the other hand a significant change of the chemical reactivity is observed. **2a** and **2d–2f** show reactions otherwise typical for alkenes and dienes: e. g. the *cis*-1,2-addition of bromine and osmium tetroxide to the C(7)–C(12) bond of **2a** to give **3a** and **3b**, respectively, the 1,4-addition of bromine and fuming nitric acid to give **4a–4c** as well as the easy hydrogenation. — The mutual interconversion of **3a**–**4a** and the chemistry of the *cis*-1,2-diol **3b** were studied. In addition various intramolecular and intermolecular cycloaddition products are presented. Examples are the Dewar benzene **10** from **2f**, the prismane **11** from **2a**, and the Diels-Alder adducts with *4H*-1,2,4-triazoline-3,5-diones, cyclooctyne, and tetracyanoethene.

Für das experimentelle Studium der Frage, wie sich eine Störung der Planarität auf die besonderen Eigenschaften von Aromaten<sup>3)</sup> auswirkt, sind Arene mit großen benachbarten Substituenten<sup>3,4)</sup> oder mit möglichst kurzen *para*- bzw. *meta*-ständigen Brücken im Molekül von Interesse. Seit den klassischen Arbeiten von *Lüttringhaus*<sup>5)</sup> und *Cram*<sup>6)</sup> über Ansä-Verbindungen und Cyclophane hat sich das Konzept der Verbrückung von Ringkohlenstoffen in Arenen als besonders reizvoll und erfolgreich erwiesen<sup>7)</sup>. Dabei sollten die einfachen [n]Cyclophane, in denen nicht mit der Komplikation durch zusätzliche intramolekulare Wechselwirkungen mehrerer  $\pi$ -Systeme gerechnet werden muß<sup>7,8)</sup>, besonders gute Modelle für ein „bootförmiges Benzol“ sein. Versuche zur Gewinnung von Benzolderivaten mit einer möglichst steilen Bootkonformation führten zur erfolgreichen Synthese von [6]Paracyclophan und [5]Metacyclophan durch *Jones jr.*<sup>9,10)</sup>, *Bickelhaupt*<sup>10,11,75a)</sup> und Mitarb.

Im Falle des [6]Paracyclophan-Systems waren jedoch ergiebigere präparative Wege für ein eingehendes Studium der Chemie und kristallisierte Derivate für eine Röntgenstrukturanalyse überaus wünschenswert. Bereits seit längerem liegen Molekülmechanik<sup>12)</sup> und MNDO<sup>13)</sup>-Rechnungen zur Vorzugskonformation von [6]Paracyclophan vor.

Wir berichten hier ausführlich über unsere, teilweise ab 1982 in Vorveröffentlichungen<sup>14)</sup> niedergelegten Resultate<sup>15)</sup> zur Synthese, Struktur und Chemie von 8,9-disubstituierten [6]Paracyclophanen<sup>16)</sup>. Eine kürzlich von *Hopf* und Mitarb.<sup>17)</sup> publizierte, umfassende Studie über das chemische Verhalten von [8]Paracyclophanen erlaubt dabei einen wertvollen Vergleich zwischen verwandten Benzolderivaten mit unterschiedlichen Ringdeformationswinkeln.

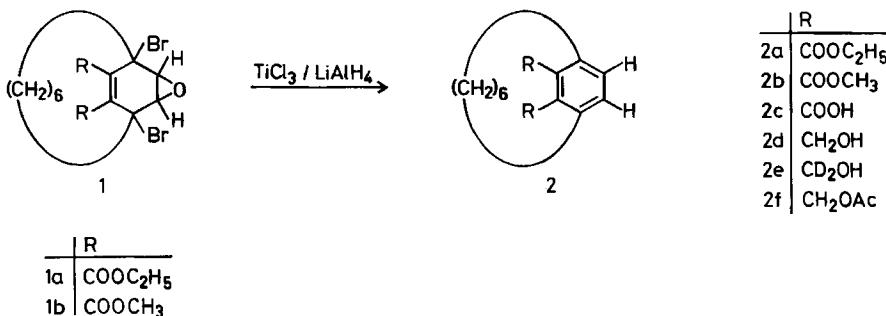
## 1. Synthese 8,9-disubstituierter [6]Paracyclophane 2

Unser Interesse am [6]Paracyclophan-System ergab sich aus dem Nachweis einer *trans*-annularen Bromaddition<sup>18)</sup> an 3,6-Hexano-4,5-oxepindicarbonsäure-diethylester<sup>19)</sup> zum Epoxydibromid **1a**, in dem bereits das Kohlenstoffgerüst von **2a** vorlag.

Als Reduktionsmittel<sup>20)</sup> zur Desoxygenierung und Debromierung von **1a** bot sich auch das System Titan(III)-chlorid/Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran nach *McMurry* und Mitarb.<sup>21)</sup> an, die unter anderem dieses Reagenz schon zur Überführung von Epoxiden und Bromhydrinen in Alkene angewandt hatten<sup>22)</sup>.

Hierbei kam uns auch der Zufall zu Hilfe: Für erste Versuche<sup>15)</sup> wurde 6–7 Jahre altes Titan(III)-chlorid verwendet, das bereits eine gelblich-violette Farbe besaß. Hierbei resultierte direkt **2a** in 40proz. Ausb. Da die Übertragung dieser Eintopsreaktion auf frisches

dunkelviolette Titan(III)-chlorid zunächst mißlang, wurde in Reihenversuchen<sup>15)</sup> ermittelt, daß eine 20stdg. Einwirkung von trockener Luft auf reines Titan(III)-chlorid<sup>23)</sup> für ein optimales Gelingen dieser McMurry-Reaktion wichtig ist. Dabei verfärbt sich das Titan-chlorid – möglicherweise unter Bildung von Titan(IV)-oxychloriden<sup>24)</sup> und Veränderung der Oberflächenstruktur – nach Hellgelb. Vermutlich tritt dadurch eine Desaktivierung des nach Lithiumaluminiumhydrid-Zugabe entstehenden Reagenzes<sup>25)</sup> ein; die Verwendung von frischem Titan(III)-chlorid zur Bereitung des McMurry-Systems führt zu ungeklärten dunklen Ölen.



Die im Experimentellen Teil auf S. 4159 angegebene, von uns vielmals wiederholte Vorschrift liefert **2a** in 60proz. Ausb. Da **1a** im 50–70-g-Maßstab hergestellt werden kann, liegt somit ein präparativer Weg zu **2a**, dem ersten kristallisierten [6]Paracyclophan-Derivat<sup>14a)</sup> (Sinternpunkt 47–48°C)<sup>26)</sup>, vor. Gleiches gilt für die analoge Synthese des Dimethylesters **2b** aus **1b**.

Bei Vergrößerung unserer Ansätze beobachteten wir allerdings Ausbeuteminderungen, vielleicht auf ungenügende Veränderung der Titan(III)-chlorid-Oberfläche zurückzuführen, so daß Parallelansätze vorteilhafter sind.

Die Konstitutionen von **2a** und **2b** ergeben sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten (s. Tab. 2) und aus der Röntgenstrukturanalyse von **2b**.

Sowohl im Hinblick auf das chemische Verhalten von **2a** als auch zum Studium von Substituenteneinflüssen am [6]Paracyclophan-System (s. Abschnitt 5) wurden Abwandlungen von **2a** vorgenommen. Dabei konnten jeweils unter Erhaltung des Phangerüstes mit Natronlauge die Carbonsäure **2c** (47%), mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. -deuterid in Ether die Diole **2d** (68%) und **2e** (75%) gewonnen werden; **2d** ließ sich mit Acetanhydrid/Pyridin in das Diacetat **2f** (83%) überführen. Alle Konstitutionen folgen zweifelsfrei aus den im Experimentellen Teil angegebenen Daten. Die Diole **2d** und **2e** sind außerordentlich empfindlich: So schied sich aus einer etherischen Lösung von **2d**, besonders in Gegenwart von Säure-spuren, rasch ein unlöslicher Niederschlag ab. Kristallisiertes **2d** ist dagegen bei 0°C über mehrere Monate haltbar. Bei Versuchen, das Diacetat **2f** analog zu **2a** und **2b** aus einem Dibromid **1** (**1a**,  $\text{CH}_2\text{OAc}$  statt  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) zu gewinnen, wurde eine drastische Ausbeuteverminderung auf ca. 6% beobachtet<sup>27)</sup>. Diese Befunde zeigen, daß die elektronenanziehenden Substituenten in **2a**–**2c** die Empfindlichkeit des [6]Paracyclophan-Systems gegenüber Säuren und Lewis-Säuren deutlich

herabsetzen. Säuren bewirken bei gespannten [n]Paracyclophanen eine Wanderung der Brücke unter Bildung von Meta- bzw. Orthophanen<sup>7,17,27,28</sup>; **2a** war immerhin nach 5stdg. Kochen in Essigsäure noch unverändert. Mit stärkeren Säuren resultierten komplexe, nicht aufgetrennte Gemische (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR)<sup>15</sup>.

Substituenteneffekte spielen auch eine wichtige Rolle bei den in Kap. 4 und 5 besprochenen Reaktionen von **2**.

## 2. Die Röntgenstrukturanalyse des [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylesters (2b)

Die Röntgenstrukturanalyse eines [6]Paracyclophans war im Hinblick auf die erwähnten Rechnungen<sup>12,13)</sup> von besonderem Interesse; außerdem sollte dadurch geklärt werden, welche zusätzlichen Deformationen hier im Vergleich zum homologen [7]Paracyclophan-System<sup>29)</sup> vorliegen.

Nach unbefriedigenden Versuchen mit **2a** konnten geeignete Einkristalle mit dem eigens dafür hergestellten Dimethylester **2b** gewonnen werden.

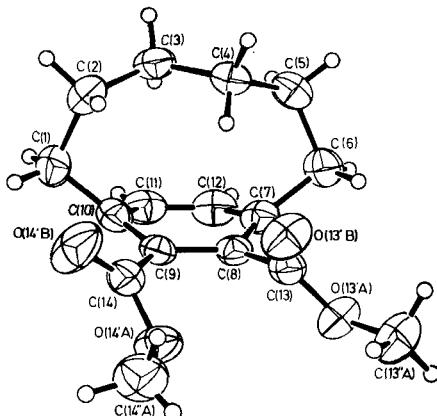


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **2b**

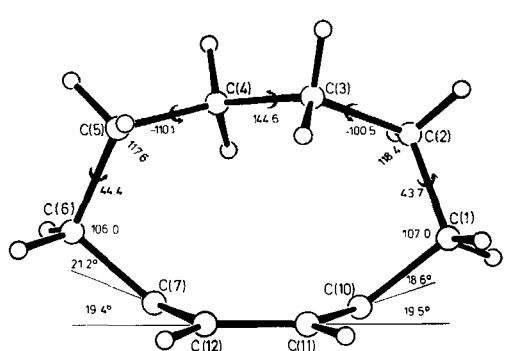


Abb. 2 Seitenansicht von 2b

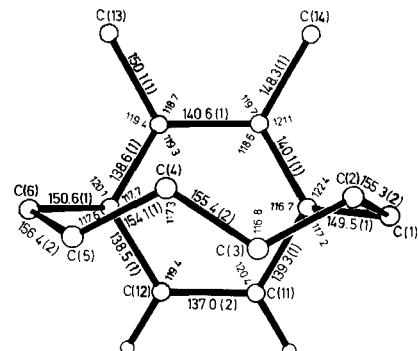


Abb. 3 Aufsicht auf 2b

Die ORTEP-Darstellung (Abb. 1) enthält die bezifferten<sup>16)</sup> Kohlenstoff- und Sauerstoffatome; in Abb. 2 und 3 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel eingetragen.

Der Benzolring von **2b** besitzt die zu erwartende Bootkonformation: die Winkel  $\alpha^{12,13)}$  zwischen der C(8), C(9), C(11), C(12)-Basisebene und den aus C(8), C(7), C(12) bzw. C(9), C(10), C(11) gebildeten Ebenen betragen 19.4° und 19.5°. Parallel zu unseren Resultaten veröffentlichten Tobe und Mitarbb.<sup>30)</sup> die Röntgenstrukturanalyse der auf einem ganz anderen Weg gewonnenen racemischen [6]Paracyclophan-8-carbonsäure (**2c**, H statt CO<sub>2</sub>H an C-9)<sup>31)</sup> und fanden dort Abknickwinkel von 20.3° und 21.1°. Der Gütefaktor dieser Strukturanalyse ist mit  $R = 0.123$  allerdings merklich schlechter als derjenige bei **2b** ( $R = 0.034$ ).

Die entsprechenden Winkel betragen bei der [8]Paracyclophan-4-carbonsäure 9.0° und 9.2°<sup>32)</sup>, bei der [7]Paracyclophan-3-carbonsäure 15.2° und 18.3° ( $R$ -Wert allerdings nur 0.167)<sup>29)</sup>. Die Deformationswinkel vieler [2.2]Paracyclophane und mehrfach verbrückter Vertreter liegen zwischen 11° und 15° und erreichen in einzelnen Fällen Werte um 18.0°–18.5°<sup>7)</sup>.

Eine außergewöhnlich große Deformation weist auch das kürzlich von Bickelhaupt und Mitarbb.<sup>33)</sup> röntgenographisch untersuchte 8,11-Dichlor-[5]metacyclophan mit den verschiedenen Abknickwinkeln von  $\alpha_1 = 26.8^\circ$  und  $\alpha_2 = 12^\circ$  auf. Somit liegen die Summen der Deformationswinkel  $\alpha_1 + \alpha_2$  der bis heute bekannten, isolierbaren, am stärksten deformierten Benzolderivate, zu denen auch die [6]Paracyclophane gehören, in der Nähe von 40°. Alle bisher vorliegenden Röntgenstrukturanalysen deformierter Benzolderivate bestätigen die Vorhersage, daß die Flexibilität der Benzolringe Abweichungen von der Planarität bis zu zweimal 20° erlaubt<sup>34)</sup>. Obwohl das [6]Paracyclophan-System somit eine ganz besonders steile Bootkonformation besitzt, werden die für die Stammverbindung berechneten Winkel  $\alpha$  in den bisher untersuchten Derivaten nicht erreicht.

Die experimentellen Werte liegen dabei näher bei den durch Molekülmechanikrechnungen gewonnenen Werten<sup>12)</sup>. Gleichtes gilt auch für die sogenannten Seitenkettenwinkel  $\beta$ , um den die benzylischen Methylengruppen C(1) und C(6) nochmals aus den Ebenen C(9), C(10), C(11) bzw. C(8), C(7), C(12) herausgebogen sind. Die für **2b** gefundenen großen Werte von 18.6° und 21.2° werden nur bei Phanen mit einer starken Ringdeformation beobachtet<sup>7)</sup>.

Tab. 1. Berechnete<sup>a)</sup> und gemessene Deformationswinkel  $\bar{\alpha}$  und  $\bar{\beta}$  (Mittelwerte) von [6]Paracyclophanen

	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$
Molekülmechanikrechnung <sup>12a)</sup>	22.4°	18.1°
Molekülmechanikrechnung <sup>12b)</sup>	22.8°	16.3°
MNDO-Rechnung <sup>13)</sup>	25.3°	16.4°
<b>2b</b>	19.5°	19.9°
<b>2c</b> (H statt CO <sub>2</sub> H an C-9) <sup>30)</sup>	20.7°	18.8°

<sup>a)</sup> Alle Rechnungen beziehen sich auf die Stammverbindung.

Die Übernahme eines erheblichen Teils der Molekülspannung durch die Hexanokette wird durch starke Winkelverengungen und Aufweitungen in der aliphatischen Brücke belegt. So betragen die Winkel an den benzyliischen Methylengruppen nur  $107^\circ$  bzw.  $106^\circ$ , während sie an C(2), C(3), C(4) und C(5) auf  $116 - 118^\circ$  mit einem Maximum an C(2) ( $C(1) - C(2) - C(3) = 118.4^\circ$ ) aufgeweitet sind. Ähnliche Werte wurden auch schon beim [7]Paracyclophan-System beobachtet<sup>29)</sup>.

Die Lage der Kohlenstoffe der Hexanokette von **2b** bestätigt auch grundsätzlich die für die Stammverbindung vorhergesagte  $C_2$ -Symmetrie<sup>12,13)</sup>. Die bei **2b** vorliegende Verschiebung der gesamten Hexanokette zur unsubstituierten Seite des Benzolringes hin dürfte auf den sterischen Effekt der Estergruppen zurückzuführen sein. Das in **2b** vorliegende Substitutionsmuster ist wahrscheinlich auch für die unterschiedlichen Bindungslängen im Benzolring verantwortlich. Die gefundenen Werte von  $137.0 - 140.6$  pm liegen im üblichen Bereich von Benzolderivaten<sup>7,30,33)</sup>. Auch die  $C(sp^{2*}) - C(sp^{3*})$ -Bindungslängen ( $C(1) - C(10) = 149.5$  pm und  $C(6) - C(7) = 150.6$  pm) sowie die Abstände der gesättigten Kohlenstoffe untereinander (Werte zwischen 154.0 und 156.4 pm) weichen nicht signifikant von den üblichen Werten ab.

### 3. Spektroskopische Eigenschaften der [6]Paracyclophane **2a** – **2e**

In Übereinstimmung mit den Angaben von Jones jr.<sup>9)</sup> für die Stammverbindung zeigen die bei  $+34^\circ\text{C}$  aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** – **2e** breite Signale für die Protonen der Hexanokette. Gleiches gilt für die Kohlenstoffsignale der Hexanokette und des Benzolringes in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei  $+30^\circ\text{C}$ . Dies ist auf eine „Zick-Zack-Bewegung“ der Hexanokette zurückzuführen, wobei aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** eine freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 58.3$  kJ/mol bei  $+4^\circ\text{C}$  für die gegenseitige Umwandlung enantiomerer **2a**-Konformationen ermittelt wurde<sup>14b)</sup>. In vorzüglicher Übereinstimmung hiermit fanden Bickelhaupt und Mitarb.<sup>10b)</sup> eine entsprechende Barriere von  $58.2 \pm 1.3$  kJ/mol bei  $+20^\circ\text{C}$  für [6]Paracyclophan selbst. Da wir über die Konformationsanalyse und Dynamik von **2b** gesondert berichten werden<sup>7b)</sup>, sollen hier nur einige ausgewählte NMR-Daten besprochen werden.

Der Vergleich der in Tab. 2 angegebenen Daten von **2b** mit denjenigen analog substituierter [8]- und [10]Paracyclophane<sup>35,36)</sup> und auch mit Benzol zeigt, daß sich die sehr unterschiedliche Deformation des Benzolringes in diesen Verbindungen kaum auf die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auswirkt. Dies gilt sowohl für chemische Verschiebungen als auch für Kopplungskonstanten.

[6]Paracyclophane besitzen somit die typischen, durch die Annahme eines diamagnetischen Ringstroms geprägten NMR-Spektren von Aromaten<sup>37)</sup>. So zeigt auch die selektive  $^1\text{H}$ -Homoentkopplung im Tieftemperaturspektrum von **2a** bei  $-50^\circ\text{C}$  Signale für zwei Protonen bei sehr hoher Feldstärke ( $\delta = -0.4$  und  $-0.7$ ), die denjenigen Wasserstoffen an C-3 und C-4 zugeordnet werden, die nach „unten“, d. h. auf das  $\pi$ -Elektronensystem hin gerichtet sind.

Im Unterschied zu den NMR-Spektren macht sich die Ringdeformation bei den UV- und  $\text{CD}^{31}$ -Spektren von substituierten [6]Paracyclophänen deutlich be-

merkbar. Die Verkürzung der Methylenkette führt ebenso wie bei den jeweiligen Stammverbindungen<sup>12a)</sup> zu einer signifikanten bathochromen Verschiebung (s. Tab. 2).

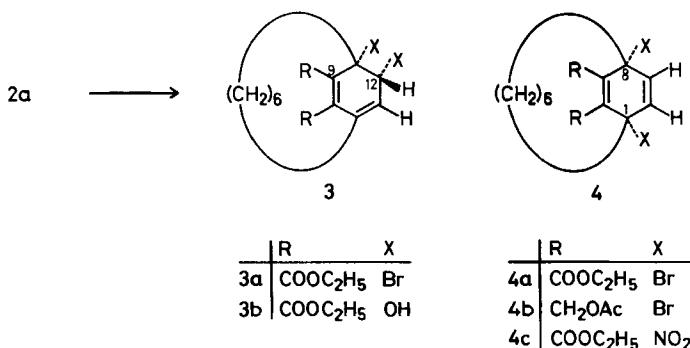
Tab. 2. Ausgewählte Daten einiger Paracyclophane und Benzol. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale beziehen sich auf die Wasserstoffe bzw. die zugehörigen unsubstituierten Kohlenstoffe der jeweiligen Benzolringe

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR $\delta$ [ppm]	<sup>13</sup> C-NMR $\delta$ [ppm]	UV (EtOH) $\lambda$ [nm] (lg $\epsilon$ )	Ringdefor- mations- winkel $\alpha$
<b>2b</b>	7.37 $J_{AB} = 8$ Hz (-50°C)	134.1 $^1J_{CH} = 156$ Hz	234 265 sh 329	(4.19) (3.57) (3.21)
<b>2b</b> (mit 8 statt 6 CH <sub>2</sub> ) <sup>35)</sup>	7.23	132.8 $^1J_{CH} = 161$ Hz	217.5 301	(4.34) (3.21)
<b>2b</b> (mit 10 statt 6 CH <sub>2</sub> ) <sup>36)</sup>	7.26	132.9 $^1J_{CH} = 160$ Hz	211 291	(4.56) (3.30)
Benzol <sup>39)</sup>	7.27	128.5 $^1J_{CH} = 159$ Hz		0°

#### 4. Additionsreaktionen der [6]Paracyclophane 2

##### 4.1 Umsetzungen mit Brom und Chlor

Brom und Chlor sind klassische Reagenzien zur chemischen Unterscheidung von Arenen und Alkenen<sup>2)</sup>. Obwohl die Phane **2** nach dem Ringstromkriterium<sup>37)</sup> eindeutig den Aromaten zuzurechnen sind, stellte sich die reizvolle Frage, ob die zuvor besprochene Ringdeformation einen Wechsel von der Aren- zur Alk(adi)en-Reaktivität bewirkt. Additionen an **2** könnten zu weitaus weniger ringgespannten Folgeprodukten führen. Tropfte man zu einer Lösung von **2a** in Dichlormethan bei 0°C eine verdünnte Bromlösung im gleichen Solvens, so trat bis zur Zugabe etwa eines Moläquivalents Brom rasche Entfärbung ein. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bildete sich in praktisch quantitativer Reaktion ein ca. 60:40-Gemisch von **3a**:**4a**; im Aromatenbereich von  $\delta = 7-8$  waren keine Signale zu erkennen. Die Ab-



trennung von **3a** vom schwerer löslichen **4a** gelingt durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus Ether/*n*-Pentan, wodurch 36% reines **3a** und 26% reines **4a** gewonnen werden können. Die Mutterlaugen enthalten weitere **3a/4a**-Anteile (<sup>1</sup>H-NMR).

Die Struktur der beiden Dibromide folgt aus den üblichen analytischen und spektroskopischen Daten. Dabei ist für das spiegelsymmetrische 1,4-Addukt **4a** das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit nur neun Kohlenstoffsignalen und der Partialstruktur eines tertären Brückenkopfbromids<sup>39)</sup> besonders charakteristisch. Die in Formel **3a** angegebene *cis*-Stellung der beiden Bromsubstituenten wurde durch Kern-Overhauser-Experimente (ca. 9–10proz. Intensitätserhöhung des Signals von 12-H bei Einstrahlung um 1.5 ppm) nahe gelegt und durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 4). Danach liegen Br(1) an C(12)<sup>40)</sup> um 226 pm und Br(2) an C(8) um 36 pm unterhalb einer durch C(1), C(8), C(9), C(10), C(11) und C(12) gelegten „besten“ Ebene. Die größte Abweichung von dieser „Ebene“ besitzt C(8) mit 31 pm. Somit ist **3a** das *cis*-1,2-Addukt von Brom an die C(7)–C(12)- bzw. C(10)–C(11)-Bindung<sup>16)</sup> des Phans **2a**, wobei die Addition stereoselektiv von der der Hexanobrücke abgewandten Seite her erfolgt ist.

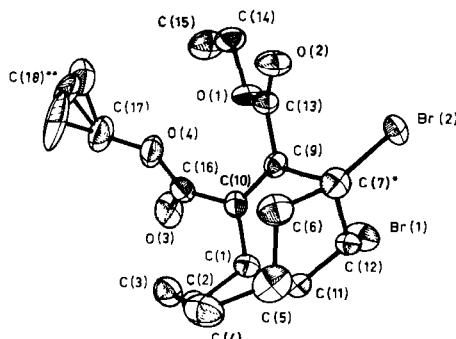


Abb. 4. Darstellung eines Moleküls von **3a**.

\*C(8) wird von C(7) verdeckt.

\*\* Die drei statistischen Positionen des C-Atoms (18) der Methylgruppe

Die Umsetzung von **2a** mit Brom unter Bildung von **3a** und **4a** ist unseres Wissens die erste unter sehr milden Bedingungen ohne Belichtung<sup>41)</sup> verlaufende Additionsreaktion von Brom an ein nicht durch + M-Substituenten (z. B. OH) aktiviertes Benzolderivat. Alle anderen bislang untersuchten [n]Cyclophane bleiben unverändert oder liefern Substitutionsprodukte<sup>7,42)</sup>. So reagiert [8]Paracyclophan unter vergleichbaren Bedingungen nicht oder nur extrem langsam mit Brom; die Anwesenheit von Eisentribromid führt bei gleichzeitiger Gerüstumlagerung zu Substitutionsprodukten<sup>17,42)</sup>. Phane, die C=C-Doppelbindungen in den Alkanoketten enthalten, addieren Brom nur an diese Alken-Doppelbindungen<sup>17,43)</sup>. Bei nicht-benzoiden Aromaten sind dagegen Bromadditionen beobachtet worden: So berichteten Vogel, Gleiter et al.<sup>44)</sup> über die *syn-cis*-1,4-Addition von Brom an 1,6-überbrückte [10]Annulene.

Zum Reaktionsverlauf<sup>45)</sup> der **3a**/**4a**-Bildung liegen bislang folgende Ergebnisse vor:

1. Die Dibromide **3a** und **4a** wandeln sich in Lösung ineinander um. Ausgehend von reinem **3a** und **4a** stellt sich in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nach 100–110 h bei 33°C ein **3a**:**4a** = 40:60-Gleichgewichtsverhältnis ein.
2. Diese Gleichgewichtseinstellung wird schon bei 0°C in  $\text{CCl}_4$ , d. h. unter den Synthesebedingungen, durch kleine Mengen von anwesendem Brom stark beschleunigt.
3. Das primäre Produktverhältnis **3a**:**4a** ist lösungsmittelabhängig, lediglich in Dichlormethan wurde ein Überwiegen des instabileren 1,2-Adduktes **3a** (**3a**:**4a** = 60:40) beobachtet; in anderen Solventien beträgt das **3a**:**4a**-Verhältnis ca. 40:60. (Einzelheiten im Experimentellen Teil.)
4. Ein Zusatz von Hydrochinon hat keinen Einfluß.

In Anbetracht der bekannten Labilität von 1,2-Dibromaddukten der 1,3-Diene<sup>46)</sup> nehmen wir an, daß sich zunächst unter kinetischer Steuerung **3a** bildet, welches sich unter dem Einfluß von stets durch Zutropfen vorhandenem Brom schon unter den Additionsbedingungen teilweise mit dem stabileren 1,4-Addukt **4a** ins Gleichgewicht setzt. Der Befund, daß die Stabilitätsunterschiede zwischen **3a** und **4a** gering sind, könnte darauf zurückzuführen sein, daß **4a** zwar keine Brückenkopf-Doppelbindung mehr besitzt, andererseits aber in **3a** mit „Anti-Bredt-Struktur“ ein angenehert planares konjugiertes Dien-System vorliegt (s. Abb. 4). Mit der obigen Annahme sind auch die Ergebnisse mit Chlor und mit **2f** im Einklang.

Nach dem Zutropfen von Chlor in Dichlor- oder Tetrachlormethan zu **2a** konnten zwar die empfindlichen Additionsprodukte nicht getrennt und kristallisiert werden, doch erlaubt die Ähnlichkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit **3a** und **4a** den Schluß, daß hier ein 85:15-Primärverhältnis der analogen Dichloride (**3a** und **4a**, Cl statt Br), d. h. eine deutliche Bevorzugung des 1,2-Adduktes vorliegt.

Analog ließ sich nach der Umsetzung des Bis(acetoxymethyl)cyclophans **2f** mit Chlor  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein ca. 80:20-Verhältnis der 1,2- und 1,4-Addukte **3** und **4** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{OAc}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ) wahrscheinlich machen. Eine Isolierung gelang auch hier nicht. Dagegen lieferte **2f** mit Brom unter momentaner Entfärbung in 84proz. Reinausb. das sehr empfindliche, kristalline 1,4-Addukt **4b**. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ließ keine Signale eines 1,2-Dibromids **3b** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{OAc}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ) erkennen. Die Bevorzugung der 1,2-Dichloride **3** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) sowohl aus **2a** als auch **2f** läßt sich mit einer Verlangsamung der Äquilibrierung zu **4**, die ausschließliche Bildung von **4b** aus dem elektronenreicherem **2f** und Brom mit einer Beschleunigung der **3**↔**4**-Umwandlung gut deuten.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß wir bislang keinen Anhaltspunkt für das Auftreten eines zu **3a** stereoisomeren *trans*-1,2-Addukt **3a'** mit vertauschten Stellungen von Wasserstoff und Brom an C-12 haben und dadurch die Fragen nach einem entsprechenden **3a**↔**3a'**-Stereoisomeren-Gleichgewicht sowie nach dem möglichen Auftreten einer Bromonium-Ionen-Zwischenstufe bei der Brom-Addition offen sind. Allerdings zeigen zahlreiche Literaturbeispiele, daß gerade Cycloalkene und insbesondere solche mit gespannten Ringen zu elektrophilen *cis*-1,2-Additionen neigen, für die verschiedene Mechanismen formuliert werden<sup>17,43,47)</sup>.

Somit könnten im Falle von **2** sowohl ein zusätzlicher Bromonium-Dreiring als auch ein *trans*-Addukt **3a'** mit einer *syn*-Stellung von Brom und Hexanokette und dessen Bildung ungünstig sein.

**Versuche, *cis*-**3a** mit Lithiumbromid in Aceton bei 35°C zu äquilibrieren, verliefen negativ.**

Gleichtes gilt für Versuche, **3a** durch Bromwasserstoffeliminierung mit Basen zu rearomatisieren, um so auf einem Additions-Eliminierungsweg zu einem Monosubstitutionsprodukt von **2a** zu gelangen<sup>15)</sup>. Bemerkenswerterweise gehen dagegen sowohl **3a** als auch **4a** mit Kaliumiodid in  $[D_6]$ Aceton bei Raumtemperatur eine glatte Bromeliminierung zu **2a** ein: Bei **4a** ist diese Reaktion nach zwei, bei **3a** erst nach zehn Tagen beendet ( $^1H$ -NMR, DC).

Beide Cyclophane **2a** und **2f** reagieren nicht mit Iod. Dagegen konnte aus **2a** und rauchender Salpetersäure in Dichlormethan in 23proz. Ausb. die kristallisierte Dinitroverbindung **4c** gewonnen werden. Die Konstitution von **4c** folgt aus den üblichen Daten und deren Vergleich mit **4a**. Zum Mechanismus dieser formalen Addition von  $N_2O_4$  an **2a** können noch keine Aussagen gemacht werden<sup>48)</sup>.

Somit zeigt das [6]Paracyclophan-System auch hier ein von den [2.2]Paracyclophanen verschiedenes Verhalten. Dort wurde die Nitrierung häufig zur Gewinnung substituierter Phane herangezogen<sup>49)</sup>.

Lit.<sup>15)</sup> und Lit.<sup>27)</sup> enthalten weitere Versuche zum Verhalten von **2a** und **2f** gegenüber elektrophilen Reagenzien.

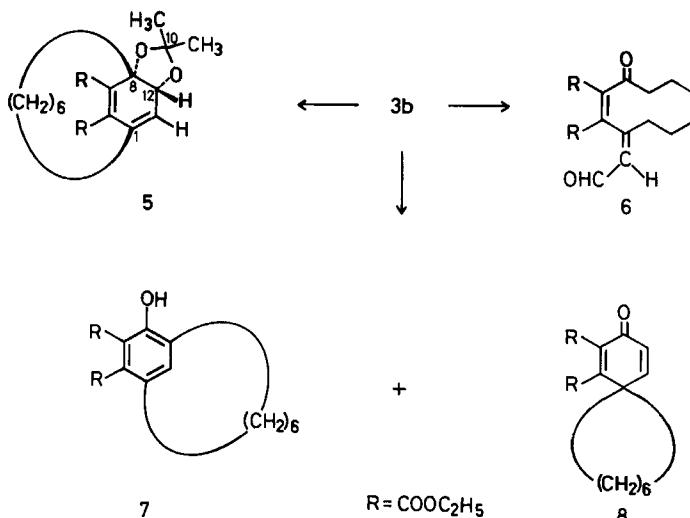
#### 4.2 Umsetzung von **2a** mit Osmiumtetroxid und Folgereaktionen von **3b**

Die im vorigen Abschnitt gemachte Annahme, daß [6]Paracyclophane primär *cis*-Additionsreaktionen an der C(7)–C(12)-Brückenkopf-Bindung eingehen, sollte durch Beispiele belegt werden, in denen die Primärprodukte keinen Umlagerungsreaktionen unterliegen.

Hierfür boten sich *cis*-Hydroxylierungen an. Ein klassischer Nachweis für Alken-Doppelbindungen ist die Baeyer-Probe mit Kaliumpermanganat, die bei Benzol ausbleibt<sup>50)</sup>. Das Cyclophan **2a** entfärbte unter verschiedenen Bedingungen rasch Kaliumpermanganat, wobei es allerdings nicht gelang, definierte Folgeprodukte zu isolieren<sup>15)</sup>. Osmiumtetroxid hat demgegenüber den Vorteil, daß die Oxidation auf der Diol-Stufe stehenbleibt<sup>51)</sup>. Bei der Umsetzung von **2a** mit Osmiumtetroxid in Ether/Pyridin<sup>51)</sup> schied sich nach wenigen Minuten ein **2a**-Osmiumtetroxid-Pyridin-Addukt ab, dessen Spaltung mit alkalischer Mannit-Lösung nach Chromatographie an Kieselgel 60 mit Ether in 59proz. Reinausb. das kristallisierte *cis*-Diol **3b** lieferte. Die zu **3a** analoge Stereochemie folgt aus dem anzunehmenden Reaktionsverlauf<sup>51)</sup>, der zu **3a** analogen Kopplungskonstanten  $J_{11,12} = 7$  Hz im  $^1H$ -NMR-Spektrum und der glatten Bildung des Acetonids **5** mit 2,2-Dimethoxypropan/*p*-Toluolsulfonsäure. Auch in **5** ist die zuvor diskutierte Kopplungskonstante 7 Hz. Diese Versuche erhärten die in Kapitel 4.1 gemachten Annahmen zur Reaktivität von [6]Paracyclophanen. Derartige *cis*-Hydroxylierungen waren bisher nur bei kondensierten Aromaten bekannt<sup>52)</sup>. Auch das [8]Paracyclophan-System ist gegenüber Osmiumtetroxid stabil<sup>17)</sup>; nach der Umsetzung eines [7]Paracyclophans mit dem gleichen Reagenz wurde nur ein Produkt mit erhalten gebliebenem Benzolring isoliert<sup>29)</sup>. Cyclohexadien-1,2-diole müssen daher sonst auf anderen Wegen hergestellt werden<sup>53)</sup>.

**3b** ließ sich als *cis*-Diol mit Natriumperiodat glatt<sup>54)</sup> in 87proz. Ausb. zum kristallisierten Zehnring-Aldehyd **6** spalten, dessen Konfiguration an der semi-

cyclischen Doppelbindung durch ein Kern-Overhauser-Experiment gestützt wird. Bei Einstrahlung im Bereich der allylischen Methylenprotonen um  $\delta = 2.45$  erhöht sich die Intensität des Vinylprotons um 28%. Eine Isomerisierung an der Maleinesterpartialstruktur zu einem ungünstigeren *trans*-Cyclodecen lässt sich zwar durch die Spektren nicht ausschließen, dürfte aber sehr unwahrscheinlich sein.



Mit der Synthese des Cyclodecadienons **6** ist die Spaltung einer Benzolbindung erreicht worden, die sonst nur bei Alkenen möglich ist.

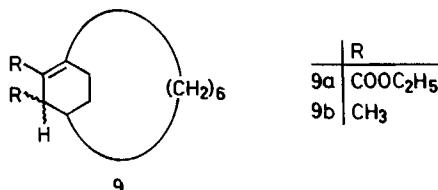
Wie bei den Dibromiden **3a** und **4a** sollte auch **3b** im Hinblick auf seine Aromatisierungstendenz geprüft werden. Hierzu wurde **3b** mit etwas *p*-Toluolsulfinsäure in Benzol behandelt. Nach 20 h hatten sich zwei Produkte **7** und **8** gebildet, die sich durch Kristallauslese trennen lassen. Die Konstitution des farblosen [6]Metaphans **7** (Ausb. 92%) und des gelben Spiroketons **8** folgt aus den im Experimentellen Teil angegebenen Daten und aus dem Vergleich mit verwandten literaturbekannten Substanzen<sup>55,56</sup>.

Die Bildung von **7** und **8** aus **3b** kann durch Protonierung der Hydroxygruppe an C-12, Wasserabspaltung und nachfolgende Wanderungen der Hexanokette erklärt werden.

#### 4.3 Hydrierung der Cyclophane **2a** und **2f**

Die relativ leichte Hydrierbarkeit verschiedener Phan-Systeme ist mehrfach beschrieben worden<sup>17,49,57,58</sup>. Dementsprechend verlief diese Addition beim hochgespannten [6]Paracyclophan **2a** unter ganz besonders milden Bedingungen: **2a** nahm bei Raumtemperatur über Palladium-Aktivkohle in Tetrahydrofuran innerhalb von 10 min 2 Äquivalente Wasserstoff auf, wobei die Hydrierkurve nach der Aufnahme von einem Äquivalent keine Stufe zeigte.

Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit zwei unterschiedlich intensiven Quartetts für Oxy-methylenprotonen lagen in diesem Kurzzeithydrierungsprodukt mindestens zwei Substanzen vor. Daher wurde die Hydrierzeit auf drei Tage verlängert und danach in quantitativer Ausb. ein einheitliches farbloses Öl gewonnen, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit zwei Singuletteignalen bei  $\delta = 125.4$  und  $148.8$  auf ein Brückenkopfalken hinweist. Der Strukturvorschlag **9a** gründet sich vor allem auf die Spektren: Während die Lage der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR- und die UV-Spektren ( $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ester) gesichert ist, ist die Stellung des 2. Brückenkopfs ( $\text{C-8}$  in **9a**) weniger gut belegt: Eine Isomerisierung unter Wanderung der Hexanokette kann anhand der Spektren nicht ausgeschlossen werden.



Entscheidend ist der Befund, daß bei der Verlängerung der Hydrierzeit kein weiterer Wasserstoff aufgenommen wurde. Möglicherweise liegen nach der Kurzzeithydrierung von **2a** Diastereomerengemische von **9a** (2 Chiralitätszentren an  $\text{C-8}$  und  $\text{C-9}$ ) vor, die unter längerem Einfluß des Katalysators isomerisieren. Die Stereochemie an  $\text{C-9}$  des isolierten **9a** ist nicht bekannt.

Versuche zur Perhydrierung von **9a** unter verschärften Bedingungen mit Platin in Eisessig führten selbst nach 14tägiger Reaktionsdauer nur zu einer teilweisen Weiterreduktion. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des dabei anfallenden Rohproduktes zeigte neben den **9a**-Signalen **neun** zusätzliche Signale<sup>15)</sup>. Dieses Auftreten von nur neun neuen Absorptionen kann als Indiz zugunsten der Konstitution **9a** gewertet werden. Lediglich aus **9a** kann ein symmetrisches Perhydrierungsprodukt entstehen; die durch Wanderung der Hexanokette möglichen Isomeren (s. oben) besäßen kein Symmetrieelement mehr und damit 18 verschiedene Kohlenstoffatome.

Ein zu **2a** verwandtes Verhalten zeigt auch **2f**, dessen Hydrierung mit Palladium-Aktivkohle in Tetrahydrofuran bei Gegenwart von Triethylamin in 79proz. Ausb. zu einem Brückenkopfalken **9b** (Singuletteignalen bei  $\delta = 130.9$  und  $131.4$  für  $\text{C-1}$  und  $\text{C-10}$ ) von campherähnlichem Geruch führte.

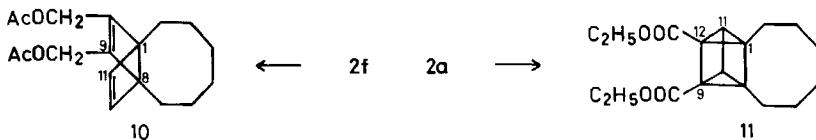
Offenbar kommt es zunächst zu einer Hydrogenolyse der Benzylester-Struktur – aliphatische und olefinische Acetate werden im allgemeinen unter diesen Bedingungen nicht reduziert<sup>59)</sup> – und dann zur Teilhydrierung des Benzolringes. In Abwesenheit von Triethylamin zur Bindung der freiwerdenden Essigsäure kam es zu komplizierten Produktgemischen.

Für die Absicherung der Konstitution **9b** gilt das bei **9a** Gesagte. Das Verhalten der  $[n]$ Paracyclophane ( $n = 6, 8$ ) fügt sich somit gut in das Konzept der „hyperstabilen Brückenkopfolefine“ ein<sup>60,61)</sup>. Auch [8]Paracyclophan wird zunächst nur zum Alken und erst unter verschärften Bedingungen perhydriert<sup>17)</sup>. Der **9a** entsprechende Kohlenwasserstoff (**9a**,  $\text{R} = \text{H}$  statt  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  an  $\text{C-9}$  und  $\text{C-10}$ ) gehört zu den ersten bekannt gewordenen hyperstabilen Brückenkopfalkenen<sup>60,61)</sup>.

## 5. Cycloadditionsreaktionen der [6]Paracyclophane 2

### 5.1 Photoisomerisierungen und intramolekulare Cycloadditionen

[6]Paracyclophan liefert bei Belichtung quantitativ 1,4-Hexano-Dewarbenzol. Beim Erwärmen bildet sich das Phan wieder zurück<sup>10)</sup>. Dieses Verhalten scheint auf das Hexanosystem beschränkt zu sein<sup>10,17)</sup>. Um zu prüfen, ob auch 8,9-disubstituierte Derivate eine analoge Isomerisierung eingehen, wurde **2f** 8.5 h in Ether bei +11 °C bestrahlt. Hierbei resultierte in 81proz. Ausb. **10** als farbloses gut charakterisiertes Öl. Ein anderes Verhalten zeigt dagegen der Phanester **2a** bei der Belichtung<sup>14c)</sup>. Wahr trat auch dort im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ein für Dewarbenzole typisches Vinylprotonen-Signal<sup>10)</sup> bei  $\delta = 6.59$  mit allerdings nur schwacher Intensität auf; ein weitaus intensiveres Singulett bei  $\delta = 2.95$  mußte dem Prismen **11** zugeschrieben werden. **11** konnte nach Säulenchromatographie in 56proz. Ausb. als farbloses Öl gewonnen werden. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **11** weist nur neun Kohlenstoffsignale auf, die bis auf dasjenige für die beiden Carbonylgruppen bei relativ hoher Feldstärke erscheinen ( $\delta < 60$  ppm). Aufgrund der vorliegenden Symmetrie und wegen des Fehlens von olefinischen und aromatischen Kohlenstoffen scheiden andere Isomere aus. Die <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplungskonstante des Dubletts bei 41.7 ppm besitzt mit 189.7 Hz einen für Prismane typischen Wert<sup>62)</sup>.



Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung der **2a**-Belichtung zeigte, daß **11** über das zugehörige Dewarbenzol gebildet wird: Dessen Alkensingulett nimmt zunächst in dem Maße zu wie das Aromatensingulett von **2a** abnimmt. Das Prismen-Singulett erscheint zunächst sehr langsam, später schneller auf Kosten des Dewarbenzols. Die hier im Dewarbenzol vorhandene Konjugation mit den Estergruppen und die daraus resultierende bathochrome UV-Verschiebung bewirkt somit eine intramolekulare photochemische [2 + 2]-Cycloaddition zum Prismen **11**. Über ähnliche Befunde an einem Dewarbenzolester haben 1975 *Wynberg* und *Mitarbb.*<sup>63)</sup> und 1983 *Tobe* und *Mitarbb.*<sup>30)</sup> ausgehend von [6]Paracyclophan-8-carbonsäure-methylester berichtet.

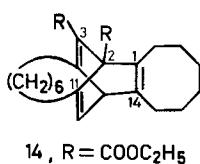
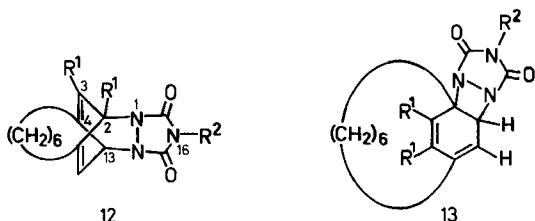
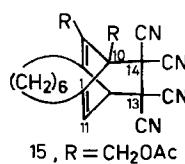
Das Prismen **11** geht erwartungsgemäß thermische und Silber(I)-Ionen-katalysierte Isomerisierungen ein<sup>15)</sup>.

### 5.2 Intermolekulare [4 + 2]-Cycloadditionen

Zahlreiche Cyclophane, darunter auch [8]- und [7]Paracyclophan<sup>17,28,64)</sup> sowie das besonders reaktionsfreudige [5]Metacyclophan<sup>65)</sup>, können mit reaktiven Dienophilen als Diene unter [4 + 2]-Cycloaddition reagieren<sup>7)</sup>. Da zu Beginn dieser Arbeit noch keine entsprechenden Studien über [6]Paracyclophane vorlagen, wurden solche Versuche durchgeführt. Dabei wollten wir auch klären, ob die Phane **2** mit relativ wenig reaktiven Dienophilen Diels-Alder-Reaktionen ein-

gehen. Zwischenzeitlich veröffentlichten *Tobe* und Mitarb.<sup>30)</sup> die Isolierung von zwei isomeren [4 + 2]-Addukten aus [6]Paracyclophan-8-carbonsäure-methyl-ester und 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>66)</sup>.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
12a	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
12b	COOCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
12c	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
12d	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
12e	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>
12f	CD <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>

14, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>15, R = CH<sub>2</sub>OAc

Erwartungsgemäß reagierten auch die Phane **2a**, **b**, **d** und **e** in 44–82proz. Ausb. mit *N*-Phenyl- und *N*-Methyltriazolindion<sup>66,67)</sup> zu den farblosen 1:1-Addukten **12a**–**12f**. Hierzu mußte bei den elektronenarmen Derivaten **2a** und **2b** 3–4 Tage bei Raumtemp. gerührt werden, bei den elektronenreichereren Vertretern waren die Umsetzungen nach wenigen Minuten beendet.

Bei dem hier vorliegenden Substitutionsmuster war die Unterscheidung zwischen den Alternativen **12** und **13** zunächst schwierig, zumal alle Addukte auch relativ langwellige UV-Absorptionen aufwiesen. Außerdem muß bei der Umsetzung von Triazolindionen mit gespannten Alkenen mit [2 + 2]-Addukten gerechnet werden<sup>68)</sup>. Eine Entscheidung zugunsten von **12** war schließlich durch Vergleich der 75-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **12e** und **12f** möglich. Dort zeigen lediglich die Kohlenstoffe C-2 ( $\delta = 71.43$ ) und C-3 ( $\delta = 136.49$ ) einen signifikanten Deuterium-Isotopeneffekt (Hochfeldverschiebung um  $\Delta\delta = 0.18$  bzw. 0.09 ppm) in einer für  $\beta$ -ständige Kohlenstoffe zu erwartenden Größenordnung<sup>69)</sup>; alle anderen Signale unterscheiden sich nur um 0.01 bis 0.04 ppm (Tab. 5). Da die betreffenden Signale eindeutig zugeordnet werden können, scheidet die Struktur **13** aus: Dort müßte dieser Isotopeneffekt bei zwei olefinischen Kohlenstoffen auftreten.

Weitere Beweise zugunsten der Konstitution **12f** liefern die im Experimentellen Teil näher beschriebenen selektiven <sup>1</sup>H-Entkopplungsexperimente des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **12f**. Aufgrund der großen Ähnlichkeiten aller Addukt-Spektren dürften somit durchweg [4 + 2]-Addukte vorliegen.

Erwähnenswert ist auch der Befund, daß das aus zwei elektronenarmen Partnern gebildete Addukt **12a** in siedendem Benzol einen Retro-Diels-Alder-Zerfall erleidet (Einzelheiten im Experimentellen Teil), während **12c** unter diesen Bedingungen völlig stabil ist. Die unterschiedlichen Substituenteneffekte bestimmen auch den Verlauf der Umsetzung der Phane **2** mit Tetracyanethen (TCNE) und Cyclooctin: Der elektronenarme Diester **2a** gibt mit TCNE ebenso wie [8]Paracyclophan<sup>17)</sup> nur einen farbigen  $\pi$ -Komplex; bei der entsprechenden Umsetzung mit dem Diol-

diacetat **2f** verblaßt die  $\pi$ -Komplexfarbe innerhalb von 2 Tagen. Danach kann in 96proz. Ausb. das farblose [4 + 2]-Addukt **15** gewonnen werden. In Übereinstimmung mit kinetischen Untersuchungen von Sauer und Mitarbb. zur Reaktivität von Cyclooctin<sup>70)</sup> kehren sich die Verhältnisse bei der Wahl dieses Dienophils um: Während **2a** beim Erhitzen mit Cyclooctin auf 120°C in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf<sup>71)</sup> in 85proz. Ausb. das Barrelen-Derivat **14** ergibt, bleibt die analoge Reaktion mit **2f** unter diesen Bedingungen aus. Die Konstitutionen **14** und **15** folgen aus den spektroskopischen Daten und dem Vergleich mit **12**.

Bisher ist es uns nicht gelungen, die Phane **2** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Maleinsäureanhydrid zur Reaktion zu bringen.

## 6. Schluß

Die hier vorgestellte präparative Synthese von 8,9-disubstituierten [6]Paracyclophanen **2** erlaubt ein detailliertes Studium dieser nichtplanaren Benzolderivate, deren Sechsring mit einem Abknickwinkel von nahezu 20° eine überaus steile Bootkonformation einnimmt. Die NMR-Spektren von **2** zeigen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten über die Stammverbindung<sup>9,10)</sup>, daß [6]Paracyclophane einerseits nach dem Ringstromkriterium eindeutig den Aromaten zuzurechnen sind. Andererseits bewirkt die Winkeldeformation des Benzolringes der [6]Paracyclophane einen signifikanten Wechsel von der klassischen Aren- zur Alken- und Dien-Reaktivität. So wurden hier erstmals Alkendoppelbindungsreaktionen mit Brom und Osmiumtetroxid zu **3** und **4** unter sehr milden Bedingungen bei (nicht durch starke +M-Substituenten aktivierten) Benzolderivaten gefunden. Während elektrophile aromatische Substitutionen unter Gerüsterhaltung nicht eintreten, konnte in anderen Fällen, z. B. den Reaktionsfolgen **3a** bzw. **4a** → **2a** und dem Retro-Diels-Alder-Zerfall von **12a**, auch ein regeneratives Verhalten dieses gespannten Phansystems beobachtet werden.

Nach dem älteren, auch in neuerer Zeit noch in Lehrbüchern<sup>2)</sup> verwendeten, Reaktivitätskriterium zur Definition von Aromaten zeigen [6]Paracyclophane somit nur wenig Verwandtschaft mit Benzol und seinen üblichen Derivaten.

Aufgrund solcher unseres Erachtens interessanten Grenzfälle, die sich besonders im Bereich der nichtbenzoiden Aromaten finden, ist es allerdings nicht verwunderlich, daß in der Literatur<sup>72)</sup> schon die Frage nach dem Nutzen des Aromatizitätsbegriffes überhaupt aufgeworfen wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für gewährte Unterstützung. Herrn Prof. Dr. Dr. H. A. Staab, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie, Heidelberg, möchten wir für die Ermöglichung der Röntgenstrukturanalyse von **2b** herzlich danken.

Frau K. Stein verdanken wir eine Vielzahl von sorgfältig durchgeführten **2a**-Synthesen und Herrn H. Franzen zahlreiche <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390. —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 R, Bruker AM 300; TMS als innerer Standard. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich die Angaben zur Multiplizität nur auf die  $^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}}$ -Kopplung. Mit \* und \*\* bezeichnete Zuordnungen sind vertauschbar. — Massenspektren: Atlas CH 4 B. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak. Für weitere Einzelheiten s. Lit.<sup>19</sup>. — Osmometrische Molmassebestimmungen: Mechrolab 301 A. — Die Schmelzpunkte (Büchi nach Dr. Tottoli) sind unkorrigiert. Die Belichtungen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W durchgeführt.

### A. Synthese 8,9-disubstituierter [6]Paracyclophane

1. *[6/Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester (Bicyclo[6.2.2]dodeca-8,10,11-trien-9,10-dicarbonsäure-diethylester) (2a)*: 8.0 g (52 mmol) Titantrichlorid<sup>23</sup> werden in einem mit drei Trockenrohren versehenen 500-ml-Dreihalskolben 20 h der Luft ausgesetzt. Dabei tritt Verfärbung von Dunkelviolett nach Hellgelb ein. Danach werden 130 ml trockenes Tetrahydrofuran (THF) zugegeben und unter Stickstoff bei 20°C (Eiskühlung) 492 mg (13 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in kleinen Portionen zugefügt. Unter Schäumen entweicht Wasserstoff. Die schwarze Suspension wird 15 min gerührt, anschließend eine Lösung von 2.4 g (5 mmol) 1,8-Dibrom-10-oxatricyclo[6.3.2.0<sup>11</sup>]tridec-12-en-12,13-dicarbonsäure-diethylester<sup>18</sup> (1a) in 50 ml THF zugegeben und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man mit 150 ml Wasser, extrahiert mit Ether, wäscht die vereinigten Etherphasen zur Entfernung von THF noch viermal mit Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Petrolether (30–60°C)/Ether (1:1) über eine kleine Säule mit basischem Aluminiumoxid (7 cm Akt.-Stufe I/10 cm Akt.-Stufe II–III) filtriert. Ausb. 960 mg (61%) 2a in farblosen Nadeln vom Sinterpunkt 47–48°C (aus *n*-Pantan). Das auf diese Weise hergestellte Cyclophan kann noch Spuren von 3,6-Hexano-4,5-oxepindicarbonsäure-diethylester<sup>19</sup> enthalten, ist jedoch für weitere Umsetzungen rein genug. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ether/Pantan oder Chromatographie (Trichlormethan/Dichlormethan/Petrolether (30–60°C) im Volumenverhältnis 1:1:1 an Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III)) erhält man analysenreine Proben mit dem gleichen Sinterpunkt. — IR (KBr): 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 233 (4.35), 265 sh (3.73), 329 nm (3.36). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 34°C):  $\delta$  = –0.7–2.2 (m, 8H, 4  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.33 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.5 (m, sehr breit, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 3.0 (m, sehr breit, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 4.31 (q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 7.34 (s, 2H, Aromaten-H). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Bruker HX 90 R, –50°C):  $\delta$  = –0.9–0.2 (m, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 0.4–2.45 (m, 7H, 3  $\text{HCH}$ , 2  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.39 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.45–2.72 (dd,  $J_1$  = 12 Hz,  $J_2$  = 6 Hz, 1H,  $\text{HCH}$ ), 2.78–3.1 (dd,  $J_1$  = 13 Hz,  $J_2$  = 6.5 Hz, 1H, 1  $\text{HCH}$ ), 3.35–3.68 (dd,  $J_1$  = 12 Hz,  $J_2$  = 5 Hz, 1H, 1  $\text{HCH}$ ), 4.38 (q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), AB-System bei  $\delta_A$  = 7.53 und  $\delta_B$  = 7.34 (J = 8 Hz, 2H, Aromaten-H). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Bruker HX 90 R, +80°C):  $\delta$  = 0.25–0.7 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 0.9–1.7 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.33 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.3–2.62 (m, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 2.9–3.25 (m, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 4.31 (q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 7.32 (s, 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60°C):  $\delta$  = 14.13 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.45 (t,  $\text{CH}_2$ ), 35.09 (t,  $\text{CH}_2$ ), 35.35 (t,  $\text{CH}_2$ ), 61.22 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 133.70 (s, C-8/9), 133.91 (d,  $^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}}$  = 156 Hz, C-11/12), 144.33 (s, C-7/10), 167.67 (s, C=O). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 30°C):  $\delta$  = 14.10 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.90 (sehr breit), 35.00 (sehr breit), 61.25 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 133.68 (d, darin „s“, sehr breit), 144.25 (s, C-7/10), 167.71 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/e$  = 304 (M<sup>+</sup>, 29%), 201 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95

Gef. C 71.02 H 7.96 Molmasse 304 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

## 2. [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (2b)

a) *10-Oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbonsäure-dimethylester (3,6-Hexano-4,5-oxepindicarbonsäure-dimethylester):* 0.5 g (21.7 mmol) Natrium werden unter leichtem Erwärmen mit 60 ml Methanol umgesetzt, dazu 5 g (15.6 mmol) 3,6-Hexanooxepindicarbonsäure-diethylester<sup>19)</sup> gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Wasser zugefügt, die Lösung mit 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. eingedampft, der Rückstand erneut in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Ethers erhaltene Rückstand wird aus Ether/Pentan umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (81%) farbloser Oxepindicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. 68.5–69°C. – IR (KBr): 1722 und 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 203 (4.13), 277 nm (3.45). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–1.7 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.7–2.2 (m, 2H, 2 HCH), 2.33–2.66 (m, 2H, 2 HCH), 3.81 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>O), 6.43 (s, 2H, 2 =CH–O–). – MS (70 eV): *m/e* = 292 (M<sup>+</sup>, 49%), 231 (100%).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (292.3) Ber. C 65.74 H 6.90 Gef. C 65.96 H 6.82

b) *1,8-Dibrom-10-oxatricyclo[6.3.2.0<sup>9,11</sup>]trideca-12-en-12,13-dicarbonsäure-dimethylester (1b):* 3.7 g (12.6 mmol) des unter 2a) beschriebenen Oxepins in 100 ml Dichlormethan werden bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 2.2 g (13.8 mmol) Brom in 20 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend wird auf 25°C erwärmt, 15 min bei dieser Temp. gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der ausgefallene, feinkristalline, farblose Rückstand aus Ether/Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (47%) 1b vom Schmp. 153–155°C. – IR (KBr): 1729 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 216.5 nm (4.04). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–1.8 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 2.0–2.46 (m, 2H, 2 HCH), 2.86–3.23 (m, 2H, 2 HCH), 3.83 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>O), 3.87 (s, 2H, 2 =CH–O–). – MS (70 eV): *m/e* = 450 (M<sup>+</sup>, 1%), 231 (100%).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (452.1) Ber. C 42.50 H 4.46 Br 35.35 Gef. C 42.57 H 4.36 Br 35.51

c) [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (Bicyclo[6.2.2]dodeca-8,10,11-trien-9,10-dicarbonsäure-dimethylester) (2b): 1.54 g (10 mmol) Titantrichlorid werden in einem mit zwei Trockenrohren versehenen 100-ml-Zweihalskolben 20 h der Luft ausgesetzt, anschließend mit 25 ml wasserfreiem THF versetzt und portionsweise 100 mg (2.5 mmol) Lithium-aluminiumhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemp. gerührt, eine Lösung von 0.47 g (1.07 mmol) des Dibromids 1b in 10 ml THF zugefügt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog dem unter A. 1 beschriebenen Verfahren. Der nach Filtrieren über Aluminiumoxid verbleibende Rückstand wird in Ether/Pentan aufgenommen und zur Kristallisation gebracht. Nach mehrfachem Umkristallieren gewinnt man 167 mg (57%) farbloses 2b vom Schmp. 53–54°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 234 (4.19), 265 sh (3.57), 329 nm (3.21). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 34°C): δ = -0.7–3.6 (m, sehr breit, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>O), 7.37 (s, 2H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60°C): δ = 26.45 (t, CH<sub>2</sub>), 35.13 (t, CH<sub>2</sub>), 35.42 (t, CH<sub>2</sub>), 52.19 (q, CH<sub>3</sub>O), 134.11 (d, C-11/12), 134.11 (s, C-8/9), 144.51 (s, C-7/10), 168.10 (s, C=O). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 30°C): δ = 26.29 (breit), 35.06 (breit), 52.32 (q), 134.04 (sehr breit, d und s), 144.41 (breit), 168.13 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 276 (M<sup>+</sup>, 66%), 217 (M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 100%).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (276.3) Ber. C 69.55 H 7.29 Gef. C 69.56 H 7.25

3. [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure (Bicyclo[6.2.2]dodeca-8,10,11-trien-9,10-dicarbonsäure) (2c): 304 mg (1.0 mmol) 2a in 15 ml Ethanol werden zu einer Lösung von 1.3 g (32.5 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser gegeben und 4 h unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wird im Rotationsverdampfer weitgehend entfernt, der Rückstand mit 50 ml Was-

ser verdünnt, dreimal mit Ether gewaschen, mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Natriumchlorid gesättigt. Nach mehrfachem Ausethern, Trocknen über Natriumsulfat und Einengen i. Vak. erhält man 236 mg (95%) leicht bräunliche, rohe Dicarbonsäure **2c**. Reinausb. nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ethylacetat/Aceton/Pentan 116 mg (47%) farbloses **2c** vom Schmp. 158–160°C. – IR (KBr): 3500–2200 (OH), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 234 (4.27), 268 (3.67), 331 nm (3.23). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = –1.0–4.1 (m, sehr breit), 12H, 6 CH<sub>2</sub>, 7.41 (s, 2H, Aromaten-H), 12.81 (s, breit, 2H, 2 CO<sub>2</sub>H, austauschbar). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 60°C): δ = 27.39 (t, CH<sub>2</sub>), 35.97 (2t, 2 CH<sub>2</sub>), 134.69 (s, C-8/9), 134.89 (d, C-11/12), 145.22 (s, C-7/10), 171.25 (s, CO<sub>2</sub>H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 30°C): δ = 27.20 (t, breit, CH<sub>2</sub>), 35.94 (2t, breit, 2 CH<sub>2</sub>), 134.79 (d + s, breit, C-11/12, C-8/9), 145.12 (s, C-7/10), 171.34 (s, CO<sub>2</sub>H). – MS (70 eV): *m/e* = 248 (M<sup>+</sup>, 1%), 174 (100%).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.60 H 6.45

4. *[6]Paracyclophan-8,9-dimethanol (Bicyclo[6.2.2]dodeca-8,10,11-trien-9,10-dimethanol) (2d)*: 700 mg (2.3 mmol) **2a** in 40 ml trockenem Ether werden zu einer Suspension von 200 mg (5.27 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 80 ml Ether getropft und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter Stickstoff mit 50 ml Wasser hydrolysiert, mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, die wäßrige Phase dann mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Nach Chromatographie des farblosen, ölichen Rückstandes mit Ether an Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) wird aus Ether/Ethylacetat/Pentan umkristallisiert. Ausb. 344 mg (68%) **2d** in farblosen Nadeln vom Schmp. 100–101°C. **2d** ist in Lösung relativ unbeständig. Besonders unter Einfluß von Säurespuren fallen innerhalb kurzer Zeit farblose Flocken aus, welche in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind. – IR (KBr): 3250 cm<sup>-1</sup> (breit, OH). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 215 sh (4.20), 223 (4.34), 260 (3.76), 311 nm (2.78). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 34°C): δ = –0.7–2.0 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>, breite Maxima bei 0.45 und 1.3), 2.20–3.15 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 2H, 2 OH, austauschbar), 4.84 (s, 4H, 2 CH<sub>2</sub>O), 7.22 (s, 2H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 30°C): δ = 26.52 (t, breit, CH<sub>2</sub>), 34.28 (t, breit, CH<sub>2</sub>), 35.45 (t, breit, CH<sub>2</sub>), 59.04 (t, CH<sub>2</sub>O), 131.38 (d, breit, C-11/12), 139.86 (s, breit, C-8/9), 143.47 (s, C-7/10). – MS (70 eV): *m/e* = 220 (M<sup>+</sup>, 100%).

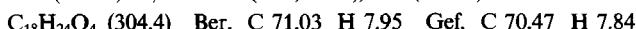
C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (220.3) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.27 H 9.13

5. *[6]Paracyclophan-8,9-di-[1,1-D<sub>2</sub>]methanol (Bicyclo[6.2.2]dodeca-8,10,11-trien-9,10-di-1,1-D<sub>2</sub>]methanol) (2e)*: 1.0 g (3.29 mmol) **2a** in 50 ml trockenem Ether werden zu einer Suspension von 250 mg (5.96 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid (98% D) in 150 ml Ether getropft und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Durch die zu 4. analoge Aufarbeitung gewinnt man 554 mg (75%) **2e** in farblosen Kristallen vom Schmp. 99°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 3240 (breit, OH), 2925 und 2857 (C–H), 2190 und 2102 cm<sup>-1</sup> (C–D). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 215 sh (4.22), 223 (4.33), 260 (3.76), 311 nm (2.87). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 34°C): δ = –0.9–2.0 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>, breite Maxima bei 0.36 und 1.23), 2.2–3.15 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.64 (s, 2H, 2 OH, austauschbar), 7.21 (s, 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 224 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>D<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (224.3) Ber. C 74.96 H + D 10.78 Gef. C 75.05 H + D 10.69

6. *8,9-Bis(acetoxymethyl)-[6]paracyclophan (9,10-Bis(acetoxymethyl)bicyclo[6.2.2]-dodeca-8,10,11-trien) (2f)*: 220 mg (1.0 mmol) **2d** in 10 ml trockenem Pyridin werden mit 8 ml Acetanhydrid versetzt, 1 h auf 40°C erwärmt und dann die überschüssigen Reagenzien im Rotavapor entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml Ether aufgenommen, die Etherphase mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natrium-

sulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels mit Ether über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) filtriert. Ausb. 253 mg (83%) farbloses **2f** vom Schmp. 57°C (aus Pentan). **2f** stimmte mit einem aus 12,13-Bis(acetoxymethyl)-1,8-dibrom-10-oxatri-cyclo[6.3.2.0<sup>9,11</sup>]tridec-12-en (**1a**,  $\text{CH}_2\text{OAc}$  statt  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) analog zu A. 1 in 6proz. Ausb. erhaltenen Präparat überein<sup>27</sup>). — IR (KBr): 1731 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1247  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 224 (4.42), 261 (3.75), 316 nm (2.93). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 34°C):  $\delta$  = 0.7–3.2 (m, sehr breit, 12H, 6  $\text{CH}_2$ ), darin bei 2.06 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), AB-System bei  $\delta_A$  = 5.33 und  $\delta_B$  = 5.23 ( $J$  = 12.5 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 7.26 (s, 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 30°C):  $\delta$  = 20.89 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.39 (breit,  $\text{CH}_2$ ), 34.31 (breit,  $\text{CH}_2$ ), 35.13 (breit,  $\text{CH}_2$ ), 60.80 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 132.52\* (breit, C-8/9), 135.76\*\* (breit, C-11/12), 144.23 (s, C-7/10), 170.37 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ). — MS (70 eV):  $m/e$  = 304 ( $\text{M}^+$ , 82%), 201 (100%).



## B. Additionsreaktionen des [6]Paracyclophansystems

### 1. Umsetzungen mit Halogenen

a) *1,8-Dibrombicyclo[6.2.2]dodeca-9,11-dien-9,10-dicarbonsäure-diethylester (4a) und cis-8,12-Dibrombicyclo[6.2.2]dodeca-1(11),9-dien-9,10-dicarbonsäure-diethylester (3a):* 623 mg (2.05 mmol) **2a** in 40 ml Dichlormethan werden bei 0°C tropfenweise mit 10.5 ml Bromlösung (1 ml Brom in 100 ml Dichlormethan) versetzt, bis die braune Farbe eben bestehen bleibt. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotavapor bei 0°C und löst den ölichen Rückstand in wenig Ether. Nach der Zugabe von Pentan fällt bei 0°C ein feinkristalliner Niederschlag aus, der hauptsächlich **4a** enthält. Die Mutterlauge wird konzentriert und mit Ether/Pentan versetzt. Bei -15°C fallen Kristalle aus, die größtenteils aus **3a** bestehen. Durch mehrfache, fraktionierende Kristallisation aus Ether/Pentan erhält man 242 mg (26%) reines, farbloses Dibromid **4a** vom Schmp. 83–85°C und 344 mg (36%) reines, farbloses Dibromid **3a** vom Schmp. 83–84°C. Die Mutterlauen enthalten weitere Anteile von **4a/3a**. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verläuft die Bromaddition quantitativ, in Dichlormethan beträgt das Produktverhältnis von **4a:3a** etwa 40:60. — Spektroskopische Daten von **4a**: IR (KBr): 1729  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 241 nm (sh) (3.84). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.2–1.8 (m, 8H, 4  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.33 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.0–2.4 (m, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 2.8–3.1 (m, 2H, 2  $\text{HCH}$ ), 4.30 (q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 5.95 (s, 2H, 2 =CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30°C):  $\delta$  = 14.01 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.94 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.74 (t,  $\text{CH}_2$ ), 45.23 (t,  $\text{CH}_2$ , C-2/7), 60.47 (s, C-1/8), 61.77 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 130.92 (d, C-11/12), 137.65 (s, C-9/10), 165.24 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ). — MS (70 eV):  $m/e$  = 462 ( $\text{M}^+$ , 0.5%), 201 (100%). — Spektroskopische Daten von **3a**: IR (KBr): 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 306 nm (3.38). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.9–3.2 (m, 12H, 6  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.32 und 1.35 (je ein t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.28 und 4.31 (je ein q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 4.85 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H,  $\text{CHBr}$ ), 6.37 („d“, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, =CH).

### Kern-Overhauser-Experiment ( $\text{CCl}_4$ ):

Einstrahlung bei	Stufenhöhe des d bei 4.72 ppm	Effekt	Stufenhöhe des d bei 6.28 ppm	Effekt	Stufenhöhe des q bei 4.23 ppm
—	20.5 mm	—	18.5 mm	—	79 mm
1.5 ppm	22.5 mm	10%	22.5 mm	22%	81 mm

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 30°C): Während der Messung erfolgte bereits langsame Umwandlung zu **4a**, dessen Signale subtrahiert wurden. Die angegebenen Werte wurden gegen den Standard C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 128.03 ppm gemessen. δ = 13.97 (2 q, 2 CH<sub>3</sub>), 25.64 (t, CH<sub>2</sub>), 27.04 (t, CH<sub>2</sub>), 29.02 (t, CH<sub>2</sub>), 29.98 (t, CH<sub>2</sub>), 34.12 (t, CH<sub>2</sub>), 44.36 (t, CH<sub>2</sub>), 56.54 (d, C-12), 61.51 (t, OCH<sub>2</sub>), 61.61 (t, OCH<sub>2</sub>), 69.34 (s, C-8), 129.88 (d, C-11), 133.00 (s, =C-), 136.45 (s, =C-), 137.81 (s, =C-), 165.14 (s, C=O), 165.43 (s, C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 462 (M<sup>+</sup>, 1%), 201 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (464.2)      Ber. C 46.58 H 5.21 Br 34.43  
**4a:** Gef. C 46.64 H 5.28 Br 34.36  
**4b:** Gef. C 46.61 H 5.13 Br 34.48

Molmasse von **3a** 429 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>).

b) *9,10-Bis(acetoxymethyl)-1,8-dibrombicyclo[6.2.2]dodeca-9,11-dien (4b):* 21.5 ml (0.84 mmol) einer Bromlösung (0.1 ml Brom in 50 ml Dichlormethan) werden bei 0°C langsam zu einer Lösung von 253 mg (0.83 mmol) **2f** in 20 ml trockenem Dichlormethan getropft, bis die braune Farbe eben bestehen bleibt. Solange noch **2f** vorhanden ist, wird die Bromlösung augenblicklich entfärbt. Ein geringer Bromüberschuß ist selbst nach 10 min noch nicht verbraucht. Das Lösungsmittel wird bei 0°C im Rotavapor entfernt und der Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert. Ausb. 325 mg (84%) farbloses **4b** vom Schmp. 90°C. **4b** ist sehr unbeständig und lediglich im Vakuum bei -20°C einige Wochen haltbar. Bei 0°C unter Luftzutritt verfärben sich die Kristalle unter Essigsäureentwicklung innerhalb von 12 h bräunlich. Führt man die obige Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff durch, so verläuft sie deutlich langsamer; es entsteht jedoch ebenfalls **4b**. — IR (KBr): 1731 (C=O), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 241 nm (4.02). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1–1.9 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 2.09 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.1–2.85 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), AB-System bei δ<sub>A</sub> = 5.06 und δ<sub>B</sub> = 4.98 (*J* = 13 Hz, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.04 (s, 2 H, 2 =CH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.73 (q, CH<sub>3</sub>), 22.65 (t, CH<sub>2</sub>), 25.35 (t, CH<sub>2</sub>), 44.03 (t, CH<sub>2</sub>, C-2/7), 62.16 (t, OCH<sub>2</sub>), 67.49 (s, C-1/8), 130.92 (d, C-11/12), 136.48 (s, C-9/10), 170.11 (s, C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 462 (M<sup>+</sup>, 1%), 201 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (464.2) Ber. C 46.58 H 5.21 Br 34.43 Gef. C 46.04 H 5.07 Br 34.49

c) *Der Lösungsmitteleinfluß auf das Produktverhältnis 3a:4a:* Zu 21 mg (0.069 mmol) **2a** in 10 ml des in Tab. 3 angegebenen gereinigten Lösungsmittels läßt man rasch bei 0°C 1.8 ml einer Bromlösung (0.1 ml Brom in 50 ml des Lösungsmittels) tropfen, röhrt 20 min bei 0°C und entfernt das Lösungsmittel ebenfalls unter Kühlung im Rotavapor. Das Pro-

Tab. 3. Lösungsmitteleinfluß auf das Produktverhältnis **3a:4a**

Lösungsmittel	Anteil (%) <b>4a</b>	Anteil (%) <b>3a</b>	Anmerkungen
CCl <sub>4</sub>	68	32	
CHCl <sub>3</sub>	61	39	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	28	a)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	42	58	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44	56	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	60	b)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	39	61	c)

<sup>a)</sup> Pentan reagiert relativ schnell mit Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Daher muß die Bromlösung unmittelbar vor der Reaktion frisch bereitet werden. — <sup>b)</sup> Es wird nur 1/5 der berechneten Brommenge zugegeben. — <sup>c)</sup> Die Bromzugabe erfolgt bei -78°C.

duktverhältnis **4a:3a** wird durch sofortige Messung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmt. Aus der Integration der Signale bei 5.95 (**4a**, s, 2H) und 4.85 bzw. 6.37 (**3a**, jeweils d, je 1H) lässt sich der **4a:3a**-Anteil im Gemisch berechnen (Fehler  $\pm 3\%$ ).

d) *Gegenseitige Umlagerung von 4a und 3a:* In verschiedenen NMR-Röhrchen werden 15 mg **4a** bzw. 16 mg **3a** in je 0.4 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst und auf 33°C erwärmt. In bestimmten Zeitabständen werden von beiden Proben <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgezeichnet und wie bei c) das Verhältnis **4a:3a** bestimmt (Tab. 4a).

Tab. 4a. Prozentuale Anteile **4a:3a** in CDCl<sub>3</sub>

Zeit (h)	Erwärmten von <b>4a</b> % <b>4a</b>	Erwärmten von <b>3a</b> % <b>3a</b>	Erwärmten von <b>3a</b> % <b>4a</b>	Erwärmten von <b>3a</b> % <b>3a</b>
0	100	0	0	100
7.5	82	18	26	74
16.5	76	24	42	58
32	69	31	50	50
45	67	33	60	40
110	59	41	60	40

In einem weiteren Versuch wird die thermische Isomerisierung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt (Tab. 4b).

Tab. 4b. Prozentuale Anteile **4a:3a** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Zeit (h)	Erwärmten von <b>4a</b> % <b>4a</b>	Erwärmten von <b>3a</b> % <b>3a</b>	Erwärmten von <b>3a</b> % <b>4a</b>	Erwärmten von <b>3a</b> % <b>3a</b>
0	100	0	0	100
6	75	25	36	74
12	65	35	51	49
26.25	59	41	58	42
50	58	42	55	45
100	58	42	55	45

e) *Gegenseitige Umlagerung von 4a und 3a in Gegenwart von Brom:* 27 mg **4a** werden in 5 ml CCl<sub>4</sub> gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einem kleinen Tropfen Brom versetzt. Nach 20 min werden Lösungsmittel und Brom am Rotationsverdampfer bei 0°C entfernt. Danach wird das Verhältnis **4a:3a** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zu 73:27 bestimmt. Bei einem analogen Versuch mit 22 mg **3a** ergibt sich **4a:3a** = 70:30. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde unter sonst gleichen Bedingungen ein **4a:3a**-Verhältnis von 55–58:45–42 ermittelt.

f) *Eliminierung von Brom aus 4a und 3a:* 26 mg **4a** werden im NMR-Probenröhrchen in 0.3 ml [D<sub>6</sub>]Aceton gelöst und 50 mg Kaliumiodid zugefügt. Die Lösung färbt sich durch ausgeschiedenes Iod langsam braun. Nach 48 h bei Raumtemp. ist kein **4a** mehr vorhanden, dafür bildet sich quantitativ **2a** (<sup>1</sup>H-NMR, DC). In einem analogen Versuch mit **3a** ist unter den gleichen Bedingungen die Bromeliminierung erst nach 10 Tagen abgeschlossen. Es entsteht ebenfalls **2a** (<sup>1</sup>H-NMR, DC).

g) *Umsetzung von 2a mit Chlor:* Zu 100 mg (0.33 mmol) **2a** in 25 ml Dichlormethan wird bei 0°C eine frisch bereitete, durch mehrminütiges Einleiten hergestellte Lösung von Chlor

in Dichlormethan getropft. Die ersten Tropfen werden sofort entfärbt. Man gibt weitere Chlorlösung hinzu, bis die Lösung deutlich gelb bleibt, und röhrt noch 10 min bei 0°C. Danach ist **2a** weitgehend verschwunden (<sup>1</sup>H-NMR). Dafür treten zwei Doublets bei  $\delta = 4.49$  und  $6.30$  ( $J = 7$  Hz) sowie ein schwaches Singulett bei  $\delta = 5.86$  auf. Die Doublets könnten von einem 8,12-Dichlorid (**3a**, Cl statt Br), das schwache Singulett von einem 1,8-Dichlorid (**4a**, Cl statt Br) herrühren. Laut Integration liegt ein Produktverhältnis von ca. 6:1 vor. Versuche zur Kristallisation oder chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte führten bisher nicht zum Erfolg.

h) *Umsetzung von **2f** mit Chlor:* 52 mg (0.17 mmol) **2f** in 5 ml *Dichlormethan* werden bei 0°C tropfenweise mit ca. 1.5 ml einer verdünnten Chlorlösung in Dichlormethan versetzt, wobei die ersten Tropfen sofort entfärbt werden. Man gibt Chlorlösung hinzu, bis die gelbe Farbe eben bestehen bleibt, und röhrt 8 min bei 0°C. Ein nach Entfernung des Lösungsmittels aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt neben einem Signal bei  $\delta = 7.27$  (vermutlich **2f**) ein schwaches Singulett bei 5.93, welches von einem 1,8-Dichlorid (**4b**, Cl statt Br) herrühren könnte. Signale eines 8,12-Dichlorids waren nicht erkennbar. Bei einem analogen Versuch in *Tetrachlormethan* zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zwei Doublets bei  $\delta = 4.43$  und  $6.1$  ( $J = 7$  Hz) und ein schwaches Singulett bei 5.93 neben Signalen von Zersetzungprodukten bei ca. 7.3. Die Integration ergibt ein ca. 80:20-Verhältnis der vermutlichen 8,12- und 1,8-Dichloride (**3a**,  $\text{CH}_2\text{OAc}$  statt  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Cl statt Br und **4b**, Cl statt Br).

i) *Versuche mit Iod:* Versuche zur Addition von Iod an **2a** und **2f** verliefen unter verschiedenen Bedingungen negativ (<sup>1</sup>H-NMR)<sup>15)</sup>.

## 2. Umsetzungen mit Osmiumtetroxid und Folgereaktionen

a) *cis-8,12-Dihydroxybicyclo[6.2.2]dodeca-1(11),9-dien-9,10-dicarbonsäure-diethylester* (**3b**): 315 mg (1.24 mmol) Osmiumtetroxid in 15 ml trockenem Ether und 0.8 ml trockenem Pyridin werden zu einer Lösung von 379 mg (1.24 mmol) **2a** in 10 ml Ether und 0.4 ml Pyridin gegeben. Nach wenigen Minuten fällt ein feinkristalliner, brauner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 4 Tage bei Raumtemp. gerührt und dann nach Zugabe von 50 ml Pentan dekantiert. Der i. Vak. getrocknete Osmiumsäureester/Pyridin-Komplex wird in 100 ml Dichlormethan gelöst, mit 70 ml einer 10proz. alkalischen Mannitlösung (1% KOH) 3.5 h intensiv geschüttelt, dann die wäßrige Phase abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Entfernung des Pyridins mit 25 ml 2 N HCl geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Säulenchromatographie des Rückstandes an Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) mit Ether und Kristallisation des Eluats mit Ether/Pentan erhält man 247 mg (59%) farbloses **3b** vom Schmp. 56–57°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 3493, 3430 (OH), 1726, 1709  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 210 (3.59), 289 nm (3.36). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.0$ – $2.7$  (m, 12H, 6  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.31 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (angedeutetes, breites d, 1H, OH an C-12, austauschbar), 3.71 (ps-t, breit, 1H,  $\text{CH}-\text{OH}$ , nach Austausch scharfes d bei 3.68,  $J = 7$  Hz), 3.92 (s, 1H, OH an C-8, austauschbar), 4.25 (q,  $J = 7$  Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 6.22 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J = 7$  Hz, 1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.01$  (2q, 2  $\text{CH}_3$ ), 24.24 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.22 (2t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.89 (t,  $\text{CH}_2$ ), 34.25 (t,  $\text{CH}_2$ ), 38.73 (t,  $\text{CH}_2$ ), 61.32 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 61.42 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 69.41 (d, C-12), 76.46 (s, C-8), 127.45 (d, C-11), 133.98 (s, =C–), 138.07 (s, =C–), 139.24 (s, =C–), 166.05 (s, C=O), 166.63 (s, C=O). – MS (70 eV):  $m/e = 338$  ( $\text{M}^+$ , 23%), 246 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$  (338.4) Ber. C 63.89 H 7.74 Gef. C 64.07 H 7.75

b) 10,10-Dimethyl-9,11-dioxatricyclo[6.5.2.0<sup>8,12</sup>]pentadeca-1(13),14-dien-14,15-dicarbonsäure-diethylester (**5**): 283 mg (0.84 mmol) Diol **3b** werden in 12 ml 2,2-Dimethoxypropan gelöst, 24 mg *p*-Toluolsulfinsäure zugefügt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 mg Natriumcarbonat röhrt man noch 15 min, filtriert mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) und entfernt die Lösungsmittel i. Vak. Das verbleibende, gelbliche Öl wird erneut in Ether gelöst, über wenig basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) filtriert und dann eingedampft. Ausb. 274 mg (87%) farbloses Acetonid **5** vom Schmp. 53 – 54°C (aus Pentan). – IR (KBr): 1718 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 (4.01), 286 nm (3.48). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.9 – 2.8 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.27 und 1.30 (2t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, 2 C – CH<sub>3</sub>), 4.02 (d,  $J$  = 7 Hz, 1H, CH – O –), 4.1 – 4.43 (m aus 2q und 2 AB-Systemen,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.07 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 7 Hz, 1H, =CH).

Kern-Overhauser-Experiment:

Einstrahlung bei	Stufenhöhe des d bei 6.07 ppm	Stufenhöhe des q und d bei 4.02 – 4.43 ppm	Effekt
–	26 mm	129 mm	–
2.14 ppm	29.5 mm*	127 mm	13%*

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.68 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 24.34 (t, CH<sub>2</sub>), 25.41 (t, CH<sub>2</sub>), 25.83 (q, CH<sub>3</sub>), 26.35 (q, CH<sub>3</sub>), 26.35 (t, CH<sub>2</sub>), 28.99 (t, CH<sub>2</sub>), 34.57 (t, CH<sub>2</sub>), 35.78 (t, CH<sub>2</sub>), 60.54 (t, OCH<sub>2</sub>), 60.86 (t, OCH<sub>2</sub>), 74.58 (d, CH – O), 83.25 (s, C – O), 107.49 (s, O – C – O), 121.66 (d, =CH), 132.38 (s, =C –), 138.95 (s, =C –), 141.42 (s, =C –), 165.56 (s, C = O), 165.69 (s, C = O). – MS (70 eV): *m/e* = 378 (M<sup>+</sup>, 84%), 275 (100%).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (378.5) Ber. C 66.65 H 7.99 Gef. C 66.73 H 7.96

c) 3-(Formylmethylen)-10-oxo-1-cyclodecen-1,2-dicarbonsäure-diethylester (**6**): 152 mg (0.71 mmol) Natriummetaperiodat in 3 ml Wasser und 2 ml Methanol werden zu einer Lösung von 200 mg (0.59 mmol) des Diols **3b** in 9 ml Methanol und 1 ml Wasser gegeben. Nach wenigen Minuten trübt sich das Gemisch und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Dann wird noch 5 h bei Raumtemp. gerührt, das Methanol im Rotavapor weitgehend entfernt, 10 ml Wasser zugegeben, mehrfach mit Ether extrahiert und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 172 mg (87%) farbloser, kristallisierter Aldehyd **6** vom Schmp. 89 – 90°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 1729 (O=C – O), 1690, 1680 (C=O), 1629 cm<sup>-1</sup> (C=C). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 (4.05), 231 sh (3.98), 265 nm (sh) (3.50). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.9 – 2.07 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.31 (t, leicht aufgespalten,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.27 – 2.8 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 4.29 (q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.03 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 8 Hz, 1H, =CH), 9.74 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H, CHO).

Kern-Overhauser-Experiment:

Einstrahlung bei	Stufenhöhe des d bei 6.03 ppm	Stufenhöhe des d bei 9.74 ppm	Effekt
–	21.5 mm	21.0 mm	–
2.45 ppm	27.5 mm	21.0 mm	28%

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.88 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 21.61 (t, CH<sub>2</sub>), 22.32 (t, CH<sub>2</sub>), 24.18 (t, CH<sub>2</sub>), 27.56 (t, CH<sub>2</sub>), 36.36 (t, CH<sub>2</sub>, C-4), 43.67 (t, CH<sub>2</sub>, C-9), 62.52 (2t, 2 OCH<sub>2</sub>), 133.98 (d, =CH), 138.43 (s, C-1), 140.38\* (s, C-2), 152.53\*\* (s, C-3), 162.48 (s, C=O), 164.56 (s, C=O), 191.72 (d, CHO), 202.05 (s, C=O, C-10). — MS (70 eV): *m/e* = 336 (M<sup>+</sup>, 10%), 307 (M<sup>+</sup> - CHO, 100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (336.4) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.32 H 7.25

d) *Säurekatalysierte Dehydratisierung von 3b zu 10-Hydroxy-[6/6]metacyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester (11-Hydroxycyclo[6.3.1]dodeca-9,11,12-trien-9,10-dicarbonsäure-diethylester) (7) und 3-Oxospiro[5.6]dodeca-1,4-dien-1,2-dicarbonsäure-diethylester (8):* 200 mg (0.59 mmol) **3b** in 25 ml trockenem Benzol werden mit 22 mg (0.13 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure 20 h bei Raumtemp. gerührt. Danach entfernt man das Benzol, nimmt den Rückstand in trockenem Ether auf und filtriert zur Entfernung der Säure über etwas trockenes Natriumcarbonat. Das gelbe Filtrat wird nach dem Einengen mit wenig Ether und viel Pentan versetzt und auf -15°C gekühlt. Dabei kristallisieren zwei Substanzen aus, die sich durch Auslesen trennen lassen. Ausb. 14 mg (7%) gelbes **8** vom Schmp. 140.5°C und 131 mg (69%) farbloses **7** vom Schmp. 56-57°C. Die Mutterlaugen enthalten weitere 43 mg (23%) öliges **7**; damit ergibt sich eine Gesamtausb. von 92% für **7**. — Spektroskopische Daten von **7**: IR (KBr): 3250-2300 (OH), 1722 (C=O), 1662 cm<sup>-1</sup> (C=O, verbrückt). — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 sh (4.17), 224 (4.33), 258 (3.68), 341 nm (3.63). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.2-2.1 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.34 (t, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.3-3.23 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 4.32 und 4.33 (2q, *J* = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 7.37 (s, 1H, Aromaten-H), 10.97 (s, 1H, OH, austauschbar: langsam mit D<sub>2</sub>O, schnell mit NaOD/D<sub>2</sub>O). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.91 (q, CH<sub>3</sub>), 14.27 (q, CH<sub>3</sub>), 28.08 (2t, 2 CH<sub>2</sub>), 28.21 (t, CH<sub>2</sub>), 31.81 (t, CH<sub>3</sub>), 32.01 (t, CH<sub>2</sub>), 32.76 (t, CH<sub>2</sub>), 61.09 (t, OCH<sub>2</sub>), 61.77 (t, OCH<sub>2</sub>), 108.96 (s, C-9), 130.57\* (s, C-8), 131.51\* (s, C-11), 132.51\*\* (s, C-7), 142.69 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158 Hz, =CH), 158.90 (s, <sup>3</sup>J<sub>meta</sub> = 9.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-O-H</sub> = 4.4 Hz, C-10), 168.58 (s, C=O), 170.40 (s, C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 320 (M<sup>+</sup>, 74%), 274 (100%).

Spektroskopische Daten von **8**: IR (KBr): 1749 (C=O), 1688 (C=O), 1657 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 216 sh (3.95), 327 nm (2.52). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.6-2.1 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.15 und 1.28 (2t, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.1-2.65 (m, 3H, CH<sub>2</sub> HCH), 3.2-3.65 (m, 1H, HCH), 4.07 und 4.19 (2q, *J* = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.13 (d, *J* = 10 Hz, 1H, 4-H), 7.14 (d, *J* = 10 Hz, 1H, 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.01 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 20.47 (t, CH<sub>2</sub>), 24.99 (t, CH<sub>2</sub>), 26.97 (t, CH<sub>2</sub>), 30.68 (t, CH<sub>2</sub>), 34.90 (t, CH<sub>2</sub>), 41.17 (t, CH<sub>2</sub>), 61.09 (t, OCH<sub>2</sub>), 61.35 (t, OCH<sub>2</sub>), 67.26 (s, C-6), 127.67 (d, =CH, C-4), 137.49 (s, C-2), 144.25 (s, C-1), 149.93 (d, =CH, C-5), 166.21 (s, C=O), 169.53 (s, C=O), 198.19 (s, C=O, C-3). — MS (70 eV): *m/e* = 320 (M<sup>+</sup>, 38%), 201 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55

7: Gef. C 67.72 H 7.51

8: Gef. C 67.57 H 7.60

### 3. Umsetzungen mit Säuren

a) *1,8-Dinitrobicyclo[6.2.2]dodeca-9,11-dien-9,10-dicarbonsäure-diethylester (4c):* Zu 379 mg (1.25 mmol) **2a** in 8 ml Dichlormethan lässt man innerhalb von 10 min bei -10°C ein Gemisch aus 5 ml rauchender Salpetersäure und 10 ml Dichlormethan tropfen. Man röhrt noch 10 min bei -10°C, gibt Wasser hinzu und extrahiert mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvak. eingeengt. Der ölige, gelbe Rückstand wird mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II-III) filtriert, erneut eingeengt und mit Pentan versetzt. Ausb. 140 mg farblose, feinnadelige Kristalle, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu ca. 80%

aus **4c** bestehen (ber. Ausb. ca. 23%). Durch vielfache fraktionierende Kristallisation aus Ethylacetat/Pentan erhält man weitgehend reines (ca. 95%) **4c** vom Schmp. 107°C. – IR (KBr): 1725 (C=O), 1549, 1249 (NO<sub>2</sub>). – UV (Ethanol): Endabsorption. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1–2.0 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.29 (t, J = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.0–2.4 (m, 2H, 2 HCH), 2.7–3.03 (m, 2H, 2 HCH), 4.25 (q, J = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.16 (s, 2H, 2 =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, AM 300): δ = 13.72 (q, CH<sub>3</sub>), 20.19 (t, CH<sub>2</sub>), 25.55 (t, CH<sub>2</sub>), 36.11 (t, CH<sub>2</sub>), 62.63 (t, OCH<sub>2</sub>), 90.46 (s, C-1/8), 129.85 (d, C-11/12), 136.48 (s, C-9/10), 163.74 (s, C=O). – MS (70 eV): m/e = 351 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 1%), 258 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 2 NO<sub>2</sub>, 100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (396.4) Ber. C 54.54 H 6.10 N 7.07 Gef. C 55.07 H 6.16 N 6.68

b) Bei der Umsetzung von **2a** mit einer Reihe anderer Säuren (Ameisensäure, *p*-Toluolsulfosäure, Salzsäure, Schwefelsäure) unter erhöhten Temperaturen konnten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch neue Substanzen durch Signale im Aromatenbereich nachgewiesen werden, die vermutlich durch Umlagerung entstanden sind. In keinem Fall konnte ein einheitliches Produkt isoliert werden<sup>15)</sup>.

#### 4. Katalytische Hydrierungen

a) *Bicyclo[6.2.2]dodec-1(10)-en-9,10-dicarbonsäure-diethylester* (**9a**): Zu einer vorhydrierten Suspension von 74 mg eines 10proz. Palladium/Aktivkohlekatalysators in 25 ml trockenem THF wird eine Lösung von 152 mg (0.5 mmol) **2a** in 15 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben und 3 d bei Raumtemp. und Atmosphärendruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotavapor entfernt. Man erhält in quantitativer Ausbeute **9a** als farbloses Öl. – IR (Film): 2920 (C–H), 1725 (C=O), 1639 cm<sup>-1</sup> (C=C). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 219 nm (3.82). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9–3.8 (m, 18H, 8 CH<sub>2</sub> und 2 CH), darin bei 1.24 (t, J = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.12 (q, J = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.20 (q, CH<sub>3</sub>), 14.27 (q, CH<sub>3</sub>), 23.30 (t, CH<sub>2</sub>), 25.83 (t, CH<sub>2</sub>), 26.16 (2t, 2 CH<sub>2</sub>), 27.30 (t, CH<sub>2</sub>), 27.82 (t, CH<sub>2</sub>), 31.42 (t, CH<sub>2</sub>), 32.72 (t, CH<sub>2</sub>), 34.87 (d, C–H, C-8), 47.41 (d, C–H, C-9), 59.79 (t, OCH<sub>2</sub>), 60.31 (t, OCH<sub>2</sub>), 125.43 (s, C-10), 148.79 (s, C-1), 167.38 (s, C=O), 173.56 (s, C=O). – MS (70 eV): m/e = 308 (M<sup>+</sup>, 15%), 91 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (308.4) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.37 H 9.03

*Aufnahme einer Hydrierkurve:* 4.7 mg eines 10proz. Palladium/Aktivkohlekatalysators werden in 4 ml trockenem THF suspendiert und in einer Mikrohydrierapparatur 30 min vorhydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr zu beobachten ist. Bei geschlossener Apparatur werden 16.1 mg (0.053 mmol) **2a** zugegeben und der Wasserstoffverbrauch gemessen.

Zeit (min:s)	Verbrauch H <sub>2</sub> (ml)	Zeit (min:s)	Verbrauch H <sub>2</sub> (ml)
0	0	14:12	2.29
1:18	0.93	25:05	2.34
2:27	1.48	107:33	2.63
3:35	1.80	300	2.85
5:15	2.07	420	2.93
7:45	2.17		

Nach beendeter Hydrierung wird der Katalysator über Natriumsulfat abfiltriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. entfernt. Das verbleibende, farblose Öl zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen des vorstehend beschriebenen Hydrierungsproduktes

**9a** ein weiteres, schwächeres Quartett bei  $\delta = 4.30$  ( $J = 7$  Hz), welches auf ein, auch bei anderen Kurzeithydrierungen beobachtetes, Nebenprodukt deutet. Bei Verlängerung der Hydrierzeit bildet sich ausschließlich **9a**.

**b) 9,10-Dimethylbicyclo[6.2.2]dodec-1(10)-en (9b):** Zu einer vorhydrierten Suspension von 74 mg eines 10proz. Palladium/Aktivkohlekatalysators in 40 ml wasserfreiem THF wird eine Lösung von 100 mg (0.33 mmol) **2f** und 0.2 ml Triethylamin in 10 ml trockenem THF gegeben und 20 h bei Raumtemp. und leichtem Überdruck (40 cm Wassersäule) hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand mit Pentan über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) filtriert. Nach Entfernung des Pentans erhält man 50 mg (79%) **9b** als farbloses Öl von Campher-ähnlichem Geruch. Auch nach 70stdg. Hydrierzeit erhält man **9b**. **9b** ist an der Luft nur wenige Stunden stabil. Bei Abwesenheit von Triethylamin kommt es zur Bildung anderer Produkte. – IR (Film): 2915 (C – H), 1463  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub> δ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 205 nm (3.81). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0 – 2.85 (m, 21 H, 8 CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, 2 CH), darin bei 1.07 (d,  $J = 8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.02 (q, CH<sub>3</sub>), 16.57 (q, CH<sub>3</sub>), 23.92 (t, CH<sub>2</sub>), 25.25 (t, CH<sub>2</sub>), 26.55 (t, CH<sub>2</sub>), 27.75 (t, CH<sub>2</sub>), 28.11 (t, CH<sub>2</sub>), 28.69 (t, CH<sub>2</sub>), 30.25 (t, CH<sub>2</sub>), 32.85 (t, CH<sub>2</sub>), 36.88 (d, CH), 38.60 (d, CH), 130.86 (s, =C –), 131.44 (s, =C –). – MS (70 eV): *m/e* = 192 (M<sup>+</sup>, 92%), 96 (100%).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub> (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.12 H 12.80

## C. Cycloadditionsreaktionen

### 1. Intramolekulare Cycloadditionen

**a) 9,10-Bis(acetoxymethyl)tricyclo[6.2.2.0<sup>1,8</sup>]dodeca-9,11-dien (10):** 111 mg (0.36 mmol) **2f** in 80 ml trockenem Ether werden bei 11°C 8.5 h belichtet. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand mit Ether/Pentan an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III). Ausb. 90 mg (81%) **10** als farbloses Öl. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt kein Signal eines entsprechenden Prismans. – IR (Film): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 221 nm (sh) (3.30). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.50 (mc, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.90 (mc, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), darin bei 2.04 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.65 (s, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.47 (s, 2H, 2 =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.70 (q, CH<sub>3</sub>), 25.38 (t, CH<sub>2</sub>), 25.54 (t, CH<sub>2</sub>), 26.39 (t, CH<sub>2</sub>), 62.88 (s, C-1/8), 59.69 (t, CH<sub>2</sub>O), 144.73 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 172 Hz, =CH), 146.94 (s, C-9/10), 170.47 (s, C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 304 (M<sup>+</sup>, 0.6%), 202 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.17 H 7.99

**b) Pentacyclo[6.4.0<sup>0,11,0<sup>8,10,0<sup>9,12</sup></sup></sup>]dodecan-9,12-dicarbonsäure-diethylester (11):** 95 mg (0.31 mmol) **2a** werden in 80 ml trockenem Ether gelöst und 7 h bei 11°C bestrahlt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand mit Ether/Pentan (1:1) an Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) säulenchromatographisch getrennt (Länge 25 cm, Ø 1 cm). In den ersten Fraktionen befinden sich nicht umgesetztes **2a** sowie das Dewarbenzol-Derivat (**10**, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt CH<sub>2</sub>OAc). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.59 (s, 2H). Aus den nachfolgenden Fraktionen erhält man 53 mg (56%) des farblosen, ölichen Prismanderivates **11**. **11** ist bei 0°C über 6 Monate völlig stabil. Zur Thermolyse und AgBF<sub>4</sub>-katalysierten Isomerisierung siehe Lit.<sup>15</sup>. – IR (Film): 3061 (C – H), 1722, 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 242 nm (sh) (3.39). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.5 – 2.3 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.26 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.95 (s, 2H, 2 C – H), 4.14 (q,  $J = 7$  Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.26 (q, CH<sub>3</sub>), 22.78 (t, CH<sub>2</sub>), 25.35 (t, CH<sub>2</sub>), 26.77 (t, CH<sub>2</sub>), 41.69 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 189.7 Hz, C – H), 41.85 (s, C-1/8),

55.24 (s, C-9/12), 59.72 (t, OCH<sub>2</sub>), 168.88 (s, C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 304 (M<sup>+</sup>, 45%), 231 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.73 H 7.83  
Molmasse 319.5 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

## 2. Intermolekulare Cycloadditionen

a) *15,17-Dioxo-16-phenyl-1,14,16-triazatetracyclo[12.3.0.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]</sup>*heptadeca-3,11-dien-2,3-dicarbonsäure-diethylester (12a): 130.5 mg (0.75 mmol) 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>66</sup> und 151 mg (0.5 mmol) **2a** werden in 15 ml trockenem Benzol gelöst und 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Ether an Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) säulenchromatographisch gereinigt. Ausb. 156 mg (66%) **12a** in farblosen Kristallen vom Schmp. 146°C (Zers.) (aus Ethylacetat/Ether/Pentan). — IR (KBr): 1773, 1757, 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 214 sh (4.16), 287 nm (3.20). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.17–3.6 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.33 und 1.40 (2t, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.25 und 4.42 (2q, *J* = 7 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 5.20 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, N—CH), 6.37 (d, ange deutete Allylkopplung, *J* = 6.5 Hz, 1H, =CH), 7.3–7.6 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.88 (q, CH<sub>3</sub>), 14.04 (q, CH<sub>3</sub>), 25.09 (t, CH<sub>2</sub>), 27.26 (t, CH<sub>2</sub>), 29.60 (t, CH<sub>2</sub>), 31.26 (t, CH<sub>2</sub>), 34.48 (t, CH<sub>2</sub>), 35.00 (t, CH<sub>2</sub>), 59.92 (d, N—CH), 61.32 (t, OCH<sub>2</sub>), 62.16 (t, OCH<sub>2</sub>), 69.12 (s, C-2), 122.83 (d, =CH), 125.50 (d, C-2'/6', Phenyl), 128.39 (d, C-4', Phenyl), 129.04 (d, C-3'/5', Phenyl), 129.33 (s, C-3), 131.28 (s, C-1', Phenyl), 155.91\* (s, N—C=O), 155.98\* (s, N—C=O), 157.02\*\* (s, C-11), 162.41 (s, C-4), 164.56 (s, O—C=O), 164.81 (s, O—C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 479 (M<sup>+</sup>, <1%), 201 (100%).

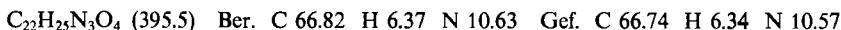
C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (479.5) Ber. C 65.12 H 6.10 N 8.76 Gef. C 65.45 H 6.01 N 8.98

b) *15,17-Dioxo-16-phenyl-1,14,16-triazatetracyclo[12.3.0.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]</sup>*heptadeca-3,11-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (12b): Man löst 222.5 mg (1.27 mmol) 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>66</sup> in 10 ml trockenem Benzol, fügt eine Lösung von 234 mg (0.85 mmol) **2b** in 10 ml Benzol hinzu und röhrt 4 Tage bei Raumtemp. Danach wird wie bei a) verfahren. Da sich eine Verunreinigung mit sehr ähnlichem *R*<sub>F</sub>-Wert auch durch nochmalige Chromatographie nicht vollständig abtrennen lässt, werden zur Gewinnung von **12b** nur die reinsten Fraktionen verwendet. Ausb. 167 mg (44%) **12b** vom Schmp. 154°C (Zers.) (aus Ethylacetat/Ether/Pentan). — IR (KBr): 1774, 1760, 1718 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 214 sh (4.16), 287 nm (3.19). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.0–3.55 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.15 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, N—CH), 6.32 (d, ange deutete Allylkopplung, *J* = 6.5 Hz, 1H, =CH), 7.3–7.6 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.15 (t, CH<sub>2</sub>), 27.30 (t, CH<sub>2</sub>), 29.57 (t, CH<sub>2</sub>), 31.33 (t, CH<sub>2</sub>), 34.67 (t, CH<sub>2</sub>), 35.06 (t, CH<sub>2</sub>), 52.15 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.80 (q, OCH<sub>3</sub>), 60.18 (d, N—CH), 68.86 (s, C-2), 122.54 (d, =CH), 125.46 (d, C-2'/6', Phenyl), 128.45 (d, C-4', Phenyl), 129.01 (s, C-3), 129.07 (d, C-3'/5', Phenyl), 131.22 (s, C-1', Phenyl), 156.11\* (s, N—C=O), 156.17\* (s, N—C=O), 157.08\*\* (s, C-11), 163.39 (s, C-4), 164.91 (s, O—C=O), 165.37 (s, O—C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 451 (M<sup>+</sup>, 11%), 217 (100%).

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (451.5) Ber. C 63.85 H 5.58 N 9.31 Gef. C 63.88 H 5.55 N 9.46

c) *2,3-Bis(hydroxymethyl)-16-phenyl-1,14,16-triazatetracyclo[12.3.0.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]</sup>*heptadeca-3,11-dien-15,17-dion (12c): 109 mg (0.62 mmol) 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>66</sup> werden in 8 ml trockenem Benzol gelöst und innerhalb von einer Minute zu einer Lösung von 123.5 mg (0.56 mmol) des Cyclophandiols **2d** in 2 ml Dichlormethan und 5 ml Benzol getropft. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung von Tiefrot nach Hellsorange. Dann wird noch 10 min bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan/Ether (Gradientenelution) an Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) säulenchromatogra-

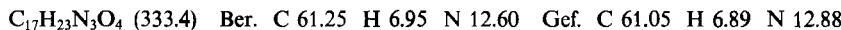
tographisch gereinigt. Ausb. 182 mg (82%) farbloses **12c** vom Schmp. 170–171 °C (Zers.) (aus Ethylacetat/Ether/Pentan). – IR (KBr): 3600–3120 (OH), 1760, 1690 cm<sup>−1</sup> (C=O). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 221 (4.09), 274 nm (3.18). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = −0.33–2.63 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 3.66–5.0 (m, 6H, 2 CH<sub>2</sub>, 2 OH), nach H/D-Austausch 2 AB-Systeme bei  $\delta_A$  = 4.35 und  $\delta_B$  = 4.23 ( $J$  = 13.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), bzw. bei  $\delta_A$  = 4.81 und  $\delta_B$  = 4.55 ( $J$  = 14 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.14 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, N—CH), 6.45 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, =CH), 7.3–7.6 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.06 (t, CH<sub>2</sub>), 27.04 (t, CH<sub>2</sub>), 29.41 (t, CH<sub>2</sub>), 32.11 (t, CH<sub>2</sub>), 32.33 (t, CH<sub>2</sub>), 32.66 (t, CH<sub>2</sub>), 56.54 (t, OCH<sub>2</sub>), 57.39 (d, N—CH), 58.69 (t, OCH<sub>2</sub>), 71.85 (s, C-2), 125.46 (d, C-2'/6', Phenyl), 125.79 (d, =CH), 128.39 (d, C-4', Phenyl), 129.10 (d, C-3'/5', Phenyl), 131.41 (s, C-1', Phenyl), 136.54 (s, C-3), 152.86\* (s, C-4), 153.12 (s, N—C=O), 153.38 (s, N—C=O), 154.81\*\* (s, C-11). – MS (70 eV): *m/e* = 395 (M<sup>+</sup>, 4%), 119 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—N=C=O<sup>+</sup>, 100%).



d) *16-Methyl-15,17-dioxo-1,14,16-triazatetracyclo[12.3.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]/heptadeca-3,11-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (12d):</sup>* Man gibt 78 mg (0.69 mmol) 4-Methyl-4H-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>67</sup> zu einer Lösung von 126 mg (0.46 mmol) **2b** in 6 ml trockenem Benzol und führt unter Lichtausschluß zwei Tage bei Raumtemp. Dann wird wie bei c) verfahren. Aus der Hauptfraktion (*R<sub>F</sub>* = 0.4) wird **12d** gewonnen. Ausb. 115 mg (65%) farbloses **12d** vom Schmp. 144–145 °C (Zers.) (aus Ethylacetat/Pentan). – IR (KBr): 1782, 1743, 1720 cm<sup>−1</sup> (C=O). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 203 (4.04), 229 sh (3.67), 288 nm (3.21). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = −0.1–3.5 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), darin bei 3.00 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.06 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, N—CH), 6.23 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.12 (t, CH<sub>2</sub>), 25.57 (q, N—CH<sub>3</sub>), 27.33 (t, CH<sub>2</sub>), 29.41 (t, CH<sub>2</sub>), 31.42 (t, CH<sub>2</sub>), 34.70 (t, CH<sub>2</sub>), 34.96 (t, CH<sub>2</sub>), 52.09 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.67 (q, OCH<sub>3</sub>), 60.21 (d, N—CH), 68.34 (s, C-2), 122.31 (d, =CH), 129.27 (s, C-3), 155.78 (s, C-11), 157.73 (s, N—C=O), 158.71 (s, N—C=O), 163.68 (s, C-4), 164.88 (s, C=O), 165.46 (s, C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 389 (M<sup>+</sup>, 48%), 217 (100%).



e) *2,3-Bis(hydroxymethyl)-16-methyl-1,14,16-triazatetracyclo[12.3.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]/heptadeca-3,11-dien-15,17-dion (12e):</sup>* 120 mg (1.06 mmol) 4-Methyl-4H-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>67</sup> in 10 ml trockenem Benzol werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 190 mg (0.86 mmol) **2d** in 5 ml Dichlormethan und 5 ml Benzol gegeben. Nach einigen Sekunden wechselt die Farbe von Violettrot nach Braungelb. Ein DC (Kieselgel/Ether) nach 15 min zeigt vollständige Umsetzung an. Ausb. 212 mg (74%) farbloses **12e** vom Schmp. 161–162 °C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): 3462, 3295 (sehr breit, OH), 1748, 1680 cm<sup>−1</sup> (C=O). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 225 (3.60), 274 nm (3.18). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = −0.4–0.1 (m, breit, 1H, HCH), 0.1–0.55 (m, breit, 1H, HCH), 0.55–2.67 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 3.04 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 3.3–4.94 (m, 6H, 2 OCH<sub>2</sub>, 2 OH), nach Austausch zwei AB-Systeme bei  $\delta_A$  = 4.31 und  $\delta_B$  = 4.21 ( $J$  = 12.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), bzw. bei  $\delta_A$  = 4.77 und  $\delta_B$  = 4.53 ( $J$  = 13.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 5.02 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, N—CH), 6.37 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, AM 300): siehe Tab. 5. – MS (70 eV): *m/e* = 333 (M<sup>+</sup>, 59%), 105 (100%).



f) *2,3-Bis([1,1-D<sub>2</sub>]hydroxymethyl)-16-methyl-1,14,16-triazatetracyclo[12.3.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]/heptadeca-3,11-dien-15,17-dion (12f):</sup>* 147 mg (1.3 mmol) 4-Methyl-4H-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>67</sup> in 10 ml trockenem Benzol werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 224 mg (1.0 mmol) **2e** in 5 ml Dichlormethan und 5 ml Benzol gegeben. Die Umsetzung verläuft analog

zu e). Ausb. 233 mg (69%) farbloses **12f** vom Schmp. 160–162°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ethylacetat). — IR (KBr): 3465, 3300 (sehr breit, OH), 2244, 2207, 2100 (C–D), 1749, 1676 cm<sup>−1</sup> (C=O). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 225 (3.62), 274 nm (3.20). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = −0.4–0.1 (m, breit, 1H, HCH), 0.1–0.55 (m, breit, 1H, HCH), 0.55–2.67 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 3.03 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>), 3.8 (s, breit, 1H, OH, austauschbar), 4.61 (s, breit, 1H, OH, austauschbar), 5.02 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, 13-H), 6.37 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, 12-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, AM 300): siehe Tab. 5. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, AM 300, Entkopplungsexperimente): Das im gated-entkoppelten Spektrum auftretende pseudo-Triplett-Signal von C-2 bei δ = 71.25 ändert seine Multiplizität durch selektive <sup>1</sup>H-Entkopplung (Auflösung 0.5 Hz) von 13-H (δ = 5.02) nicht. Strahlt man dagegen bei 12-H ein (δ = 6.37), vereinfacht sich das „Pseudotriplett“ von C-2 unter Wegfall einer Kopplung von ca. 7 Hz zu einem Dublett. — MS (70 eV):  $m/e$  = 337 (M<sup>+</sup>, 27%), 58 (100%).

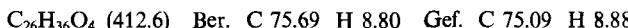
Tab. 5. <sup>13</sup>C-NMR-Daten (AM 300) von **12e** und **12f** (δ-Werte in ppm; je 50 mg in 0.75 ml CDCl<sub>3</sub>)

<b>12e</b>	<b>12f</b>	Δδ	Zuordnung
25.642	25.636	−0.006	q CH <sub>3</sub> —N
26.095	26.092	−0.003	t CH <sub>2</sub>
27.037	27.022	−0.015	t CH <sub>2</sub>
29.407	29.402	−0.006	t CH <sub>2</sub>
32.212	32.173	−0.039	t CH <sub>2</sub>
32.348	32.334	−0.014	t CH <sub>2</sub>
32.585	32.571	−0.014	t CH <sub>2</sub>
56.588			t CH <sub>2</sub> —OH
57.368	57.384	0.015	d N—CH
58.799			t CH <sub>2</sub> —OH
71.431	71.248	−0.183	s C-2
125.319	125.312	−0.007	d =CH
136.488	136.400	−0.088	s C-3
152.625	152.608	−0.017	s C-4*
154.296	154.278	−0.018	s C-11**
154.951	154.988	0.037	s N—C=O
155.185	155.220	0.035	s N—C=O

g) *Retro-Diels-Alder-Reaktion von **12a** in Gegenwart von Anthracen*: 26 mg (0.14 mmol) Anthracen und 70 mg (0.14 mmol) **12a** werden in 10 ml trockenem Benzol gelöst und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Ein nach Entfernen des Benzols aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine vollständige Retro-Diels-Alder-Reaktion. Es treten das für das Anthracen-PTAD-Addukt charakteristische Singulett bei δ = 6.3 sowie die für **2a** typischen Multipletts bei δ = 2.5 und 3.0 auf. Das Anthracen-PTAD-Addukt lässt sich mit Ether/Dichlormethan/Petrolether (30–60°C) im Verhältnis 7:1:2 säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) von **2a** trennen. Ausb. 43 mg (83%); Mischprobe ohne Depression<sup>73</sup>. Bei einem analogen Versuch mit **12c** sind nur die Edukte (**12c** und Anthracen) nachweisbar (<sup>1</sup>H-NMR).

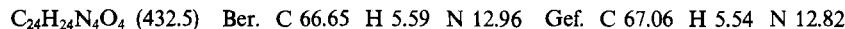
h) *Tetracyclo[12.6.0<sup>2,11,0<sup>4,13</sup>]jeicosa-1(14),3,11-trien-2,3-dicarbonsäure-diethylester (14)</sup>*: 197 mg (0.65 mmol) **2a** und 283 mg (2.6 mmol) Cyclooctin werden in einer zugeschmolzenen Ampulle 12 h auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Petrolether (30–60°C)/Ether (4:1) an bas. Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) säulenchromatographisch getrennt.

Die ersten Fraktionen enthalten überschüssiges Cyclooctin, als zweite Fraktion erhält man 253 mg **14**, das nochmals mit Pentan/Ether (3:1) an Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) chromatographiert wird. Ausb. 227 mg (85%) farbloses, öliges **14**. — IR (Film): 2920 (C—H), 1738, 1702 (C=O), 1596  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 sh (3.80), 292 nm (2.86). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.2–2.9 (m, 23H, 11  $\text{CH}_2$ ,  $\text{HCH}$ ), darin bei 1.26 und 1.32 (2t,  $J$  = 7 Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.97–3.26 (dt, 1H,  $\text{HCH}$ ), 3.78 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, 13-H), 4.15 und 4.28 (2q,  $J$  = 7 Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 6.55 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, =CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.07 (q,  $\text{CH}_3$ ), 14.20 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.48 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.19 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.58 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.20 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.69 (t,  $\text{CH}_2$ ), 28.21 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.51 (2t, 2  $\text{CH}_2$ ), 30.84 (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.90 (t,  $\text{CH}_2$ ), 33.18 (t,  $\text{CH}_2$ ), 34.54 (t,  $\text{CH}_2$ ), 57.39 (d, C—H), 60.21 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 60.31 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 67.49 (s, C-2), 134.98 (d, =CH), 137.45 (s, C-3), 140.61\* (s, C-1), 143.89\*\* (s, C-14), 150.55 (s, C-11), 162.44 (s, C-4), 168.39 (s, C=O), 171.05 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/e$  = 412 ( $\text{M}^+$ , 22%), 366 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 100%).



Ein analoger Versuch mit **2f** und Cyclooctin führte zu keinem Diels-Alder-Addukt.

i) *9,10-Bis(acetoxymethyl)tricyclo[6.2.2.2<sup>10,12</sup>]tetradeca-1(11),8-dien-13,13,14,14-tetracarbonitril* (**15**): 192 mg (0.63 mmol) **2f** in 5 ml Dichlormethan werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 89 mg (0.69 mmol) Tetracyanethen in 15 ml Dichlormethan gegeben. Dabei färbt sich das Gemisch dunkelblaugrün. Nach 48 h ist die Lösung weitgehend entfärbt, enthält laut Dünnschichtchromatogramm jedoch noch Reste von **2f**. Daher werden erneut 10 mg (0.08 mmol) Tetracyanethen zugefügt und weitere 72 h gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Dichlormethan/Ether/Pentan umkristallisiert. Ausb. 262 mg (96%) farbloses **15** vom Schmp. 144.5–145.5°C (Zers.). — IR (KBr): 2240 (CN), 1752, 1738  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 217 sh (3.71), 261 nm (3.13). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.46–2.76 (m, 12H, 6  $\text{CH}_2$ ), darin bei 2.09 und 2.23 (2s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.06 (d,  $J$  = 7 Hz, 1H, =CH), AB-System bei  $\delta_A$  = 4.95 und  $\delta_B$  = 4.38 ( $J$  = 13 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), AB-System bei  $\delta_A$  = 5.08 und  $\delta_B$  = 4.96 ( $J$  = 13 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.36 (d, angedeutete Allylkopplung,  $J$  = 7 Hz, 1H, =CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.47 (q,  $\text{CH}_3$ ), 20.60 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.83 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.48 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.44 (t,  $\text{CH}_2$ ), 31.81 (t,  $\text{CH}_2$ ), 33.57 (t,  $\text{CH}_2$ ), 33.96 (t,  $\text{CH}_2$ ), 45.36 (s, C-CN), 47.64 (s, C-CN), 49.88 (d, CH, C-12), 56.61 (s, C-10), 57.42 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 60.31 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 110.97 (s, CN), 111.56 (s, CN), 111.82 (s, CN), 112.04 (s, CN), 124.72 (d, =CH), 128.06 (s, C-9), 155.88\* (s, C-8), 158.09\*\* (s, C-1), 169.79 (s, C=O), 169.98 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/e$  = 432 ( $\text{M}^+$ , 1%), 202 (100%).



j) *Umsetzung von **2a** mit Tetracyanethen:* Zu einer Lösung von 9.3 mg (0.073 mmol) Tetracyanethen in 5 ml Dichlormethan werden 22.1 mg (0.073 mmol) **2a** gegeben, wobei eine rote Farbe auftritt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand erneut in 3 ml Dichlormethan gelöst. Von dieser Lösung wird ein qualitatives UV-Spektrum aufgezeichnet:  $\lambda_{\text{max}} = 415$  sh, 482 nm.

#### D. Röntgenstrukturanalysen<sup>74)</sup>

1. *Cyclophan 2b:* Geeignete Einkristalle von **2b** wurden durch langsames Kristallisieren aus Dichlormethan/n-Pentan bei 0°C erhalten. Der Kristall hatte die Größe 0.4 × 0.1 × 0.2 mm; gemessen wurden 2083 symmetrieunabhängige Reflexe an einem Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung. **2b** kristallisiert in monoklinen Nadeln der Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Tab. 6. Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Temperatursfaktor  $U_{\text{equ.}}$  (in  $\text{pm}^2$ ) der Nicht-Wasserstoffatome von **2b** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

Atom	x	y	z	$U_{\text{equ.}}$
C(1)	0.5309(2)	0.5985	0.3300(2)	603(7)
C(2)	0.4082(2)	0.7206(3)	0.2491(2)	586(6)
C(3)	0.2684(2)	0.7786(2)	0.3060(2)	556(6)
C(4)	0.0975(2)	0.7034(2)	0.2478(2)	513(6)
C(5)	-0.0099(2)	0.6770(3)	0.3436(2)	596(6)
C(6)	-0.0388(2)	0.5030(3)	0.3817(2)	559(6)
C(7)	0.1255(2)	0.4243(2)	0.4105(2)	458(5)
C(8)	0.1721(2)	0.3462(2)	0.3183(1)	397(5)
C(9)	0.3288(2)	0.3724(2)	0.2936(1)	409(5)
C(10)	0.4328(2)	0.4781(3)	0.3709(2)	488(6)
C(11)	0.4007(2)	0.5064(3)	0.5086(2)	566(6)
C(12)	0.2479(2)	0.4798(3)	0.5166(2)	557(6)
C(13)	0.0434(2)	0.2751(2)	0.1979(2)	431(5)
C(14)	0.3712(2)	0.3082(2)	0.1753(2)	490(6)
C(13'A)	-0.1622(3)	0.0847(3)	0.1340(2)	722(8)
C(14'A)	0.3324(3)	0.0888(3)	0.0315(2)	746(8)
O(13'A)	-0.0338(1)	0.1563(2)	0.2379(1)	566(4)
O(13'B)	0.0097(2)	0.3221(2)	0.0868(1)	640(5)
O(14'A)	0.3236(2)	0.1585(2)	0.1554(1)	586(4)
O(14'B)	0.4374(2)	0.3759(2)	0.1046(1)	895(5)

Tab. 7. Atomkoordinaten und Temperatursfaktoren (in  $10^{-2} \text{ pm}^2$ ) von **3a**

Atom	x	y	z	$U_{\text{equ.}}$
Br(1)	0.0763(1)	0.0599(1)	0.4103(1)	5.6(1)
Br(2)	0.7432(1)	0.2316(1)	0.9833(1)	4.8(1)
C(1)	0.1205(7)	0.1733(5)	0.2083(4)	3.2(2)
C(2)	0.6166(8)	0.3308(5)	0.6137(4)	4.1(3)
C(3)	0.7037(9)	0.2443(6)	0.5738(4)	5.1(3)
C(4)	0.8667(9)	0.2523(6)	0.5845(5)	5.6(3)
C(5)	0.9302(7)	0.2580(6)	0.6730(5)	5.6(3)
C(6)	0.8777(8)	0.1746(5)	0.7224(5)	4.2(2)
C(7)	0.8683(7)	0.2019(6)	0.8270(5)	4.2(3)
C(8)	0.7501(6)	0.2538(5)	0.8604(4)	3.0(2)
C(9)	0.5984(6)	0.2030(5)	0.8233(4)	2.8(2)
C(10)	0.5485(7)	0.2377(5)	0.7491(4)	3.1(2)
C(11)	0.1974(6)	0.1083(5)	0.2549(4)	3.1(2)
C(12)	0.2277(7)	0.1306(5)	0.3448(4)	3.3(2)
C(13)	0.5404(7)	0.1081(5)	0.8618(4)	3.1(2)
C(14)	0.3314(8)	0.0177(6)	0.9021(5)	5.5(3)
C(15)	0.1720(7)	0.0563(7)	0.8949(5)	6.9(4)
C(16)	0.4164(7)	0.1932(5)	0.7048(4)	3.8(2)
C(17)	0.3010(8)	0.0435(7)	0.6491(5)	6.6(4)
C(18A)	0.3223(22)	-0.0715(17)	0.6583(13)	5.3(7)
C(18B)	0.3694(29)	-0.0324(24)	0.5893(18)	7.1(10)
C(18C)	0.3443(29)	-0.0643(23)	0.6293(19)	3.5(7)
O(1)	0.4008(4)	0.1124(3)	0.8709(3)	5.8(2)
O(2)	0.6141(5)	0.0539(4)	0.8810(3)	4.8(2)
O(3)	0.3153(5)	0.2454(4)	0.6864(3)	6.0(2)
O(4)	0.4311(5)	0.0935(4)	0.6886(3)	4.9(2)

Folgende Zellkonstanten wurden ermittelt:  $a = 848.9(1)$  pm,  $b = 851.6(1)$  pm,  $c = 1046.7(1)$  pm,  $\beta = 105.55(1)^\circ$ ,  $D_x = 1.26$  g/cm<sup>3</sup>. Die Strukturlösung gelang mit dem Programm MUL-TAN. Die Verfeinerung mit anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome konvergiert gegen  $R = 0.034$  für 1680 beobachtete Reflexe ( $I \geq 1.96 \sigma(I)$ ).

**2. Dibromid 3a:** Durch langsames Kristallisieren aus Ether/n-Pentan bei  $-15^\circ\text{C}$  wurden Einkristalle gewonnen. **3a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C_{2h}^5\text{-}P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen:  $a = 937.2(2)$  pm,  $b = 1301.0(4)$  pm,  $c = 1594.8(5)$  pm,  $\beta = 91.38(2)^\circ$ ,  $D_x = 1.59$  g/cm<sup>3</sup>. Gemessen wurden 2444 Reflexe ( $> 2.5\sigma$ ) auf Syntex, 9-29-Scan mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Meßbereich:  $2 < 2\theta < 56$ ). Die Strukturbestimmung gelang durch Patterson-Fourier-Synthese. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome und die drei statistischen Positionen von C-18 sowie mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle anderen Atome konvergiert gegen  $R = 0.051$ . Der gewichtete  $R$ -Wert beträgt  $R_w = 0.043$ .

Tab. 8. Bindungslängen (pm) in **3a**

Br(1) - C(12)	200.6(7)	Br(2) - C(8)	198.1(6)
C(1) - C(11)	132.7(9)	C(1) - C(2a)	151.0(9)
O(1) - C(10a)	149.7(9)	C(2) - C(3)	153.8(10)
C(2) - C(1a)	151.0(9)	C(3) - C(4)	153.7(12)
C(4) - C(5)	151.9(11)	C(5) - C(6)	153.0(11)
C(6) - C(7)	155.4(11)	C(7) - C(8)	156.6(9)
C(8) - C(9)	150.9(8)	C(8) - C(12a)	152.4(9)
C(9) - C(10)	123.9(9)	C(9) - C(13)	148.8(9)
C(10) - C(16)	152.5(9)	C(10) - C(1a)	149.7(9)
C(11) - C(12)	148.4(9)	C(12) - C(8a)	152.4(9)
C(13) - O(1)	132.2(8)	C(13) - O(2)	122.2(8)
C(14) - O(15)	151.5(10)	C(14) - O(1)	148.5(9)
C(16) - O(3)	118.2(8)	C(16) - O(4)	133.0(8)
C(17) - C(18a)	151.7(24)	C(17) - C(18B)	152.4(31)
C(17) - C(18C)	149.6(31)	C(17) - O(4)	150.7(9)
C(18A) - C(18B)	129.8(36)	C(18A) - C(18C)	51.9(37)
C(18B) - C(18C)	80.1(42)	C(1a) - C(10)	149.7(9)
C(8a) - C(12)	152.4(9)	C(12a) - C(8)	152.4(9)

Tab. 9. Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in **3a**

C(11) - C(1)	-O(2a)	122.4(6)
C(2a) - C(1)	-O(10a)	117.5(6)
C(2) - C(3)	-O(4)	116.1(6)
C(4) - C(5)	-O(6)	114.6(6)
C(6) - C(7)	-O(8)	119.7(6)
Br(2) - C(8)	-C(9)	110.8(4)
Br(2) - C(8)	-C(12a)	107.8(4)
C(9) - C(8)	-C(12a)	111.1(5)
C(8) - C(9)	-C(13)	120.3(5)
C(9) - C(10)	-C(16)	123.0(6)
C(16) - O(10)	-O(1a)	117.5(5)
Br(1) - C(12)	-C(11)	107.0(4)
C(11) - C(12)	-C(8a)	110.7(5)
C(9) - C(13)	-O(2)	123.3(6)
C(15) - C(14)	-O(1)	106.3(6)
C(10) - C(16)	-O(4)	111.9(5)
C(18A) - C(17)	-O(18B)	50.6(14)
C(18B) - C(17)	-O(180)	30.7(16)
C(18B) - C(17)	-O(4)	101.2(12)
C(17) - C(18A) - C(18B)		65.0(17)
C(18B) - C(18A) - C(18C)		12.9(39)
C(17) - C(18B) - C(18C)		72.7(30)
C(17) - C(18C) - C(18A)		82.3(42)
C(18A) - C(18C) - C(18B)		158.8(62)
C(16) - O(4)	-C(17)	114.5(5)
C(11) - C(1)	-O(10a)	119.6(6)
C(3) - C(2)	-O(1a)	112.8(6)
C(3) - C(4)	-C(5)	118.2(6)
C(5) - C(6)	-C(7)	117.7(6)
Br(2) - C(8)	-C(7)	104.0(4)
C(7) - C(8)	-C(9)	110.7(5)
C(7) - C(8)	-C(12a)	112.2(5)
C(8) - C(9)	-C(10)	117.7(6)
C(10) - C(9)	-C(13)	121.4(6)
C(9) - C(10)	-C(1a)	119.5(6)
C(1) - C(11)	-C(12)	120.3(6)
Br(1) - C(12)	-C(8a)	112.0(4)
C(9) - C(13)	-O(1)	112.5(5)
O(1) - C(13)	-O(2)	124.1(6)
C(10) - C(16)	-O(3)	122.8(6)
O(3) - C(16)	-O(4)	125.3(6)
C(18A) - C(17)	-C(18C)	19.8(14)
C(18A) - C(17)	-O(4)	106.4(9)
C(18C) - C(17)	-O(4)	105.8(12)
C(17) - C(18A) - C(18C)		77.9(41)
C(17) - C(18B) - C(18A)		64.4(16)
C(18A) - C(18B) - C(18C)		8.3(25)
C(17) - C(18C) - C(18B)		76.5(31)
C(13) - O(1)	-C(14)	116.4(5)
C(2) - C(1a)	-C(10)	117.5(6)

Tab. 10. Abweichungen (pm) von der „besten“ Ebene, aufgespannt durch die mit einem \* verschenen Atome, in **3a**

Br(1)	-226.43	C(12)*	-27.78
Br(2)	-35.85	C(13)	-26.10
C(1)*	17.70	C(14)	-155.40
C(2)	79.77	C(15)	-275.92
C(3)	222.31	C(16)	-53.39
C(4)	328.87	C(17)	-11.33
C(5)	310.02	C(18A)	58.73
C(6)	277.25	C(18B)	126.45
C(7)	186.44	C(18C)	96.05
C(8)*	31.30	O(1)	-137.06
C(9)*	-10.06	O(2)	57.21
C(10)*	-14.17	O(3)	-143.15
C(11)*	3.01	O(4)	27.10

- 1) XI. Mitteil.: *J. L. Jessen, G. Schröder und W. Tochtermann*, Chem. Ber. **118**, 3287 (1985).
- 2) *R. T. Morrison und R. N. Boyd*, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 353ff., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 3) *T. T. Tidwell*, Tetrahedron **34**, 1855 (1978).
- 4) *M. Yoshifuchi, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi*, Angew. Chem. **92**, 405 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 399 (1980); *M. Yoshifuchi, I. Shima, N. Inamoto und T. Aoyama*, Tetrahedron Lett. **22**, 3057 (1981).
- 5) *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **528**, 181 (1937); *A. Lüttringhaus und H. Gralheer*, ebenda **550**, 67 (1941).
- 6) *D. J. Cram und H. Steinberg*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5691 (1951).
- 7) Neueste Übersicht: *P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld* (Hrsg.), Cyclophanes, Vol. I und II, Academic Press, New York 1983.
- 8) <sup>a)</sup> *L. A. Singer und D. J. Cram*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1080 (1963). — <sup>b)</sup> *H. J. Reich und D. J. Cram*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3505 (1969). — <sup>c)</sup> *R. H. Boyd*, J. Chem. Phys. **49**, 2574 (1968).
- 9) *V. V. Kane, A. D. Wolf und M. Jones jr.*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2643 (1974).
- 10) <sup>a)</sup> *S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones jr., J. W. van Straten, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5815 (1977). — <sup>b)</sup> *J. W. van Straten*, Dissertation, Freie Univ. Amsterdam 1978. Herrn Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Amsterdam, sei für die Überlassung eines Exemplars dieser Arbeit herzlich gedankt.
- 11) <sup>a)</sup> *J. W. van Straten, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt*, Tetrahedron Lett. **1977**, 4667. — <sup>b)</sup> *L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt*, Tetrahedron Lett. **22**, 3317 (1981). — <sup>c)</sup> *L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, W. P. Cofino und K. Lammertsma*, Tetrahedron Lett. **24**, 1821 (1983).
- 12) <sup>a)</sup> *N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Lilje fors*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5100 (1974). — <sup>b)</sup> *L. Carballera, J. Casado, E. González und M. A. Rios*, J. Chem. Phys. **77**, 5655 (1982).
- 13) *H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel und M. Jones jr.*, Chem. Ber. **111**, 1958 (1978).
- 14) <sup>a)</sup> *J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann*, Tetrahedron Lett. **23**, 171 (1982). — <sup>b)</sup> *Ch. Wolff, J. Liebe und W. Tochtermann*, Tetrahedron Lett. **23**, 1143 (1982). — <sup>c)</sup> *J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann*, Tetrahedron Lett. **23**, 2439 (1982). — <sup>d)</sup> *C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann*, Tetrahedron Lett. **24**, 707 (1983). — <sup>e)</sup> *J. Liebe, W. Tochtermann und J. Weiss*, Tetrahedron Lett. **24**, 2549 (1983).
- 15) Ergebnisse der Diplomarbeit und Dissertation *J. Liebe*, Univ. Kiel 1981 und 1984.
- 16) Nomenklatur und Bezifferung nach *F. Vögle und P. Neumann*, Tetrahedron **26**, 5847 (1970).
- 17) *K.-L. Noble, H. Hopf und L. Ernst*, Chem. Ber. **117**, 455, 474 (1984).
- 18) *P. Rösner, Ch. Wolff und W. Tochtermann*, Chem. Ber. **115**, 1162 (1982).
- 19) *W. Tochtermann und P. Rösner*, Tetrahedron Lett. **21**, 4905 (1980); Chem. Ber. **114**, 3725 (1981).
- 20) Mehrere andere Reduktionsverfahren führten lediglich zu einer Bromabspaltung aus **1a** unter Rückbildung des entsprechenden Oxepins, s. dazu Lit. <sup>15)</sup> und <sup>18)</sup>.
- 21) Übersichten: *J. E. McMurry*, Acc. Chem. Res. **7**, 281 (1974); *P. Welzel*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31**, 814 (1983).
- 22) *J. E. McMurry und M. P. Fleming*, J. Org. Chem. **40**, 2555 (1975); *J. E. McMurry und T. Hoz*, ebenda **40**, 3797 (1975).
- 23) Wasserstoff-reduzierte Form; Handelsprodukte der Firmen EGA-Chemie, D-7924 Steinheim, und Ventron GmbH, D-7500 Karlsruhe.
- 24) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., System Nr. 41, Titan, Verlag Chemie, Weinheim 1951.
- 25) Zum Mechanismus siehe auch: *R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp und H.-Y. Geise*, J. Org. Chem. **47**, 248 (1982).
- 26) Der Schmelzpunkt von **2a** liegt oberhalb der Zersetzungstemperatur. Der beim Aufheizen auf 47–48 °C beobachtete „Schmp.“ ist auf ein Sintern zurückzuführen: *H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt*, Privatmitteilung.
- 27) Dissertation *J. Mauritz-Boeck*, Univ. Kiel 1984.
- 28) *K.-L. Noble, H. Hopf, M. Jones jr. und S. L. Kammula*, Angew. Chem. **90**, 629 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 602 (1978).
- 29) *N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4588 (1974).
- 30) *Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai und N. Kasai*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1376 (1983). Ähnlich ließ sich auch die Stammverbindung (**2a**, H statt CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) gewinnen: *Y. Tobe, K. Ueda, K. Kakiuchi und Y. Odaira*, Chem. Lett. **1983**, 1645.

- <sup>31)</sup> Synthese von (+)- und (-)-[6]Paracyclophan-8-carbonsäure (**2c**, H statt CO<sub>2</sub>H an C-9); *W. Tochtermann, U. Vagt und G. Snatzke*, Chem. Ber. **118**, 1996 (1985).
- <sup>32)</sup> *M. G. Newton, T. J. Walter und N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5652 (1973).
- <sup>33)</sup> *L. W. Jenneskens, J. C. Klamer, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt und C. H. Stam*, Angew. Chem. **96**, 236 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 238 (1984).
- <sup>34)</sup> *H. Wynberg, W. C. Nieuwpoort und H. T. Jonkman*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4623.
- <sup>35)</sup> *H. Hogeveen und B. J. Nusse*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3110 (1978).
- <sup>36)</sup> *W. Tochtermann und M. Haase*, Chem. Ber. **117**, 2293 (1984).
- <sup>37)</sup> *P. J. Garratt*, Aromaticity, S. 42, McGraw-Hill Book Company, Maidenhead, England 1971.
- <sup>38)</sup> *T. Aono, K. Sakabe, N. Sakabe, C. Katayama und J. Tanaka*, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 2389 (1975).
- <sup>39)</sup> *E. Breitmaier und H. Voelter*, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- <sup>40)</sup> Bezeichnung nach der Bicyclen-Nomenklatur.
- <sup>41)</sup> *H. Beyer und W. Walter*, Lehrbuch der organischen Chemie, 19. Aufl., S. 445, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1981.
- <sup>42)</sup> Bei mehrfach überbrückten Cyclophanen wurden in einigen Fällen Additionen angenommen bzw. entsprechende Zwischenprodukte formuliert: S. dazu *J. Kleinschroth und H. Hopf*, Angew. Chem. **94**, 485 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 469 (1982), und dort zitierte Literatur.
- <sup>43)</sup> *K. C. Dewhirst und D. J. Cram*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3115 (1958); *R. E. Singler und D. J. Cram*, ebenda **94**, 3512 (1972).
- <sup>44)</sup> *T. Scholl, J. Lex und E. Vogel*, Angew. Chem. **94**, 924 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1927; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 920 (1982); *R. Gleiter, M. C. Böhm und E. Vogel*, ebenda **94**, 925 (1982); **21**, 922 (1982).
- <sup>45)</sup> Neuere Arbeiten zum Mechanismus von Brom-Additionen: Siehe Lit.<sup>17,42,43,44)</sup> sowie *G. Melloni, G. Modena und U. Tonellato*, Acc. Chem. Res. **14**, 227 (1981); *S. Fukuzumi und J. K. Kochi*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7599 (1982); *F. Effenberger, A. Steinbach, G. Epple und J. Hanauer*, Chem. Ber. **116**, 3539 (1983).
- <sup>46)</sup> *E. H. Farmer und W. D. Scott*, J. Chem. Soc. **1929**, 172; *W. G. Young, H. K. Hall jr. und S. Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4338 (1956); *A. Roedig* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 80, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
- <sup>47)</sup> Übersichten: *M. J. S. Dewar und R. C. Fahey*, Angew. Chem. **76**, 320 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 245 (1964); *P. B. D. de la Mare*, Acc. Chem. Res. **7**, 361 (1974); *A. H. Schmidt*, Chem. Unserer Zeit **11**, 118 (1977).
- <sup>48)</sup> Zu verwandten Additionen siehe: *D. J. Blackstock, J. R. Cretney, A. Fischer, M. P. Hartshorn, K. E. Richards, J. Vaughan und G. J. Wright*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2793; *D. J. Blackstock, A. Fischer, K. E. Richards, J. Vaughan und G. J. Wright*, J. Chem. Soc. D **1970**, 641; *F. Effenberger*, Chem. Unserer Zeit **13**, 87 (1979); *H. Shechter, J. J. Gardikes, T. S. Cantrell und G. v. D. Tiers*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3005 (1967); *H. G. Padeken, O. von Schickh und A. Segnitz* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/1, S. 76, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- <sup>49)</sup> *D. J. Cram und N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6289 (1955); *D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter und E. Heilbronner*, ebenda **81**, 5977 (1959); *B. E. Norcross, D. Becker, R. I. Cukier und R. M. Schultz*, J. Org. Chem. **32**, 220 (1967); *H. J. Reich und D. J. Cram*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3527 (1969); *M. Sheehan und D. J. Cram*, ebenda **91**, 3544 (1969).
- <sup>50)</sup> Siehe Lit.<sup>41)</sup>, und zwar S. 435.
- <sup>51)</sup> *R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius*, Liebigs Ann. Chem. **550**, 99 (1942).
- <sup>52)</sup> Beispiele: *J. W. Cook und R. Schoental*, J. Chem. Soc. **1948**, 170; *S. H. Goh und R. G. Harvey*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 242 (1973).
- <sup>53)</sup> Beispiele: *M. Nakajima, I. Tomida und S. Takei*, Chem. Ber. **92**, 163 (1959); *W. Tochtermann, K. Reiff, U. Schumacher und G. Stubenrauch*, Chem. Ber. **107**, 3353 (1974), und dort zitierte Literatur.
- <sup>54)</sup> *V. C. Bulgrin und G. Dahlgren jr.*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3883 (1958); *S. J. Anayal und R. J. Young*, ebenda **81**, 5467 (1959).
- <sup>55)</sup> *S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita und H. Nozaki*, Tetrahedron **31**, 2219 (1975).
- <sup>56)</sup> *F. G. Bordwell und K. M. Wellman*, J. Org. Chem. **28**, 2544 (1963); *V. V. Kane und M. Jones jr.*, Org. Synth. **61**, 129 (1983).
- <sup>57)</sup> *A. E. Murad und H. Hopf*, Chem. Ber. **113**, 2358 (1980).

- <sup>58)</sup> D. J. Cram und J. Abell, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1179 (1955); D. J. Cram und R. W. Kierstead, ebenda **77**, 1186 (1955); D. J. Cram, W. J. Wechter und R. W. Kierstead, ebenda **80**, 3126 (1958).
- <sup>59)</sup> F. Zymalkowski, Katalytische Hydrierungen im Organisch-chemischen Laboratorium, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1965.
- <sup>60)</sup> W. F. Maier und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1891 (1981); W. R. Roth, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31**, 964 (1983).
- <sup>61)</sup> Beispiele: Y. Sakai, S. Toyotani, M. Ohtani, M. Matsumoto, Y. Tobe und Y. Odaira, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1474 (1981); J. R. Wiseman und J. E. Kipp, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4688 (1982); S. F. Sellers, T. C. Klebach, F. Hollowood, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, ebenda **104**, 5492 (1982); H. Kukuk, E. Proksch und A. de Meijere, Angew. Chem. **94**, 304 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 696; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 306 (1982); Y. Tobe, T. Kishimura, K. Kakiuchi und Y. Odaira, J. Org. Chem. **48**, 551 (1983).
- <sup>62)</sup> T. J. Katz und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973); P. Margaretha und K. Grohmann, Helv. Chim. Acta **65**, 556 (1982).
- <sup>63)</sup> J. H. Dopper, B. Greijdanus und H. Wynberg, J. Am. Chem. Soc. **97**, 216 (1975).
- <sup>64)</sup> P. G. Gassman, T. F. Bailey und R. C. Hoye, J. Org. Chem. **45**, 2923 (1980).
- <sup>65)</sup> L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **94**, 291 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 744; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 298 (1982).
- <sup>66)</sup> R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- <sup>67)</sup> J. C. Stickler und W. H. Pirkle, J. Org. Chem. **31**, 3444 (1966).
- <sup>68)</sup> W. Adam und O. de Lucchi, Tetrahedron Lett. **22**, 929 (1981); W. Adam, L. A. Arias und O. de Lucchi, ebenda **23**, 399 (1982).
- <sup>69)</sup> R. H. Martin, J. Morian und N. Defay, Tetrahedron **30**, 179 (1974); W. Kitching, M. Bullpitt, D. Doddrell und W. Adcock, Org. Magn. Reson. **6**, 289 (1974).
- <sup>70)</sup> J. Balcar, G. Chrisam, F. X. Huber und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **24**, 1481 (1983).
- <sup>71)</sup> Siehe dazu auch H. Meier, Th. Molz, U. Merkle, T. Echter und M. Lorch, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 914, und dort zitierte Literatur.
- <sup>72)</sup> G. Binsch, Naturwissenschaften **60**, 369 (1973).
- <sup>73)</sup> J. Sauer und B. Schröder, Chem. Ber. **100**, 678 (1967).
- <sup>74)</sup> Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51130, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- <sup>75)</sup> Ergänzungen bei der Korrektur (9.8.1985): <sup>75a)</sup> Neuerdings konnte [5]Paracyclophan durch Belichtung von 1,4-Pentamethylen-Dewarbenzol bei  $-60^{\circ}\text{C}$  in 6–7proz. Ausb. erhalten und eindeutig charakterisiert werden: L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi und Y. Odaira, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3716 (1985). — <sup>75b)</sup> NMR-Analyse von **2b**: H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe und Ch. Wolff, Helv. Chim. Acta **68**, 801 (1985).

[336/84]