

Strukturaufklärung eines doppelsträngigen Polymers mittels Modellstudien

Adelheid Godt, Volker Enkelmann, Arnulf-Dieter Schlüter*

Max-Planck-Institut für Polymerforschung,
Postfach 3148, W-6500 Mainz

Eingegangen am 19. Juli 1991

Key Words: Poly Diels-Alder reactions / Molecules, double-stranded / Configuration of double-stranded molecules / Ladder polymers, spherical shape

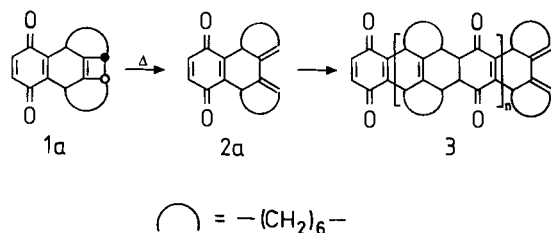
Structure Elucidation of a Double-Stranded Polymer by Using Model Studies

Syntheses and complete structural characterization (including constitution, configuration, conformation) of the double-stranded compounds *Ua-5b*, *Ss-5b*, *U-7b*, *S-7b*, *UUa-8*, *SUs-8*, *UUUaa-9*, *USUas-9*, *SUUsa-9*, and *SSuss-9* are described. These compounds contain up to three repeating units of the

ladder polymer **3** and are therefore used as model compounds to elucidate interesting structural aspects of this polymer. A model for the spherical shape of **3** is presented. The molecular structures in the crystals of *S-7b*, *SUs-8*, *Ua-5b* have been determined.

Wir befassen uns mit der Synthese und Charakterisierung doppelsträngiger Polymere, deren Strukturen so beschaffen sind, daß sie als Vorläufer für vollständig ungesättigte Bänder aus anellierten Sechsringen, den sogenannten Polycatufusenien^[1], dienen können^[2]. Im Rahmen dieses Projekts berichteten wir kürzlich in einer vorläufigen Mitteilung über die Synthese des doppelsträngigen Polymers **3**. Dieses läßt sich durch einfaches Erwärmen des Chinons **1a** über das in situ erzeugte Diels-Alder-AB-Typ-Monomer **2a** in einer Ausbeute von 68% gewinnen^[3,4] (Schema 1). Ein bei dieser Reaktion ebenfalls anfallendes cyclisches Dimer, das [6]Belten-Derivat **4a**, wird problemlos abgetrennt. In diesem Beitrag stellen wir die Ergebnisse von Untersuchungen zur Konstitution, Konfiguration und räumlichen Gestalt des Bandpolymers umfassend dar. Die Aufklärung der Natur der Endgruppen von **3** sowie die Bestimmung der Molekulargewichte wird gesondert mitgeteilt^[5].

Schema 1



Eine wesentliche Voraussetzung für die vollständige strukturelle Charakterisierung eines Polymers ist Löslichkeit. Nur dann läßt sich die Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie als wichtigste Methode hierfür einsetzen. Polymer **3** ist in den meisten organischen Lösemitteln gut löslich. Abb. 1 zeigt das bei mehreren unabhängigen Reaktionsansätzen in allen Einzelheiten reproduzierbare ¹³C-NMR-Spektrum. Es fällt auf, daß das Spektrum aus deutlich begrenzten Gruppen von Einzelsignalen besteht. Eine Zuord-

nung dieser Gruppen ohne Berücksichtigung ihrer „Feinstrukturen“ (Abb. 1) gelingt leicht an Hand der chemischen Verschiebungen literaturbekannter Verbindungen^[6]. Hierbei ergeben sich keine Widersprüche zur postulierten Konstitution von **3**. Das Auftreten von mehreren Signalen für einige Atome in der Repetiereinheit überrascht nicht, weil jeder Diels-Alder-(DA-)Additionsschritt beim Wachstum des Bandpolymers prinzipiell zu mehreren Stereoisomeren führen kann. Trotzdem kann nicht davon ausgegangen werden, daß ausschließlich stereochemische Gegebenheiten und nicht etwa auch strukturelle Irregularitäten für die Komplexität des Spektrums verantwortlich sind. Um dieser

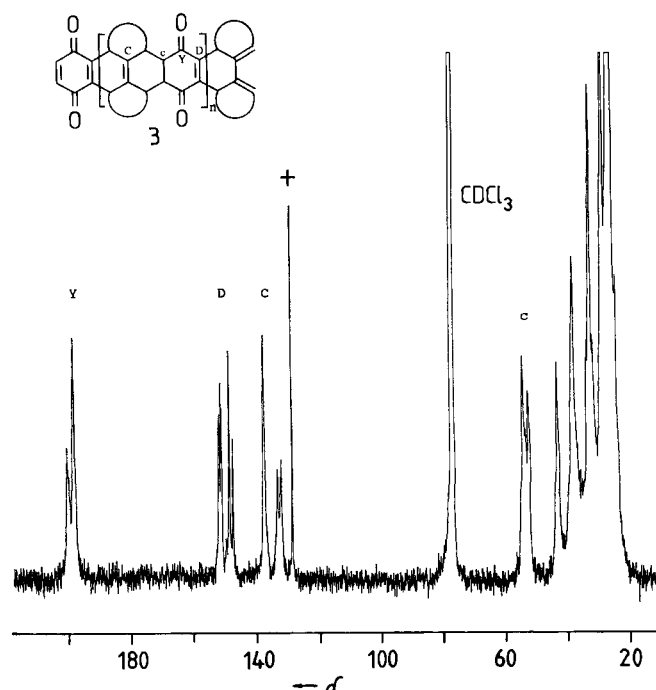


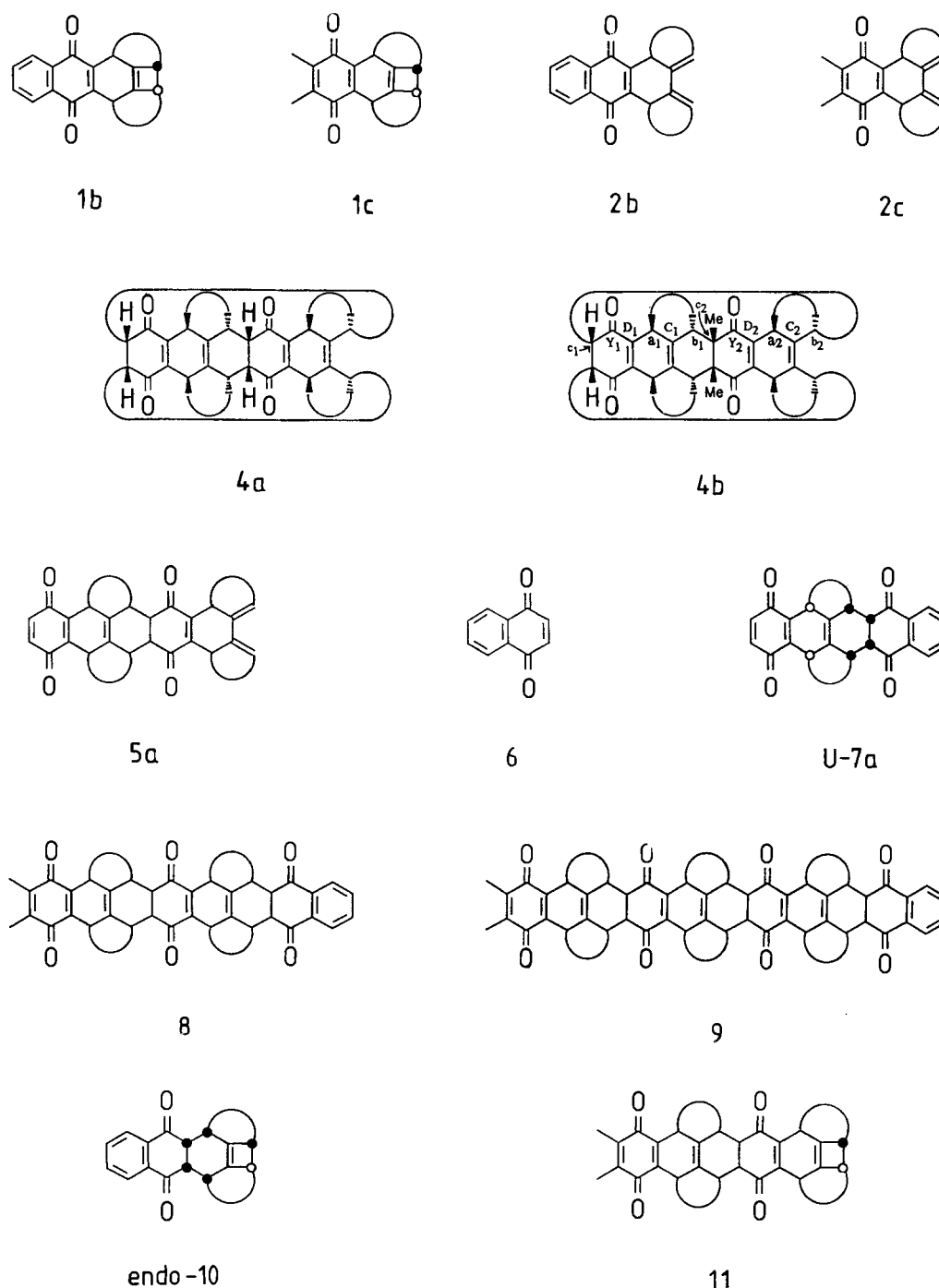
Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) von Polymer **3** bei Raumtemperatur ($\bar{M}_n = 26400$, $\bar{M}_w = 79200$; + = Benzol)

Frage nachgehen zu können, wurden eine Reihe von Modellverbindungen synthetisiert und ihre Molekülstrukturen im Kristall bestimmt. Aus der Korrelation der Molekülstrukturen mit den jeweils dazugehörigen ^{13}C -NMR-Daten sollte es gelingen, die einzelnen Signale des Polymerspektrums zuzuordnen und damit die Frage nach der Konfiguration des Polymers und nach eventuell auftretenden strukturellen Irregularitäten abschließend zu klären.

Die idealen Modelle für Polymer 3 wären das Dimer 5a und seine höheren Homologen. Diese können aber wegen ihrer Bifunktionalität, und der damit verbundenen Neigung

zu Polyadditionsreaktionen, nicht ohne weiteres dargestellt werden. Zum Aufbau definierter Ausschnitte aus dem Polymerband, wurden deshalb monofunktionelle DA-Bausteine herangezogen. Als Diene boten sich hierfür die Monomeranaloga 2b und c^[4] und als Dienophile 1,4-Naphthochinon (6), Verbindung U-7a^[7] und das verkappte AB-Typ-Monomer 1a an. Die Verwendung von 1a als Dienophil bot darüber hinaus die interessante Möglichkeit, die Modellverbindung in einem zweiten Additionsschritt nach der Cyclobuten-Ringöffnung zu verlängern. Die synthetisierten Modellverbindungen sind ohne Angabe der Konfiguration

Schema 2



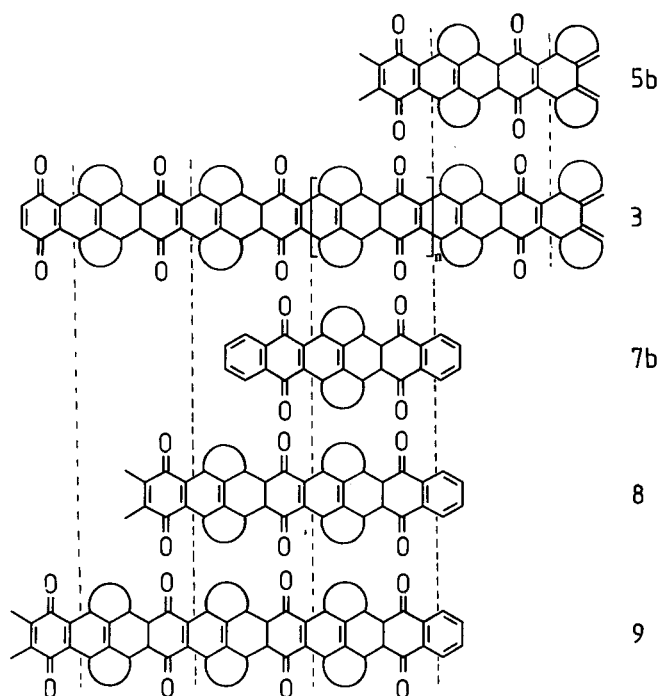


Abb. 2. Korrelation der Konstitution der Modellverbindungen **5b** und **7b–9** mit der Konstitution von Polymer **3**

in Abb. 2 zusammengestellt und mit der Struktur von Polymer **3** korreliert.

Zur korrekten Bezeichnung der Stereochemie der Modellverbindungen und des Polymers ist es unvermeidlich, einige Definitionen einzuführen. Die „Alkyl-Ring-Substituenten“ (gemeint sind hier und im folgenden die zwischen benachbarten *peri*-Positionen verlaufenden Polymethylen-Brücken) von Monomer **1a** und ähnlichen für die Synthese der Modellverbindungen verwendeten Bausteinen bedingen, daß bei den DA-Addukten drei Isomerietypen vorkommen können: Die übliche *endo/exo*-Isomerie, sowie die z.B. auch bei Perhydrophenanthren auftretende *cis/trans*- und *syn/anti*-Isomerie^[8] (Abb. 3). Die Bezeichnungen *trans* und *cis* beziehen sich dabei auf die Anordnung der Enden einer Alkyl-Kette relativ zueinander (Abb. 3a). Mit den Bezeichnungen *syn* und *anti* wird dagegen die Anordnung von aufeinanderfolgenden Alkyl-Ring-Paaren beschrieben (Abb. 3b). Zur Festlegung dienen die Alkyl-Substituenten der Cyclohexadien-Ringe. In den abgebildeten Beispielen (Abb. 3b) ist nur die *trans*-Anordnung der Alkyl-Ringe berücksichtigt. Entsprechendes gilt selbstverständlich auch bei einer *cis*-Anordnung und bei einer Mischung von *cis*- und *trans*-Anordnung der Alkyl-Ringe. Mit Hilfe der drei Bezeichnungspaare *endo/exo*, *cis/trans* und *syn/anti* lassen sich die stereochemischen Gegebenheiten der Modellverbindungen und des Bandpolymers nunmehr exakt beschreiben. Dabei wird das Molekül per definitionem von seinem Chinon-Ende (und nicht von seinem eventuell vorhandenen 2,3-Dihydrochinon-Ende) ausgehend „gelesen“. Im folgenden wird zur Bezeichnung der *endo*- oder *exo*-Konfiguration einer Verbindung damit gleichbedeutend vor die Verbindungsnummer

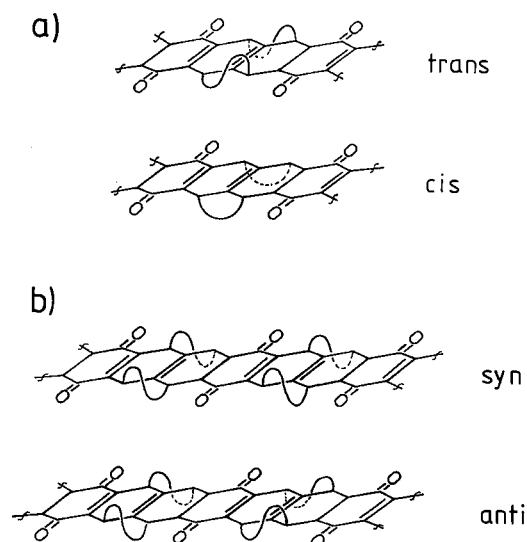


Abb. 3. Zur Definition der *cis/trans*- (a) und *syn/anti*-Isomerie (b); Erläuterung s. Text

U bzw. *S* und zur Bezeichnung der *syn*- oder *anti*-Stellung der Alkyl-Ringsubstituenten *s* bzw. *a* gesetzt.

Synthese und Strukturen der Modellverbindungen

Die kleinsten Bandausschnitte sind die Bisaddukte *U*-**7b** und *S*-**7b**. Sie enthalten nur eine Repetiereinheit von Polymer **3**, weshalb nur die *endo/exo*- und *cis/trans*-Isomerien auftreten können. Bei der Umsetzung von **1b** mit **6** fällt das Bisaddukt *endo*-**7b** isomerenfrei an^[4]. Wird jedoch Addukt *endo*-**10** unter energischen Bedingungen (Xylol/140°C/4–5 d) mit **6** zur Reaktion gebracht, entsteht neben dem Bisaddukt *endo*-**7b** auch das dazu isomere Bisaddukt *exo*-**7b**. Das *endo*:*exo*-Verhältnis beträgt ca. 12:1 (¹H-NMR). Die Festlegung der absoluten Konfigurationen der Addukte basiert auf Einkristallstruktur-Analysen (Abb. 4). Die bereits publizierte Struktur von *endo*-**7b**^[3] ist zu Vergleichszwecken nochmals wiedergegeben.

Einige charakteristische Strukturmerkmale dieser beiden Verbindungen sollen festgehalten werden. Das *endo*-Addukt ist stark gefaltet. Seine beiden „Schenkel“ sind nur leicht gegeneinander verkippt und befinden sich nahezu auf vander-Waals-Abstand ($d = 3.5 \text{ \AA}$). Der Cyclohexen-Ring liegt wannenförmig vor. Im Gegensatz dazu hat das *exo*-Addukt eine gestreckte Gestalt, in der der Cyclohexen-Ring seine typische Halbsesselkonformation^[9] einnimmt. Die Cyclohexadien-Ringe bilden in beiden Addukten ein flaches Dach mit den Alkyl-Substituenten in pseudoaxialer Stellung^[10]. Die Alkyl-Ringe sind jeweils *trans* angeordnet.

Als nächstes wurden Modellverbindungen mit zwei Wiederholungseinheiten synthetisiert. Das Methyl-substituierte und somit monofunktionelle Monomeranalogon **2c** wurde mit dem U-förmigen Chinon *endo*-**7a** in siedendem Toluol zur Reaktion gebracht. Es bilden sich zwei Additionsprodukte, das *endo*-Additionsprodukt *UUa*-**8** und das *exo*-Additionsprodukt *SUs*-**8** im Verhältnis 2:1 (¹H-NMR). Die Struktur des Addukts *SUs*-**8** wurde durch Einkristallstruk-

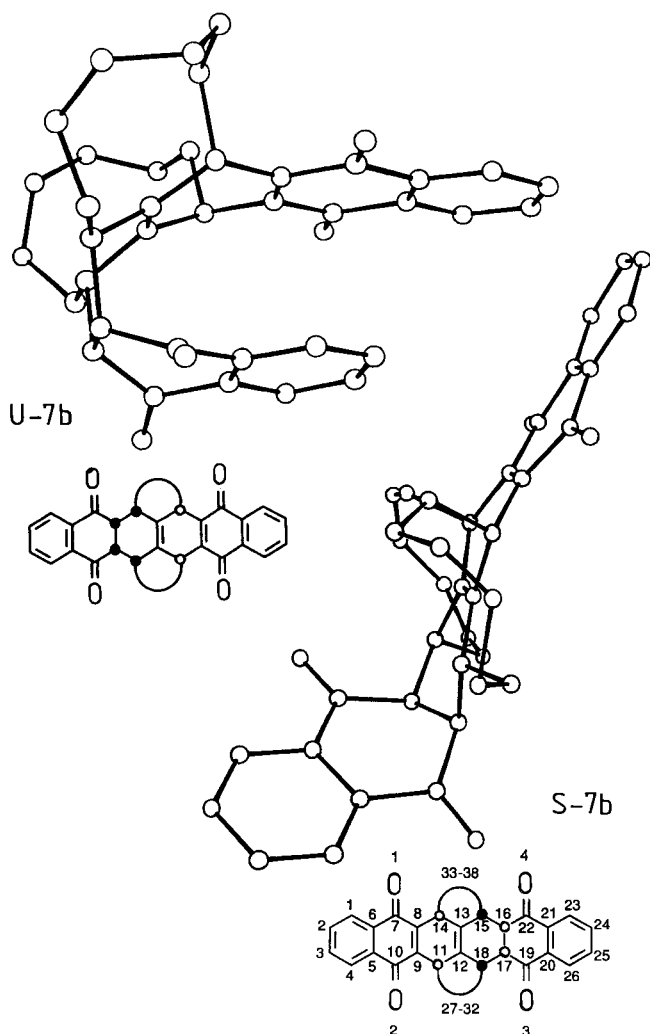


Abb. 4. Struktur von *U-7b* und *S-7b* im Kristall; Verbindung *S-7b* kristallisiert mit zwei Molekülen (nur eines abgebildet) in der asymmetrischen Einheit, die sich nur sehr geringfügig unterscheiden

tur-Analyse bestimmt (Abb. 5). Dies war bei dem isomeren Addukt *UUa-8* nicht möglich, da keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Abhilfe schaffte hier die Beobachtung, daß die Reaktion des Diens *Ua-5b* mit dem Dienophil **6** eben jenes Addukt *UUa-8* liefert^[11]. Da die Konfigurationen sowohl von Dien *Ua-5b* (s. unten) als auch von Chinon *U-7a*^[7] durch Einkristallstruktur-Analysen bekannt sind, konnte auf die Struktur von *UUa-8* zurückgeschlossen werden (Abb. 6). Dabei stellt die Überlappung der Strukturen von *Ua-5b* und *U-7a* eine eindeutige stereochemische Beziehung zwischen den zwei Wiederholungseinheiten in *UUa-8* her. Beide Addukte weisen wie die Bisaddukte *U-7b* und *S-7b* die *trans*-Konfiguration der Alkyl-Ketten auf. In den Modellen **8** tritt zum erstenmal auch die *syn/anti*-Isomerie auf. Die aufeinander folgenden Alkyl-Ringpaare sind *syn* (*SUs-8*) bzw. *anti* (*UUa-8*) angeordnet. Die Struktur von Addukt *SUs-8* im Kristall (Abb. 5) zeigt, daß – wie bei den beiden kleineren Modellverbindungen *endo-7b* und *exo-7b* – die *endo*-konfigurierte Wiederholungseinheit eine U-förmige und die *exo*-konfigurierte eine verdreht S-förmige Gestalt annimmt.

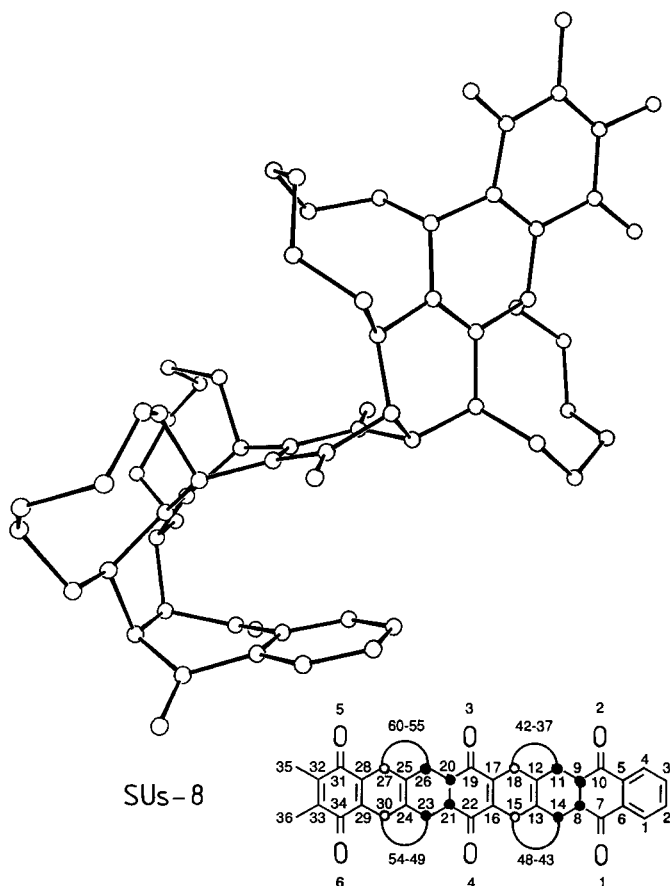


Abb. 5. Struktur von *SUs-8* im Kristall

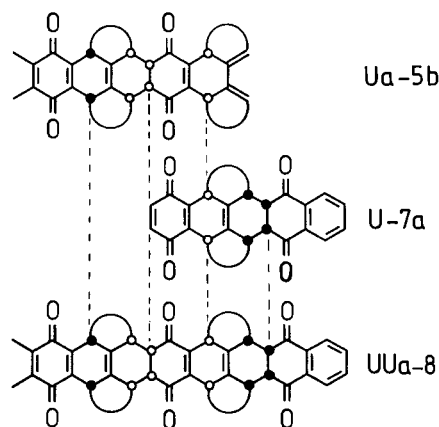


Abb. 6. Indirekter Strukturbeweis von *UUa-8*

Ein zweiter Bandausschnitt mit zwei Wiederholungseinheiten wurde durch Umsetzung von Dien **2c** mit dem verkappten AB-Typ-Monomer **1a** erhalten. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur recht langsam (> 2 d), so daß trotz der Gefahr der Homopolyaddition von in situ entstehendem **2a** eine Temperaturerhöhung ratsam ist. Die Toluol-Lösung der beiden Komponenten **1a** und **2c** im Verhältnis 1.0:1.1 wurde innerhalb einer Stunde zum Rückfluß erhitzt und zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bei dieser Reaktionsführung sollte die Addition von Dien **2c** weitgehend erfolgt sein, bevor das Monomer **1a** und das

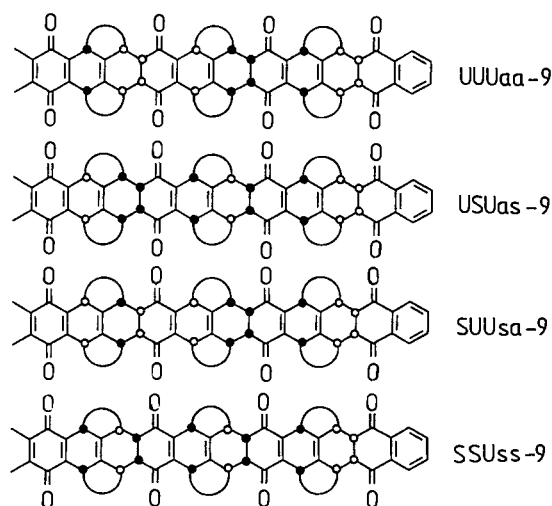
Addukt **11** in bedeutendem Umfang den Cyclobuten-Ring öffnen. Tatsächlich geben die NMR-Spektren und Dünnschichtchromatogramme weder einen Hinweis auf das cyclische Dimer **4a** noch auf Oligomere. Die Produkte und das Verhältnis, in dem sie gebildet werden, bleiben die gleichen wie bei einer stufenweisen Reaktionsführung mit Addition bei Raumtemperatur und anschließender Ringöffnung bei 110°C. Die Reaktionsprodukte sind der Cyclus **4b**, das *endo*-Additionsprodukt **Ua-5b** und das *exo*-Isomer **Ss-5b**^[12] im Verhältnis 1:3:1 (¹H-NMR). Es gibt keine Hinweise auf die anderen denkbaren Additionsisomere **Us-5b** und **Sa-5b**.

Die Struktur von Cyclus **4b** ist durch NMR- und MS-Daten zweifelsfrei belegt^[13]. Seine Bildung ist insofern verwunderlich, als eine Reaktion von tetrasubstituierten Chinonen wie z. B. Dien **2c** als Dienophil im Rahmen dieser Arbeit niemals beobachtet wurde. Vermutlich führt die ideale räumliche Nähe der beiden Moleküle in dem Addukt **Us-5b** zu diesem Ringschluß. Eine simultane zweifache DA-Reaktion zwischen Dien **2c** und AB-Typ-Monomer **2a** ist als Grund für die Cyclusbildung auszuschließen. Der Cyclus entsteht, wie erwähnt, auch bei stufenweiser Reaktionsführung. Die Struktur des Addukts **Ua-5b** ist durch Einkristallstruktur-Analyse belegt (Abb. 7). Auch bei diesem Modell liegt die *endo*-konfigurierte Wiederholungseinheit U-förmig vor. Die Struktur des *exo*-Isomers **Ss-5b** konnte analog zu der von Addukt **UUa-8** (s. oben) mit Hilfe der bekannten Strukturen von **SUs-8** und **U-7a** abgeleitet werden, da bei der Addition von **Ss-5b** an **6** die bekannte Verbindung **SUs-8** entsteht^[11].

Die Addition der Diene **Ua-5b** und **Ss-5b** an Bisaddukt **U-7a** in siedendem Toluol liefert die Addukte **9**, die drei Wiederholungseinheiten enthalten. Die Identifizierung der

Produkte basiert auf einer Analyse der NMR-Spektren (s. unten). In beiden Fällen entstehen zwei Verbindungen, bei denen es sich jeweils um ein *endo*- und ein *exo*-Additionsprodukt handelt. Bei der Addition von **Ua-5b** und **U-7b** bilden sich die Addukte **UUUaa-9** und **USUas-9** im Verhältnis von ca. 1:2. Letzteres fällt isomerenrein aus Benzol aus. Die Reaktion von Dien **Ss-5b** mit Chinon **U-7a** liefert die Additionsprodukte **SUUsa-8** und **SSUss-8** im Verhältnis von ca. 1:1^[14].

Schema 3



Analyse der ¹³C-NMR-Spektren der Modellverbindungen

Die Konfiguration der Modellverbindungen **U-7b**, **S-7b**, **Ua-5b** und **SUs-8** sind durch Einkristallstruktur-Analysen bekannt. Diejenigen von **Ss-5b** und **UUa-8** lassen sich zweifelsfrei aus den Molekülstrukturen der oben erwähnten Verbindungen sowie der von **U-7a** ableiten. Mit Hilfe dieser Modelle wurde versucht, chemische Verschiebung und Konfiguration zu korrelieren, um eine Basis für die Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums von Polymer **3** zu schaffen. Dabei erwies sich als günstig, auch noch größere Bandausschnitte wie z. B. Modell **9** zu betrachten.

Die chemischen Verschiebungen der genannten Modellverbindungen **7b**, **5b** und **8** finden sich in Tab. 1–3. Die Zuordnungen erfolgten durch CH- und HH-Entkopplungsexperimente sowie an Hand von Vergleichsdaten^[4,6,15]. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Lit.^[16].

Aus dem Vergleich der ¹³C-NMR-Daten der Modellverbindungen **7b**, **5b** und **8** folgt, daß die Moleküle in Einheiten (Δ , ψ und Δ)^[17] unterteilbar sind, die in erster Näherung als voneinander unabhängig behandelt werden können (Tab. 1–3). Betrachtet man die Signale der Atome C und D^[18], zeigt sich, daß sie eine für die *endo*- und *exo*-Konfiguration der Einheit, der sie zugeteilt sind, jeweils charakteristische Lage aufweisen [$\delta_C(\text{endo}) \approx 138$; $\delta_C(\text{exo}) \approx 132$; $\delta_D(\text{endo}) \approx 152$; $\delta_D(\text{exo}) \approx 148$]. Ebenso wird die Signallage der Atome A und B, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß, von der Konfiguration der Wiederholungseinheit beeinflusst ($\Delta\delta_A \approx 0.3$; $\Delta\delta_B = 0.6 - 1.4$). Aus den Atomen vom Typ B werden bei der Addition einer weiteren Monomer-

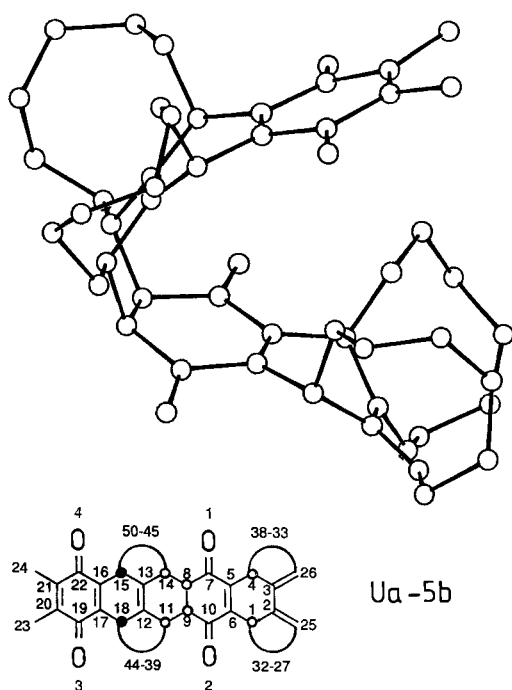
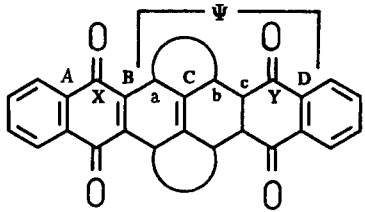
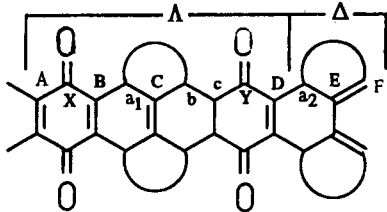


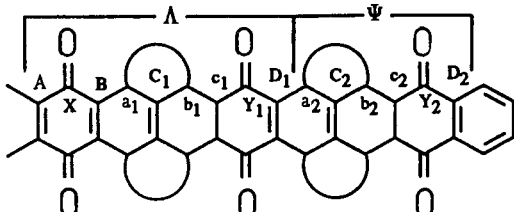
Abb. 7. Struktur von **Ua-5b** im Kristall

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3) von *U-7b* und *S-7b* (δ -Werte)


	<i>U-7b</i>	<i>S-7b</i>
A(s)	132.2	132.3 od. 132.5
B(s)	147.3	146.7
C(s)	138.2 od. 138.0	132.5 od. 132.3
D(s)	138.0 od. 138.2	134.4
X(s)	183.6	184.5
Y(s)	198.0	198.4
a(d)	34.6	33.5
b(d)	44.2	35.1 (br)
c(d)	54.1	54.3
$\text{CH}_2(\text{t})$	24.7–28.3 (5t)	26.9–31.8 (5t)
	37.9	37.9
aromat.		
$\text{CH}(\text{d})$	125.1, 125.8, 132.9, 133.3	126.1, 126.6 133.3, 134.3

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3) von *Ua-5b* und *Ss-5b* (δ -Werte)


	<i>Ua-5b</i>	<i>Ss-5b</i>
A(s)	139.9	140.3
B(s)	145.3	143.9
C(s)	137.6 od. 138.3	132.6
D(s)	151.7	148.4
X(s)	186.6	187.1
Y(s)	198.3	199.6
E(s)	138.3 od. 137.6	138.4
F(d)	124.6	124.6
a ₁ ,a ₂ (d)	33.3, 34.9	33.3, 35.1
b(d)	42.9	35.8 (br)
c(d)	53.6	54.3
$\text{CH}_2(\text{t})$	24.1–29.1 (10t)	23.9–32.1 (8t)
	34.6, 38.4	35.1, 38.0
$\text{CH}_3(\text{q})$	12.1	12.2

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3) von *UUa-8* und *SUs-8* (δ -Werte)


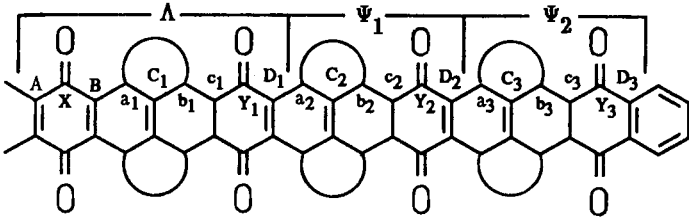
	<i>UUa-8</i>	<i>SUs-8</i>
A(s)	140.0	140.3
B(s)	145.3	143.9
C ₁ (s)	136.7 od. 137.7 od. 138.4	132.7
C ₂ (s)	137.7 od. 136.7 od. 138.4	137.3 od. 137.8
D ₁ (s)	151.5	147.8
D ₂ (s)	138.4 od. 137.7 od. 136.7	137.8 od. 137.3
X(s)	186.5	187.0
Y ₁ (s)	197.0	199.0
Y ₂ (s)	198.1	198.0
a ₁ ,a ₂ (d)	32.9, 34.0	33.4, 34.1
b ₁ (d)	43.2 od. 43.8	35.8 (br)
b ₂ (d)	43.8 od. 43.2	43.3
c ₁ ,c ₂ (d)	53.3, 54.1	54.1, 54.5
$\text{CH}_2(\text{t})$	24.6–28.7 (9t)	25.3–32.5 (8t)
	37.8, 38.5	38.1, 38.2
$\text{CH}_3(\text{q})$	12.2	12.2
aromat.		
$\text{CH}(\text{d})$	125.7, 133.1	125.7, 133.3

einheit solche vom Typ D. Deshalb sollte die Signallage der Atome D aufgrund der erwähnten Konfigurations-Empfindlichkeit von der Konfiguration zweier aufeinanderfolgender Einheiten abhängen. Ein Beweis für diese Annahme kann erst an längeren Modellen, wie z. B. **9** erbracht werden (s. unten).

Wichtig ist auch eine Betrachtung der allylischen CH-Gruppen vom Typ b. Vergleicht man die Signale der Atome b von *U-7b* und *S-7b* bzw. *UUa-8* und *SUs-8*, fällt auf, daß die Lage dieser Signale abhängig ist von der Konfiguration der jeweiligen Wiederholungseinheit [$\delta_b(\text{endo}) \approx 43$; $\delta_b(\text{exo}) \approx 36$]. Außerdem sind die Signale der Atome b in *exo*-konfigurierten Einheiten bei Raumtemperatur verbreitert. Letzteres wird auf ein zwischen den zwei Halbsesselstrukturen des Cyclohexen-Rings bestehendes dynamisches Gleichgewicht zurückgeführt^[9]. Allerdings sind diese Signale vom Typ b als Indikatoren für *exo*-konfigurierte Einheiten in längeren Bandstücken wenig geeignet, da der relevante Verschiebungsbereich hier durch andere Signale überdeckt wird.

Mit Hilfe der soeben geschilderten Erkenntnisse wurden die Strukturen der Addukte **9** allein aufgrund ihrer ^{13}C -

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3) von *UUUaa-9*, *USUas-9*, *SUUsa-9* und *SSUss-9* (δ -Werte); die Daten der Verbindungen *UUUaa-9*, *SUUsa-9* und *SSUss-9* wurden den Spektren von Isomerenmischungen (*UUUaa-9*/*USUas-9* und *SUUsa-9*/*SSUss-9*) entnommen; das Addukt *USUas-9* konnte isomerenfrei vermessen werden



	<i>USUas-9</i>	<i>UUUaa-9</i>	<i>SUUsa-9</i> und <i>SSUss-9</i>
A(s)	140.0	140.0	140.2
B(s)	145.6	145.3	143.8, 143.7
C ₁ (s)	137.3 od. 137.8 od. 138.4	136.7–137.9	132.5–132.8 [a]
C ₂ (s)	131.8		132.5–132.8 (SSUss) [a] 136.8–137.7 (SUUsa) [b]
C ₃ (s)	137.8 od. 137.3 od. 138.4		136.8–137.7 [b]
D ₁ (s)	150.9	151.7 od. 151.1	148.2 od. 147.8 od. 147.1
D ₂ (s)	147.7	151.1 od. 151.7	151.3 (SUUsa), 147.8 od. 148.2 od. 147.1 (SSUss)
D ₃ (s)	138.4 od. 137.8 od. 137.3	136.7–137.9	136.8–137.7 [b]
X(s)	186.6	186.6	186.9
Y ₁ , Y ₂ , Y ₃ (s)	198.1, 198.9	197.3, 198.1	196.7, 197.9, 198.9, 199.8
a ₁ , a ₂ , a ₃ (d)	33.0, 33.8	– [c]	33–34
b ₁ (d)	43.2 od. 44.0	– [c]	35.8 [d]
b ₂ (d)	35.2 (br)	– [c]	43.0 od. 43.1 od. 43.3 (SUUsa), 35.8 (SSUss) [d]
b ₃ (d)	44.0 od. 43.2	– [c]	43.1 od. 43.0 od. 43.3
c ₁ , c ₂ , c ₃ (d)	53.2, 54.1, 54.3	– [c]	52.3, 54.0, 54.3, 54.5
CH_2 (t)	24.6–32.0 (11t) 37.6, 38.2, 38.5	– [c]	24–29, 32–33, 38–39
CH_3 (q)	12.1	12.1	12.1
aromat.			
CH (d)	125.6, 133.3	125.6, 133.3	125.6, 133.0, 133.2

[a] In diesem Bereich liegen drei quartäre C- und zwei aromatische CH-Signale. — [b] In diesem Bereich werden fünf Signale gezählt. — [c] Wegen Signalüberlagerung mit den Signalen des dominanten *USUas*-Isomers können diese Signale nicht angegeben werden. — [d] Ein intensitätsschwaches breites Signal.

NMR-Spektren (Tab. 4) eindeutig aufgeklärt. Die Molekülstruktur von **9** wird in die drei Teile Λ , ψ_1 und ψ_2 aufgeteilt (Tab. 4), wobei nur die Konfiguration des Teils ψ_1 (*endo* oder *exo*), die Anordnung der Alkyl-Ringe im Teil ψ_1 (*cis* oder *trans*) und deren Anordnung relativ zu den Alkyl-Substituenten von Teil ψ_2 (*syn* oder *anti*) fraglich ist. Die Konfigurationen von Λ und ψ_2 (*endo* bzw. *exo*; *trans*) sind dagegen durch den Syntheseweg festgelegt. Ebenso ist die relative Anordnung der Alkyl-Ringe (*anti* bzw. *syn*) der Teile Λ und ψ_1 aus den Dienen **5b** bekannt. Als eindeutige Indikatoren für die *endo*- und *exo*-Konfiguration einer gegebenen Einheit haben sich die Atome C und D erwiesen. Wie erwähnt, treten bei der Herstellung von **9** über die beiden geschilderten Wege jeweils zwei Isomere auf. Durch einfaches Abzählen der Signale von C- und D-Atomen in den ^{13}C -NMR-Spek-

tren dieser Produktmischungen konnte die Frage nach der *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration des bei der Addition neu gebildeten Teils ψ_1 geklärt werden. Hierbei mußten selbstverständlich die für die *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration typischen Signallagen berücksichtigt werden. Die Daten der Verbindungen **9** fügen sich reibungslos in die Reihe der Daten von kürzeren Modellverbindungen ein. Hierdurch läßt sich eine Abweichung der Alkyl-Ring-Anordnung von der gewohnten *trans*-Anordnung ausschließen. Wenn das Chinon *U-7a* in seiner U-Gestalt reagiert^[19], dann ergibt sich daraus zwangsläufig die angegebene *syn*-Konfiguration des *exo*- und die *anti*-Konfiguration des *endo*-Additionsprodukts.

An den Modellverbindungen **9** wird deutlich, daß — wie oben vermutet — die Signallage der Atome D mit der unterschiedlichen Abfolge von *exo*- und *endo*-konfigurierten

Grundeinheiten variiert. So treten die Signale dieser Atome in *endo*-Einheiten bei $\delta = 150.9 - 151.7$ und diejenigen der Atome in *exo*-Einheiten bei $\delta = 147.1 - 148.2$ auf. Bei einer genaueren Analyse scheint sich folgende Regel abzuzeichnen: Die Signale der Atome D einer *endo*-konfigurierten Einheit liegen in einer *UU*-Abfolge bei $\delta > 151$ (vgl. *UUUaa-9*, *SUUsa-9*, *UUa-8*), wobei jeweils der *kursive* Molekülteil betrachtet wird. Ein eventuell vorangehender Molekülteil kann *endo*- oder *exo*-konfiguriert sein (*UU*-Diade eingebaut in eine *SSU*- oder *UUU*-Triade). Auch die Atome C reagieren auf die Konfigurationsabfolge. Weist der Teil ψ_1 die *exo*-Konfiguration auf, dann liegt das Signal der Atome C_2 , je nachdem ob der Λ -Teil *endo*- oder *exo*-konfiguriert ist, bei $\delta(US) = 131.8$ (vgl. *SUUsa-9*) bzw. bei $\delta(SS) = 132.5 - 132.8$ (vgl. *SSUss-9*). Ein Vergleich von *SUUsa-9* und *SSUss-9* zeigt weiterhin, daß das Signal der Atome C_1 , also der zum Teil Λ gehörenden Atome C, in beiden Fällen im Bereich von $\delta = 132.5 - 132.8$ zu liegen kommt. Auch das entsprechende Signal von Modell *SUs-8* fügt sich in dieses Schema ($\delta_{C_1} = 132.7$). Aufgrund dieser Daten kann man folgende Zuordnung treffen: Ein Singulett mit $\delta < 132$ bedeutet eine *USU*- oder *USS*-Abfolge, ein Singulett mit $\delta > 132$ eine *SSU*- oder *SSS*-Abfolge, wobei wieder jeweils die *kursive* Einheit betrachtet wird.

Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums und räumliche Gestalt von Polymer 3

Als besonders aussagekräftige Strukturinformation haben sich bei den Modellen die Olefin-Signale erwiesen. Deshalb ist dieser Bereich des Polymerspektrums gespreizt abgebildet und mit den Daten der Modellverbindungen korreliert (Abb. 8). Die gute Übereinstimmung tritt dabei deutlich zutage. Die „Aufspaltung“ der Polymersignale kann demnach auf die Konfigurationsisomerie zurückgeführt werden und basiert nicht auf Fehlstellen. Diese gute Übereinstimmung ermöglicht zusätzlich einige Rückschlüsse auf die Primärstruktur des Polymers. Es treten *endo*- und *exo*-konfigurierte Wiederholungseinheiten mit *trans*-ständigen Alkyl-Substituenten auf. Die Integration des breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums liefert ein *endo:exo*-Verhältnis von ca. 1:1. Dabei wird der Einfluß der Konfiguration auf die Relaxationszeiten und den NOE vernachlässigt. Daß dies bei einer groben Abschätzung erlaubt ist, zeigt die Integration der entsprechenden Signale von den Modellen *SUs-8* und *SUUsa-9*, in denen das Verhältnis *endo:exo* festgelegt ist. Dabei wird für die Atome C und D ein *endo:exo*-Verhältnis von ca. 1:1 bzw. ca. 2:1 ermittelt. Das Verhältnis im Polymer ist invariant gegenüber der Reaktionszeit, der Monomerkonzentration und den Fällbedingungen. Die „Feinstruktur“ der zu den Atomen C und D gehörenden Signale wird auf den Einfluß der Abfolge von konfigurativen Grundeinheiten zurückgeführt, der am Beispiel der Modellverbindungen 9 erörtert wurde.

Eine vollständige Analyse der *endo-exo*-Abfolge ist bisher nicht möglich. Dazu wären längere Modellverbindungen nötig, da Endgruppeneffekte bei den synthetisierten Modellen und weiterreichende Effekte bei längeren Bändern nicht ausgeschlossen werden können. Doch scheint gemäß den vor-

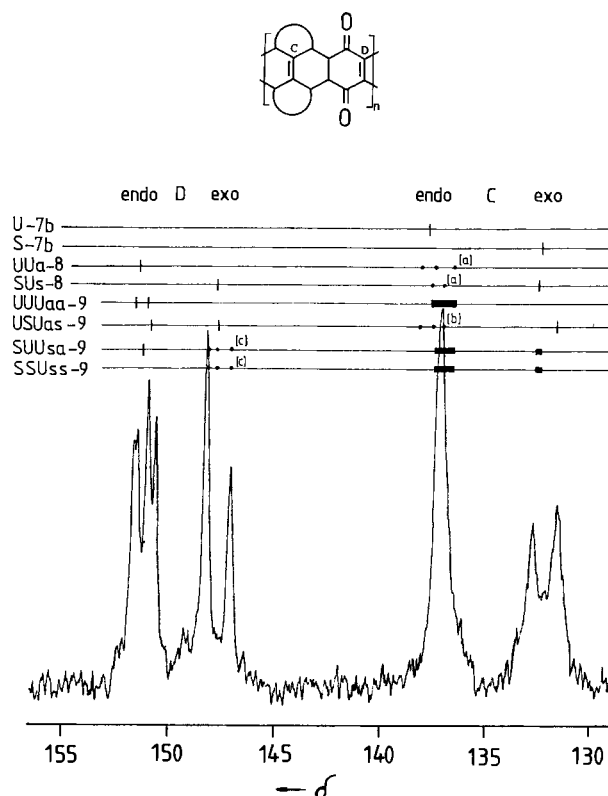


Abb. 8. Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Polymer 3, korreliert mit den Daten der Modellverbindungen 7b, 8 und 9; [a] ein Signal gehört zu D_2 ; [b] ein Signal gehört zu D_3 ; [c] die Zuordnung zu *SSUss-9* und *SUUsa-9* ist unbekannt

liegenden Daten die Aussage möglich, daß *UU*- ($\delta > 151$), *SS*- ($\delta \approx 133$) und *US*-Diaden ($\delta \approx 132$) auftreten. Demzufolge muß es auch *SU*-Diaden geben. Die Frage, ob auch der Carbonyl-Bereich eindeutige Informationen zu den Konfigurationen und ihren Abfolgen enthält, bleibt unbeantwortet. Zwar wird der Carbonyl-Verschiebungsbereich des Polymers ($\delta_V = 198, 200$) von den Modellverbindungen ($\delta_V = 197 - 200$) abgedeckt, aber die stete Anwesenheit von 2,3-Dihydronaphthochinon-Einheiten in den Modellen und der Mangel an isomerenreinen Modellverbindungen 9 oder längeren Modellen macht eine Aussage unmöglich. Ähnliches gilt für die „Aufspaltung“ des CH-Signals bei $\delta = 52.6 - 54.4$. Mit den Modellverbindungen 7b, 8, 5b und 9 ergibt sich für die Signale der Atome c im wesentlichen ein Verschiebungsbereich von $\delta = 53.2 - 54.5$. Nur im Spektrum von *SUUsa-9*/*SSUss-9* weicht ein Signal ($\delta = 52.3$) davon ab. Die Vermutung, daß dies auf eine *SS*-Abfolge zurückgeht, drängt sich auf. Jedoch fehlen zur Überprüfung der Richtigkeit dieser Interpretation weitere Daten.

Ein auffälliges Ergebnis der Einkristallstruktur-Analysen der Modellverbindungen ist, daß offenbar ein systematischer Zusammenhang zwischen der Konfiguration der Wiederholungseinheit und ihrer räumlichen Gestalt im Kristall besteht. Die *endo*-konfigurierte Wiederholungseinheit ist stets U-förmig und die *exo*-konfigurierte stets S-förmig. Geht man von einer Additivität der räumlichen Strukturen (S- und U-Form) aus, wie sie die Struktur von *SUs-8* nahelegt, dann kann durch Zusammenfügen von geeigneten Aus-

schnitten aus den Modellverbindungen *U-7b* und *S-7b* ein Bild von der räumlichen Gestalt des Bandpolymers **3** erzeugt werden. Dies wurde unter Berücksichtigung der NMR-Spektrenanalyse mit Hilfe des Computerprogramms INSIGHT II^[20] durchgeführt. Als Grundlage dienten die durch Einkristallstruktur-Analyse ermittelten Strukturen der Addukte *U-7b* und *S-7b* (Abb. 9). An den *endo*-konfigurierten Stellen faltet das Band eng auf sich zurück, was im wesentlichen eine Drehung der Wachstumsrichtung um 180° und eine Parallelverschiebung bewirkt. An *exo*-konfigurierten Stellen wird das Band aus der Ebene in die dritte Dimension gedreht.

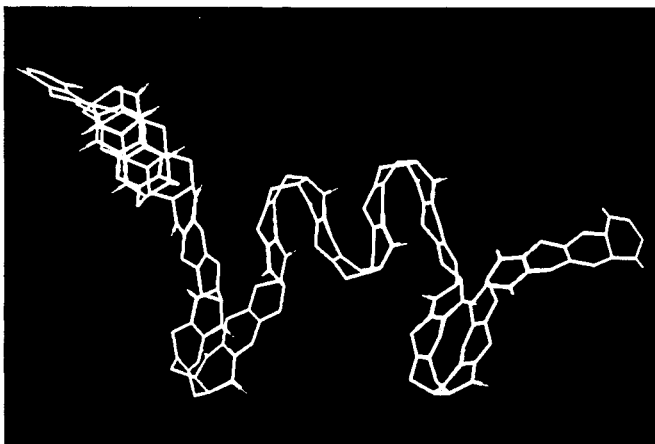


Abb. 9. Computergenerierte Bandstruktur ($P_n = 13$); die Alkyl-Ringe sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet; die Dien-Endgruppe ist mit Benzochinon abgesättigt (rechtes Bandende); Konfigurationsabfolge: *exo/syn/endo/anti/endo/syn/exo/syn/exo/syn/endo/anti/exo/syn/endo/anti/endo/anti/exo/syn/endo/syn/exo/anti/exo*

Bisher blieb die Frage unberücksichtigt, inwieweit sich die Gestalten der Moleküle im Kristall und in Lösung entsprechen. Wäre die konformative Beweglichkeit des Cyclohexadien-Rings und/oder des direkt benachbarten Cyclohexen-Rings so, daß die Alkyl-Substituenten von ihrer pseudoaxialen bzw. pseudoäquatorialen Anordnung in eine pseudoäquatoriale bzw. pseudoaxiale Anordnung übergehen^[9,10,21], dann wäre das obige Bild der räumlichen Gestalt des Bandpolymers unrealistisch. Bei einer solchen konformativen Änderung würde das *endo*-Addukt „aufklappen“ und eine dem *exo*-Addukt ähnliche gestreckte Form annehmen. Eine entsprechende Bewegung des Cyclohexadien-Rings des *exo*-Isomers würde dieses in eine U-förmige Gestalt überführen. Aus der Zahl der Signale in den NMR-Spektren der Bisaddukte *endo-7b* und *exo-7b* in Lösung bei Raumtemperatur folgt, daß entweder nur jeweils ein Konformer vorliegt oder, daß ein derartiger Umklappprozeß bereits bei Raumtemperatur schnell ist. Für die Untersuchung einer derartigen konformativen Bewegung erwies sich das Bisaddukt *endo,endo-12*^[22] als geeignet. Das Dianhydrid *endo,endo-12* besitzt bei Raumtemperatur laut NMR-Spektren als Symmetrieelement nur eine, das Molekül der Länge nach halbierende Spiegelebene. Die beiden Anhydrid-Ringe sind also nicht symmetrieäquivalent, obwohl sie beide *endo*-konfigu-

riert sind (Abb. 10). Demnach ist das Molekül auch in Lösung entweder in der durch die Einkristallstruktur-Analyse ermittelten Konformation eingefroren oder das Umklappen der wannenförmigen Cyclohexen-Ringe verläuft bezogen auf die NMR-Zeitskala langsam. Ein Umklappprozeß, wie er oben beschrieben wurde, erzeugt nämlich zusätzlich zur Spiegelebene eine C_2 -Drehachse, die mit der C–C-Doppelbindung zusammenfällt, wodurch die beiden Anhydrid-Ringe symmetrieäquivalent werden (Schema 4). Erst oberhalb Raumtemperatur macht sich diese konformative Beweglichkeit des Bisaddukts *endo,endo-12* in den NMR-Spektren bemerkbar. Durch die Koaleszenz von Signalen im ¹H-NMR-Spektrum beim Erwärmen der Lösung resultieren schließlich drei Methylen- und zwei Methin-Protonen-Signale.

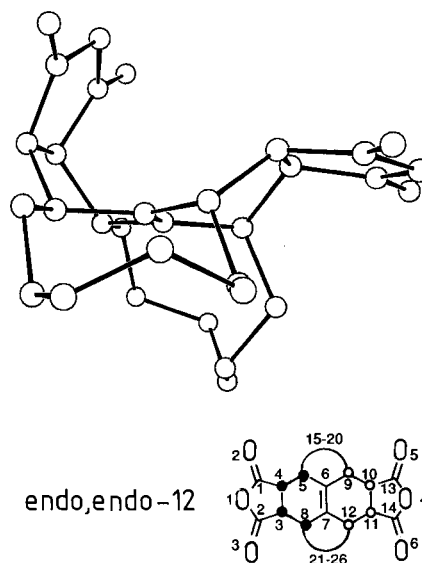
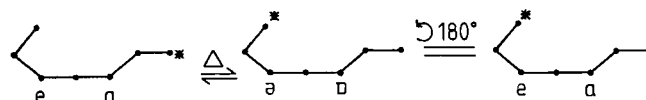


Abb. 10. Struktur von *endo,endo-12* im Kristall

Schema 4. Die Anordnung der Alkyl-Ketten ist mit a (pseudoaxial) bzw. e (pseudoäquatorial) angegeben; der eine Anhydrid-Ring wurde zur Unterscheidung vom anderen gekennzeichnet (*)



Aufgrund der Beobachtungen an Bisaddukt *endo,endo-12*, das hinsichtlich der Konfigurationen und Konformationen mit dem Bisaddukt *endo-7b* vergleichbar erscheint, wird angenommen, daß auch die Bisaddukte *endo-7b* und *exo-7b* erst oberhalb Raumtemperatur derartige Konformationsänderungen eingehen. Deshalb wird ihnen bei Raumtemperatur auch in Lösung die röntgenometrisch bestimmte U- bzw. S-förmige Gestalt zugeschrieben. Dies rechtfertigt nachträglich die aufgestellte Korrelation von *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration bei einer *trans*-Anordnung der Alkyl-Ringsubstituenten mit einer U- bzw. S-Form, also mit einer durch die Konformationen bestimmten räumlichen Gestalt.

Wir danken Prof. G. Wegner, Mainz, für sein Interesse an und Unterstützung von dieser Arbeit und A. Hummel für die geschickte Durchführung vieler Experimente. Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gilt unser Dank für finanzielle Förderung (Projekt: Planare Systeme). A. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

Experimenteller Teil

1. Analytik

IR (KBr): Perkin-Elmer 1430. — UV (Ethanol): Perkin-Elmer Lambda 3. — ^1H -, ^{13}C -NMR: Bruker AC 300 (CDCl_3). Zur Zuordnung der NMR-Signale wurden selektive Entkopplungsexperimente und DEPT-Messungen durchgeführt. Es wurden die im Text eingeführten Bezeichnungen der Atome beibehalten und, sofern nötig, erweitert. — EI-MS (70 eV): Varian MAT 7.

2. Ausgangsverbindungen

a) ($1\alpha,8\beta,9\beta,18\beta,26\alpha$)-Heptacyclo[24.6.2.0^{8,33}.0^{9,18}.0^{11,16}.0^{19,34}.0^{27,32}]tetratriaconta-11,13,15,27(32),29,33-hexaen-10,17,28,31-tetraon (**endo-7a**): Zu 1.00 g (2.84 mmol) ($2\alpha,9E,11E,19\alpha$)-Tetracyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{11,19}]tetracosa-1(24),9,11,20,22-pentaen-21,24-diol^[4], in 15 ml heißem Ethanol gelöst, wurden 0.45 g (2.84 mmol) **6** gegeben. Nach 1 h wurden 0.30 g (2.84 mmol) 1,4-Benzochinon zugegeben, und die Suspension wurde kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen 1.33 g (92%) gelbes **endo-7a** aus. — Schmp. 162–166 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1688 cm^{-1} (s), 50 (s), 1593 (m), 1298 (m). — UV: λ_{max} (lg ϵ) = 223 nm (4.392), 246 (4.212), 290 (Sch.), 340 (3.994). — ^1H -NMR: δ = 1.2–2.1 (m, 24H, CH_2), 2.76 (m, 2H, b-H), 3.29 (AA'BB'-Spin-Teilsystem, 2H, c-H), 3.34 (m, 2H, a-H), 6.50 (s, 2H, A-H), 7.28, 7.40 (AA'BB'-Spinsystem, je 2H, arom. CH). — ^{13}C -NMR: δ = 24.7–28.3 (5t, CH_2), 34.0 (d, C-a), 37.9 (t, CH_2), 43.9 (d, C-b), 54.1 (d, C-c), 125.4, 133.2 (2d, arom. CH), 135.9 (d, C-A), 137.8, 137.9 (2s, C-C, C-D), 144.9 (s, C-B), 186.2 (s, C-X), 198.0 (s, C-Y). — MS: m/z (%) = 508 (100) [M^+], 350 (32) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$]. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (508.7) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 80.20 H 7.27

b) Zur Darstellung von **1a–c**, **2b**, **c** und **endo-10** s. Lit.^[4].

3. Synthese der Modellverbindungen **7b**, **5b**, **8** und **9** und von Cyclus **4b**

a) ($1\alpha,8\beta,19\beta,26\alpha,27\alpha,36\alpha$)-Octacyclo[24.10.2.0^{8,37}.0^{9,18}.0^{11,16}.0^{19,38}.0^{27,36}.0^{29,34}]octatriaconta-9(18),11,13,15,29,31,33,37-octaen-

Tab. 5. Kristallographische Daten

	Ua-5b	S-7b	SUs-8	endo,endo-12
<i>a</i> [Å]	10.9472(8)	10.1161(34)	11.8829(12)	17.1398(12)
<i>b</i> [Å]	12.5102(6)	16.7693(15)	14.833(3)	28.396(3)
<i>c</i> [Å]	15.5289(21)	17.5220(9)	17.469(5)	9.0030(12)
α [°]	104.667(6)	97.570(6)	62.135(14)	90
β [°]	101.418(8)	92.678(13)	71.485(14)	90
γ [°]	92.740(5)	96.384(14)	75.094(11)	90
<i>V</i> [Å ³]	2005	2923	2559	4382
<i>Z</i>	2	4	2	8
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1.21	1.27	1.23	1.335
Raumgruppe	P1	P1	P1	Iba2
gem. Reflexe	6200	9242	5497	3513
davon beob.				
[<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)]	4608	5444	2702	2951
Methode	DIRDIF	DIRDIF	DIRDIF	MULTAN
<i>R</i>	0.062	0.068	0.049	0.039
<i>R_w</i>	0.059	0.065	0.048	0.039
Bemerkung		asymmetr. Einheit mit zwei Molekülen	enthält ein Molekül Aceton	

10,17,28,35-tetraon (**endo-7b**) und ($1\alpha,8\beta,19\beta,26\alpha,27\beta,36\beta$)-Octacyclo[24.10.2.0^{8,37}.0^{9,18}.0^{11,16}.0^{19,38}.0^{27,36}.0^{29,34}]octatriaconta-9(18),11,13,15,29,31,33,37-octaen-10,17,28,35-tetraon (**exo-7b**): 2.00 g (4.97 mmol) **endo-10** und 1.65 g (10.4 mmol) **6** wurden in 30 ml *m*-Xylol 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der schwarze Rückstand in 25 ml Ethanol suspendiert und der grüne Feststoff abgenutscht. Dieser enthielt die Isomere **U-7b** und **S-7b** im Verhältnis von ca. 12:1 (NMR-Analyse). Nach Lösen in ca. 600 ml heißem Ethanol kristallisierten beim Abkühlen 1.69 g (60%) grünelbliches **U-7b** aus. Das in Lösung gebliebene Material wurde mit Petrolether (Siedebereich 30–40 °C)/*tert*-Butylmethylether (5:1) an Kieselgel chromatographiert; Ausb. 130 mg (4.6%) gelbes **S-7b** (als erste Elutionsfraktion), das sich beim Umkristallisieren aus Ethanol langsam zersetzte; Einkristall von **S-7b** aus Ethanol.

Tab. 6. Positionsparameter und B_{eq} -Werte von Ua-5b

	X	Y	Z	Beq
O3	1.2913(3)	0.3557(3)	0.0247(2)	5.53(8)
O4	0.8839(3)	0.2928(3)	0.1439(2)	5.24(8)
C11	1.3512(3)	0.6580(3)	0.3270(3)	3.25(9)
C12	1.2389(3)	0.5904(3)	0.2581(2)	2.75(8)
C13	1.1364(3)	0.5743(3)	0.2891(2)	2.86(8)
C14	1.1502(3)	0.6180(3)	0.3921(2)	3.15(9)
C15	1.0215(3)	0.5008(3)	0.2293(3)	3.22(9)
C16	1.0586(3)	0.4157(3)	0.1538(2)	2.85(8)
C17	1.1619(3)	0.4313(3)	0.1228(2)	3.01(8)
C18	1.2480(3)	0.5367(3)	0.1608(2)	3.09(8)
C19	1.1923(4)	0.3443(3)	0.0484(3)	3.60(9)
C20	1.1052(4)	0.2428(3)	0.0038(3)	4.1(1)
C21	1.0001(4)	0.2281(3)	0.0330(3)	3.9(1)
C22	0.9751(4)	0.3110(3)	0.1131(3)	3.66(9)
C23	1.1424(5)	0.1621(4)	-0.0738(3)	6.7(1)
C24	0.9020(5)	0.1302(4)	-0.0092(4)	5.8(1)
C39	1.4669(4)	0.6889(3)	0.2935(3)	3.9(1)
C40	1.4441(5)	0.7796(4)	0.2409(3)	5.2(1)
C41	1.4935(5)	0.7580(4)	0.1528(3)	6.1(1)
C42	1.4535(4)	0.6464(4)	0.0830(3)	5.3(1)
C43	1.3159(4)	0.6205(4)	0.0366(3)	4.8(1)
C44	1.2189(4)	0.6149(3)	0.0949(3)	3.9(1)
C45	0.9160(4)	0.5631(4)	0.1865(3)	4.8(1)
C46	0.8095(4)	0.5898(4)	0.2399(4)	6.6(2)
C47	0.8166(5)	0.7102(5)	0.2951(4)	7.2(2)
C48	0.9372(5)	0.7620(4)	0.3625(3)	5.7(1)
C49	0.9690(4)	0.7186(3)	0.4439(3)	4.9(1)
C50	1.0342(4)	0.6118(3)	0.4330(3)	3.77(9)
O1	1.1271(4)	0.3948(3)	0.4008(3)	5.1(1)
O2	1.5874(4)	0.5504(3)	0.4056(3)	4.8(1)
C1	1.5214(5)	0.3213(5)	0.3227(4)	4.3(1)
C2	1.5156(6)	0.2126(5)	0.3508(4)	4.4(1)
C3	1.4074(6)	0.1848(5)	0.3869(4)	4.2(1)
C4	1.2900(5)	0.2384(4)	0.3600(4)	3.8(1)
C5	1.3243(5)	0.3615(4)	0.3746(3)	3.3(1)
C6	1.4345(5)	0.3989(4)	0.3634(3)	3.4(1)
C7	1.2304(5)	0.4353(4)	0.4022(3)	3.3(1)
C8	1.2618(5)	0.5611(4)	0.4322(4)	3.2(1)
C9	1.3837(5)	0.6037(4)	0.4094(3)	3.2(1)
C10	1.4766(5)	0.5208(5)	0.3933(3)	3.5(1)
C25	1.6048(6)	0.1426(6)	0.3425(5)	6.5(2)
C26	1.4137(7)	0.1201(5)	0.4460(4)	5.2(2)
C27	1.7141(7)	0.1498(7)	0.3084(5)	7.5(2)
C28	1.7021(7)	0.0668(6)	0.2120(5)	6.9(2)
C29	1.5832(8)	0.0687(6)	0.1437(5)	7.2(2)
C30	1.5740(7)	0.1654(6)	0.1011(5)	6.6(2)
C31	1.5852(6)	0.2815(5)	0.1626(4)	5.0(2)
C32	1.4850(6)	0.3092(5)	0.2170(4)	5.0(2)
C33	1.3102(7)	0.0824(5)	0.4841(5)	5.7(2)
C34	1.2401(8)	-0.0282(5)	0.4270(5)	6.7(2)
C35	1.1819(7)	-0.0302(6)	0.3288(5)	6.7(2)
C36	1.0806(7)	0.0484(5)	0.3228(5)	6.4(2)
C37	1.0845(7)	0.1203(6)	0.2555(5)	6.3(2)
C38	1.2137(6)	0.1800(5)	0.2611(4)	4.6(2)

U-7b: S. Lit.^[4]

S-7b: ¹H-NMR: $\delta = 1.3\text{--}2.1$ (m, 24H, CH₂), 3.04 (d, $J = 5$ Hz, 2H, c-H), 3.16 (m, 2H, b-H), 4.03 (m, 2H, a-H), 7.69, 7.77 (je ein Teil eines AA'BB'-Teil-Systems, je 2H, arom. CH), 8.05 (m, 4H, arom. CH). — ¹³C-NMR: S. Tab. 1. — MS: m/z (%) = 558 (100) [M⁺].

b) **Ua-5b**, **Ss-5b** und **4b**: Eine Lösung von 1.00 g (2.85 mmol) **1a** und 1.19 g (3.14 mmol) **2c** in 20 ml Toluol wurde innerhalb 1 h zum Rückfluß erhitzt und weitere 2 h bei dieser Temp. gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der gelbe Rückstand (**Ua-5b**:**Ss-5b**:**4b** = 28:10:11) an Kieselgel mit Petrolether (Siedebereich 30–40°C)/Diethylether (5:1) chromatographiert. Man eluierte 17 mg (14%) **2c**, 335 mg (17%) gelbes **Ss-5b**, 613 mg (32%) gelbes **Ua-5b** und 169 mg (9%) blaßgelbes **4b** in der angegebenen Reihenfolge. Die Diene **Ua-5b** und **Ss-5b** waren durch eine andere olefinische Komponente verunreinigt. Die Reinheit wurde auf ca. 90% (NMR-Analyse) geschätzt; Einkristall von **Ua-5b** aus Dichlormethan durch Diffusion von Petrolether (Siedebereich 30–40°C)/*tert*-Butylether (10:1).

Ua-5b: ¹H-NMR: $\delta = 0.9\text{--}2.2$ (m, 46H, CH₂), 1.96 (s, 6H, CH₃), 2.4 (m, 2H, CH₂), 2.62 (br. s, 2H, b-H), 3.19 (m, 2H, c-H), 3.82 (m, 4H, a₁-, a₂-H), 5.83 (dd, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 11$ Hz, 2H, F-H). — ¹³C-NMR: S. Tab. 3.

Ss-5b: ¹H-NMR: $\delta = 1.1\text{--}2.3$ (m, 46H, CH₂), 2.00 (s, 6H, CH₃), 2.5 (m, 2H, CH₂), 2.81 (d, $J = 5$ Hz, 2H, c-H), 3.03 (br. s, 2H, b-H), 3.80 (br. s, 2H, a₁- oder a₂-H), 3.93 (d, $J = 6$ Hz, 2H, a₂- oder

Tab. 7. Positionsparameter und B_{eq} -Werte von **S-7b**; die Nummerierung des zweiten Moleküls erfolgte wie beim ersten Molekül (C41–C78 und O11–O14)

	X	Y	Z	Beq
C2	0.098(1)	0.2267(6)	0.5828(6)	5.8(3)
C1	0.012(1)	0.2417(5)	0.5252(5)	5.0(2)
C6	0.0490(9)	0.3013(5)	0.4798(5)	4.0(2)
C7	-0.0411(9)	0.3201(5)	0.4199(5)	4.3(2)
C8	-0.0031(9)	0.3887(5)	0.3762(5)	4.0(2)
C14	-0.1036(8)	0.4104(5)	0.3205(5)	4.1(2)
C13	-0.0433(8)	0.4582(5)	0.2604(4)	3.8(2)
C15	-0.1329(8)	0.4632(5)	0.1902(4)	3.8(2)
C16	-0.0540(9)	0.5006(5)	0.1272(5)	4.2(2)
C22	-0.1459(9)	0.5177(5)	0.0648(5)	4.6(2)
C21	-0.2156(9)	0.5922(5)	0.0811(5)	4.9(2)
C23	-0.325(1)	0.6015(6)	0.0348(6)	6.8(3)
C24	-0.392(1)	0.6685(7)	0.0507(6)	7.9(3)
C3	0.226(1)	0.2675(6)	0.5941(6)	5.9(3)
C4	0.266(1)	0.3260(6)	0.5479(5)	5.1(3)
C5	0.1782(9)	0.3427(5)	0.4915(5)	4.2(2)
C10	0.2196(9)	0.4047(6)	0.4415(5)	4.5(2)
C9	0.1213(9)	0.4282(5)	0.3876(5)	4.0(2)
C11	0.1651(9)	0.4978(5)	0.3457(5)	4.1(2)
C12	0.0782(9)	0.5000(5)	0.2737(5)	3.9(2)
C18	0.1353(9)	0.5591(5)	0.2224(5)	4.1(2)
C17	0.0360(9)	0.5773(5)	0.1627(5)	4.1(2)
C19	-0.049(1)	0.6427(5)	0.1918(5)	4.9(2)
C20	-0.1688(9)	0.6499(5)	0.1441(5)	5.1(2)
C26	-0.236(1)	0.7189(6)	0.1600(6)	6.6(3)
C25	-0.346(1)	0.7264(6)	0.1131(6)	7.7(3)
O1	-0.1514(7)	0.2798(4)	0.4047(4)	6.1(2)
O2	0.3369(7)	0.4340(4)	0.4441(4)	6.6(2)
O3	-0.0138(8)	0.6900(4)	0.2501(4)	7.3(2)
O4	-0.1726(7)	0.4725(4)	0.0044(4)	6.6(2)
C27	0.178(1)	0.5792(6)	0.4007(5)	5.1(2)
C28	0.314(1)	0.6278(7)	0.4150(6)	7.7(3)
C29	0.378(1)	0.6662(6)	0.3498(7)	7.4(3)
C30	0.444(1)	0.6142(7)	0.2887(7)	7.9(3)
C31	0.384(1)	0.5977(7)	0.2033(6)	6.8(3)
C32	0.2661(9)	0.5329(6)	0.1874(5)	5.1(2)
C33	-0.2088(9)	0.4598(6)	0.3632(5)	5.3(2)
C34	-0.346(1)	0.4169(7)	0.3661(7)	8.1(3)

Tab. 7. (Fortsetzung)

	X	Y	Z	Beq
C35	-0.412(1)	0.3690(6)	0.2929(6)	6.8(3)
C36	-0.429(1)	0.4169(6)	0.2248(6)	7.2(3)
C37	-0.3692(9)	0.3862(6)	0.1497(6)	6.3(3)
C38	-0.2170(9)	0.3831(5)	0.1551(5)	4.8(2)
O11	1.0635(5)	-0.2372(3)	0.0487(3)	7.4(1)
O12	0.6588(5)	-0.0648(3)	0.0341(3)	6.8(1)
O13	1.1182(5)	0.1890(2)	0.3010(2)	6.7(1)
O14	1.1669(5)	-0.0313(3)	0.4896(2)	7.5(1)
C41	0.8932(8)	-0.2719(4)	-0.0877(4)	6.9(2)
C42	0.8056(9)	-0.2843(5)	-0.1509(4)	7.9(2)
C43	0.6997(9)	-0.2394(5)	-0.1554(4)	8.2(2)
C44	0.6854(8)	-0.1787(4)	-0.0942(4)	6.5(2)
C45	0.7750(7)	-0.1643(4)	-0.0321(4)	5.2(2)
C46	0.8815(7)	-0.2097(4)	-0.0279(4)	5.3(2)
C47	0.9763(7)	-0.1928(4)	0.0385(4)	5.4(2)
C48	0.9745(6)	-0.1188(4)	0.0960(3)	4.3(1)
C49	0.8688(7)	-0.0761(4)	0.0917(3)	4.3(1)
C50	0.7608(7)	-0.0981(4)	0.0322(4)	5.0(2)
C51	0.8593(7)	-0.0026(4)	0.1512(3)	4.5(2)
C52	0.9441(6)	-0.0013(4)	0.2233(3)	4.2(1)
C53	1.0480(6)	-0.0452(3)	0.2273(3)	4.6(1)
C54	1.0847(6)	-0.0969(3)	0.1547(3)	4.7(1)
C55	1.1380(6)	-0.0406(3)	0.2978(3)	4.6(1)
C56	1.0725(6)	-0.0032(3)	0.3705(3)	4.9(1)
C57	1.0168(6)	0.0751(3)	0.3549(3)	4.4(1)
C58	0.9110(6)	0.0596(4)	0.2893(3)	4.6(2)
C59	1.1320(6)	0.1394(3)	0.3446(3)	4.7(1)
C60	1.2566(6)	0.1411(3)	0.3917(3)	4.7(1)
C61	1.2727(6)	0.0828(4)	0.4407(3)	4.9(1)
C62	1.1676(6)	0.0117(4)	0.4386(3)	5.2(1)
C63	1.3877(7)	0.0869(4)	0.4871(4)	6.5(2)
C64	1.4895(7)	0.1485(4)	0.4846(4)	7.3(2)
C65	1.4754(7)	0.2061(4)	0.4356(4)	6.9(2)
C66	1.3594(6)	0.2031(4)	0.3903(4)	5.8(2)
C67	0.8814(7)	0.0766(4)	0.1155(4)	5.5(2)
C68	0.776(1)	0.1304(5)	0.1203(6)	13.7(3)
C69	0.6990(9)	0.1558(5)	0.1805(5)	10.8(3)
C70	0.6310(8)	0.1187(6)	0.2386(5)	9.9(3)
C71	0.6669(8)	0.0834(5)	0.3044(5)	10.7(3)
C72	0.7708(7)	0.0341(5)	0.3183(4)	6.5(2)
C73	1.2018(6)	-0.0515(4)	0.1154(4)	6.3(2)
C74	1.3375(9)	-0.0421(6)	0.1448(6)	14.8(3)
C75	1.3965(9)	-0.1150(4)	0.1573(6)	15.2(3)
C76	1.3663(9)	-0.1627(5)	0.2102(5)	13.7(3)
C77	1.3463(8)	-0.1205(5)	0.3009(5)	9.8(2)
C78	1.1916(7)	-0.1199(3)	0.3122(4)	6.0(2)

a₁-H), 5.97 (dd, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 11$ Hz, 2H, F-H). — ¹³C-NMR: S. Tab. 3.

4b: ¹H-NMR: $\delta = 1.1\text{--}2.2$ (m, 48H, CH₂), 1.33 (s, 6H, CH₃), 2.26 (d, $J = 9$ Hz, 2H, b₁-H), 2.61 (m, 2H, b₂-H), 2.79, 2.91 (2m, je 2H, a₁-, a₂-H), 3.01 (AA'BB'-Spin-Teilsystem, c₁-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 20.4$ (q, CH₃), 22.5–29.7 (10t, CH₂), 37.3 (2d, C-a₁-, a₂), 38.2, 38.7 (2t, CH₂), 45.3 (d, C-b₂), 52.2 (d, C-b₁), 53.2 (s, C-c₁), 57.0 (s, C-c₂), 138.3 (s, C-C₂), 139.8 (s, C-C₁), 153.6 (s, C-D₂), 154.7 (s, C-D₁), 197.8 (s, C-Y₁), 199.7 (s, C-Y₂). — MS: m/z (%) = 729 (67) [M⁺], 380 (100), 378 (71), 352 (94), 350 (71).

c) **UUa-8** und **SUs-8**: 455 mg (0.89 mmol) **U-7a** und 239 mg (0.89 mmol) **2c** wurden in 10 ml Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether (Siedebereich 30–40°C)/Diethylether (1:1) lieferte 12 mg (4%) **2c**, 6 mg (0.8%) einer Mischfraktion unbekannter Verbindungen, 214 mg (27%) gelbes **SUs-8** und 395 mg (50%) gelbes **UUa-8** in genannter Reihenfolge; Einkristall von **SUs-8** aus einer Mischung von Ethanol/Aceton/Benzol.

UUa-8: ¹H-NMR: $\delta = 0.9$ (m, 4H, CH₂), 1.1–2.1 (m, 44H, CH₂), 1.93 (s, 6H, CH₃), 2.51, 2.64 (2m, je 2H, b₁-, b₂-H), 2.90, 3.27 (2 AA'BB'-Spintelsysteme, je 2H, c₁-, c₂-H), 3.42, 3.64 (2m, je 2H,

a_1 -, a_2 -H), 7.40, 7.49 (AA'BB'-Spinsystem, je 2H, aromat. CH). — ^{13}C -NMR: S. Tab. 3. — MS: m/z (%) = 887 (5) [M^+], 728 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$], 378 (39), 350 (35), 185 (85).

Tab. 8. Positionsparameter und B_{eq} -Werte von *SUs-8b*

	X	Y	Z	Beq
O1	1.5180(6)	0.2712(6)	0.0274(6)	11.3(4)
O2	1.1165(8)	0.3789(6)	-0.0484(5)	10.2(3)
C1	1.378(1)	0.4363(8)	0.0727(8)	8.4(5)
C2	1.313(1)	0.5281(8)	0.0711(8)	8.5(4)
C3	1.207(1)	0.5601(8)	0.0461(7)	8.6(5)
C4	1.162(1)	0.5009(8)	0.0215(7)	8.0(5)
C5	1.2286(9)	0.4073(7)	0.0255(7)	6.2(4)
C6	1.3357(9)	0.3738(7)	0.0526(7)	6.8(4)
C7	1.4086(9)	0.2794(9)	0.0469(7)	7.9(4)
C8	1.3449(9)	0.1931(7)	0.0672(7)	6.7(4)
C9	1.2248(9)	0.2248(7)	0.0382(7)	6.2(4)
C10	1.187(1)	0.3396(8)	0.0013(7)	7.3(4)
C11	1.1246(8)	0.1707(7)	0.1153(6)	5.6(3)
C12	1.1187(8)	0.1920(6)	0.1943(6)	4.5(3)
C18	1.0091(8)	0.2467(6)	0.2344(6)	4.7(3)
C37	1.0069(9)	0.1910(8)	0.0838(7)	7.3(4)
C38	0.934(1)	0.0990(9)	0.1315(8)	10.9(5)
C39	0.811(1)	0.114(1)	0.182(1)	13.9(7)
C40	0.7924(8)	0.1462(7)	0.2474(7)	13.7(4)
C41	0.887(1)	0.0893(8)	0.3138(8)	9.6(5)
C42	0.9300(8)	0.1740(6)	0.3209(6)	5.7(3)
O3	0.8571(5)	0.4215(4)	0.2506(4)	5.6(2)
O4	1.2755(5)	0.3512(4)	0.3279(4)	6.4(2)
C13	1.2222(7)	0.1710(6)	0.2182(5)	4.4(3)
C14	1.3289(8)	0.1226(6)	0.1689(6)	5.7(3)
C15	1.2346(7)	0.2017(6)	0.2858(5)	4.6(3)
C16	1.1469(7)	0.2950(6)	0.2856(5)	4.3(3)
C17	1.0429(7)	0.3170(6)	0.2607(5)	4.1(3)
C19	0.9575(7)	0.4109(6)	0.2607(5)	4.5(3)
C20	1.0038(7)	0.4885(5)	0.2720(5)	4.1(2)
C21	1.0737(7)	0.4335(6)	0.3450(5)	4.2(2)
C22	1.1729(7)	0.3607(6)	0.3195(5)	4.7(3)
C43	1.4465(8)	0.0894(6)	0.1998(6)	6.5(4)
C44	1.4396(8)	-0.0082(7)	0.2888(6)	7.1(4)
C45	1.4957(8)	-0.0067(7)	0.3569(6)	7.8(4)
C46	1.4510(7)	0.0854(7)	0.3808(6)	7.2(4)
C47	1.3209(7)	0.0967(7)	0.4299(6)	6.9(3)
C48	1.2214(7)	0.1137(6)	0.3829(5)	5.5(3)
O5	0.5595(5)	0.7313(3)	0.4727(3)	8.2(2)
C25	0.8375(5)	0.5292(4)	0.3888(4)	4.4(2)
C26	0.9050(5)	0.5691(4)	0.2915(4)	4.5(2)
C27	0.7238(5)	0.5969(4)	0.4065(4)	5.1(2)
C28	0.6695(5)	0.5682(4)	0.5028(4)	4.4(2)
C31	0.5787(5)	0.6439(4)	0.5292(4)	5.5(2)
C32	0.5082(5)	0.6135(5)	0.6215(4)	5.7(2)
C35	0.4065(6)	0.6899(5)	0.6404(5)	8.2(3)
C55	0.9545(5)	0.6717(4)	0.2596(4)	5.4(2)
C56	0.9099(6)	0.7613(6)	0.1832(5)	9.0(3)
C57	0.7797(6)	0.8064(6)	0.1961(6)	10.4(3)
C58	0.6857(7)	0.7532(6)	0.2009(5)	10.4(4)
C59	0.5945(7)	0.7083(6)	0.2881(5)	9.5(3)
C60	0.6298(6)	0.6034(5)	0.3578(4)	6.4(2)
O6	0.6912(6)	0.3820(5)	0.7181(4)	8.2(2)
C23	0.9917(6)	0.3753(5)	0.4349(5)	4.4(3)
C24	0.8726(6)	0.4409(5)	0.4518(5)	4.2(2)
C29	0.7021(6)	0.4785(5)	0.5652(5)	4.6(2)
C30	0.7930(6)	0.3981(5)	0.5441(5)	4.8(2)
C33	0.5402(7)	0.5239(6)	0.6844(5)	5.4(3)
C34	0.6470(7)	0.4565(6)	0.6611(5)	6.0(3)
C36	0.4793(8)	0.4872(7)	0.7816(5)	8.5(4)
C49	1.0594(7)	0.3312(6)	0.5107(5)	5.3(3)
C50	1.0600(7)	0.2145(6)	0.5730(5)	6.2(3)
C51	0.9486(7)	0.1800(6)	0.6504(5)	6.9(3)
C52	0.8535(8)	0.1427(6)	0.6338(6)	7.7(3)
C53	0.7936(8)	0.2142(6)	0.5559(6)	6.9(3)
C54	0.7236(7)	0.3131(6)	0.5595(6)	6.5(3)
C61	0.301(1)	0.9086(8)	0.0674(8)	17.8(6)
C62	0.3792(9)	0.8609(7)	0.1208(6)	15.5(5)
C63	0.2280(9)	0.8555(8)	0.0652(8)	24.2(6)
O7	0.314(1)	-0.0047(7)	0.0143(6)	25.4(6)

SUs-8: ^1H -NMR: δ = 1.3–2.1 (m, 48H, CH_2), 2.00 (s, 6H, CH_3), 2.51 (d, J = 5 Hz, 2H, c_1 -H), 2.80 (m, 2H, b_2 -H), 2.96 (m, 2H, b_1 -H), 3.37 (AA'BB'-Spin-Teilsystem, 2H, c_2 -H), 3.47 (m, 2H, a_1 - oder a_2 -H), 3.78 (d, J = 6 Hz, 2H, a_2 - oder a_1 -H), 7.48, 7.65 (AA'BB'-Spinsystem, je 2H, aromat. CH). — ^{13}C -NMR: Tab. 3. — MS: m/z (%) = 887 (25) [M^+], 728 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$], 378 (18), 158 (34).

d) *UUUaa-9*, *USUas-9*, *SUUsa-9*, *SSUss-9*: Lösungen von ca. 40 mg (0.079 mmol) *U-7a* und jeweils einer äquivalenten Menge von *Ua-5b*, bzw. *Ss-5b* (jeweils 58 mg) in 0.7 ml Deuteriochloroform wurden in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr 2 h auf 120°C erhitzt. Produktverhältnisse: *UUUaa-9*:*USUas-9* \approx 1:2, *SUUsa-9*:*SSUss-9* \approx 1:1. Der Ansatz mit *U-7a* und *Ua-5b* wurde zur Trockne eingengt. Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol lieferte 25 mg (25%) gelbes *USUas-9*.

USUas-9: ^1H -NMR: δ = 0.92 (m, 4H, CH_2), 1.2–2.1 (m, 68H, CH_2), 1.97 (s, 6H, CH_3), 2.41 (d, J = 5 Hz, 2H, c_2 -H), 2.58 (m, 2H, b_1 - oder b_3 -H), 2.77 (m, 4H, b_2 -H und b_1 - oder b_3 -H), 3.11, 3.36 (2 AA'BB'-Spin-Teilsysteme, je 2H, c_3 -, c_1 -H), 3.44 (m, 2H, a_1 - oder a_2 - oder a_3 -H), 3.70 (m, 4H, a_1 - und/oder a_3 -H), 7.47, 7.63 (AA'BB'-System, je 2H, aromat. CH). — ^{13}C -NMR: S. Tab. 4.

$\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{O}_8$ (1237.7) Ber. C 81.58 H 8.08 Gef. C 80.10 H 8.04

UUUaa-9, *SUUsa-9*, *SSUss-9*: ^1H -NMR: Daten nicht explizit angebar, da die Verbindungen nur in Isomerenmischungen nachgewiesen wurden. — ^{13}C -NMR: S. Tab. 4.

4. ($1\alpha, 8\beta, 9\beta, 13\beta, 14\beta, 21\alpha, 22\alpha, 26\alpha$)-11,24-Dioxohexacyclo[19.5.2.0^{8,27}.0^{9,13}.0^{14,28}.0^{22,26}]octacos-27-en-10,12,23,25-tetraon (*endo,endo-12*): Diese Verbindung wurde bereits von Skattebøl und Solomon^[22] beschrieben, weshalb hier nur noch die fehlenden NMR- und MS-Daten angegeben werden. — ^1H -NMR: δ = 1.07–1.37 (m, 4H, CH_2), 1.37–1.78 (m, 14H, CH_2), 1.83–2.05 (m, 4H, CH_2), 2.17–2.32 (m, 2H, CH_2), 2.41 (m, 2H, 1-, 21-H oder 8-, 14-H), 3.20

Tab. 9. Positionsparameter und B_{eq} -Werte von *endo,endo-12*

	X	Y	Z	Beq
O1	0.2589(2)	0.13717(9)	1.0668(3)	5.77(6)
O2	0.3587(2)	0.1873(1)	1.0436(3)	7.94(8)
O3	0.1672(2)	0.0820(1)	1.0313(3)	7.05(7)
O4	0.4290(1)	0.03895(7)	0.5680(3)	4.81(5)
O6	0.3317(1)	-0.01169(7)	0.5481(3)	5.73(6)
O5	0.5141(1)	0.09736(8)	0.5395(4)	6.63(7)
C1	0.3220(2)	0.1564(1)	0.9900(4)	5.27(9)
C2	0.2228(2)	0.1023(1)	0.9842(4)	4.83(8)
C3	0.2641(2)	0.0962(1)	0.8385(4)	3.42(7)
C4	0.3301(2)	0.1325(1)	0.8429(4)	3.59(7)
C5	0.3389(2)	0.1661(1)	0.7079(4)	3.14(6)
C6	0.3171(2)	0.13896(9)	0.5684(4)	2.69(6)
C7	0.2605(2)	0.10611(9)	0.5662(4)	2.86(6)
C8	0.2100(2)	0.0978(1)	0.7016(4)	3.09(6)
C9	0.3632(2)	0.1447(1)	0.4230(4)	3.19(6)
C10	0.3964(2)	0.0958(1)	0.3867(4)	3.57(7)
C11	0.3333(2)	0.0572(1)	0.3888(4)	3.44(7)
C12	0.2506(2)	0.0774(1)	0.4245(4)	3.15(6)
C13	0.4543(2)	0.0797(1)	0.5008(5)	4.55(8)
C14	0.3596(2)	0.0236(1)	0.5058(4)	3.93(7)
C15	0.2966(2)	0.21397(9)	0.7233(4)	3.61(7)
C16	0.3488(2)	0.2570(1)	0.7559(4)	4.95(9)
C17	0.4245(2)	0.2630(1)	0.6707(4)	5.06(9)
C18	0.4202(2)	0.2715(1)	0.5021(5)	5.26(9)
C19	0.3842(2)	0.2329(1)	0.4089(4)	4.15(7)
C20	0.4231(2)	0.1846(1)	0.4178(4)	3.76(7)
C21	0.1456(2)	0.1356(1)	0.7168(4)	3.70(7)
C22	0.1023(2)	0.1478(1)	0.5742(5)	4.34(8)
C23	0.0328(2)	0.1160(1)	0.5375(5)	5.09(9)
C24	0.0498(2)	0.0636(1)	0.5166(5)	5.19(9)
C25	0.1038(2)	0.0516(1)	0.3849(5)	5.4(1)
C26	0.1893(2)	0.0376(1)	0.4187(5)	4.15(7)

(m, 4H, 9-, 13-, 22-, 26-H), 3.27 (m, 2H, 8-, 14-H oder 1-, 21-H). — ^{13}C -NMR: δ = 25.0–27.9 (5t), 31.5 (d), 33.7 (t), 43.3, 45.7, 48.7 (3d), 140.5 (s, C-27, -28), 171.7, 171.9 (2s, C-10, -12, -23, -25). — MS: m/z (%) = 440 (21) [M^+], 412 (53) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 98 (11).

Einkristallstruktur-Analysen^[23]: Die Messungen erfolgten mit einem Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) mit Graphit-monochromatisierter Cu-K α -Strahlung (λ = 1.5418 Å). Die Zellparameter wurden durch least-squares-Verfeinerung der Streuwinkel von 25 Reflexen mit $\theta > 20^\circ$ berechnet. Die Intensitäten wurden mit der θ -2 θ -Abtastung bestimmt, die Rohintensitäten durch Polarisations-, Lorentz- und empirische Absorptionskorrektur korrigiert. Die Atome von C und O wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren, die H-Atome im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

CAS-Registry-Nummern

1a: 124098-99-3 / **2a**: (Homopolymer): 137896-35-6 / **2c**: 137896-34-5 / **3** (SRU): 137915-43-6 / **4b**: 137915-44-7 / **Ua-5b**: 137896-31-2 / **Ss-5b**: 137941-86-7 / **6**: 130-15-4 / **endo-7a**: 137896-30-1 / **endo-7b**: 137941-84-5 / **exo-7b**: 137941-85-6 / **UUa-8**: 137896-32-3 / **SUs-8**: 137941-87-8 / **USUas-9**: 137896-33-4 / **endo-10**: 129828-66-6 / **endo,endo-12**: 137941-88-9 / (2 α ,9E,11E,19 α)-Tetracyclo[18.4.0.0^{2,10}.0^{11,19}]tetracos-1(24),9,11,20,22-pentaen-21,24-diol: 129731-99-3 / 1,4-Benzochinone: 106-51-4

[1] A. T. Balaban, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1075.

[2] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282.

[3] A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1680.

[4] A. Godt, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 149.

[5] A. Godt, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem.*, im Druck.

[6] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**.

[7] **U-7a** besitzt die *endo*-Konfiguration und wie **U-7b** eine U-förmige Gestalt wie die Molekülstruktur im Kristall zeigt (unveröffentlichte Ergebnisse).

[8] E. L. Eliel, *Stereochemistry of Organic Compounds*, McGraw Hill, New York, **1962**, S. 282.

[9] F. A. L. Anct, M. Z. Haq, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3147; F. R. Jensen, C. H. Bushweller, *ibid.* **1969**, *91*, 5774.

[10] P. W. Rabideau, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 141; K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1002; D. J. Raber,

L. E. Hardee, P. W. Rabideau, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2843.

[11] NMR-Rohrversuch in CDCl_3 bei Raumtemp.; die Reaktion ist nach ca. 5 min beendet. Wegen olefinischer Verunreinigungen der Diene **5b** kann nicht ausgeschlossen werden, daß in geringem Umfang (< 10%) weitere Additionsisomere entstehen.

[12] Die Reinheit der Verbindungen **5b** wird auf ca. 90% (^1H -NMR) geschätzt. Die Verunreinigungen sind olefinischer Natur. Ihre Struktur ist bislang ungeklärt, es kann aber ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um die Konfigurationsisomere **Us-5b** oder **Sa-5b** handelt.

[13] Fünf Methin-Protonen-Signale, von denen vier bezüglich Verschiebung und Form den CH -Signalen des unsubstituierten Cyclo **4a** gleichen; die eine Hälfte der ^{13}C -NMR-Signale ist dekongungsgleich mit denen von Cyclo **4a**, die andere Hälfte ist mit Ausnahme von zwei Signalen ($b_1\text{-C}$ und $c_2\text{-C}$) zu den Signalen von **4a** nur leicht verschoben; ein Singulett im aliphatischen Bereich (δ = 57). Den beiden Cyclen **4a** und **b** werden die gleichen Konfigurationen zugeschrieben, da die NMR-spektroskopischen Daten sehr ähnlich sind und sich zudem auch bei längerem Erhitzen (110°C/24 h) weder **Ss-5b** noch **Ua-5b** in einen Cyclo überführen lassen.

[14] Additionsisomere sind nicht völlig auszuschließen, da die Diene **5b** mit olefinischen Verbindungen, die ebenfalls mit Dienophilen reagieren, verunreinigt sind (Lit.^[12]).

[15] S. Berger, A. Rieke, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3123; D. Bender, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1187.

[16] A. Godt, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.

[17] Diese Einheiten entsprechen nicht den das Molekül aufbauenden Monomereinheiten.

[18] Gehören die D-Atome zu einer 2,3-Dihydronaphthochinon-Einheit, weisen sie die gleiche Abhängigkeit von der Konfiguration auf, liegen aber in anderen Bereichen (s. Tab. 1, 2, 4).

[19] Es gibt bislang keinen Hinweis darauf, daß die bei höherer Temperatur anzunehmende Beweglichkeit von **U-7a** (s. folgendes Kap.) zu einer Addition der Diene von der Seite her führt, die in der U-Gestalt durch die 2,3-Dihydrochinon-Einheit abgeschirmt ist.

[20] Die Strukturen wurden mit Hilfe des INSIGHT-II-Programs (Firma Biosym) auf einer Silicon Graphics work station (IRIS 4070 GT) erzeugt.

[21] R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1849.

[22] L. Skattebøl, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4506.

[23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55950, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[280/91]