

Selektive Ketonpyrolyse: Neue Beispiele

Frank Ott^a, Jörg Breitenbach^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. Mai 1992

Key Words: Cyclophanes / Decarbonylation / Paracyclophanes / Pyrolysis / Ketone pyrolysis, selective

Selective Ketone Pyrolysis: New Examples

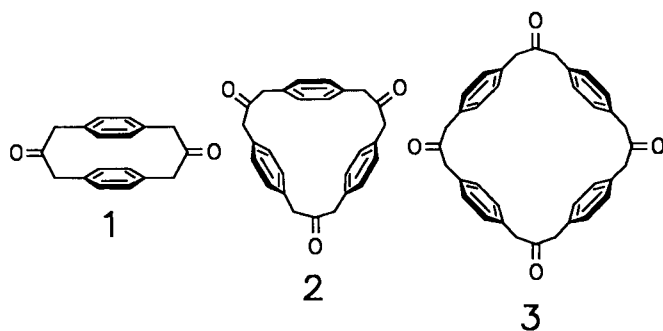
The known ketone **4**, the new paracyclophane ketones **6**, **7**, and **9–12** and the known hydrocarbons **5**, **8**, and **13** are obtained by successive thermal extrusion of carbon monoxide

from the $[3_n]$ paracyclophane(ones)_n **1**, **2**, and **3** ($n = 2, 3, 4$). The X-ray structure analyses of the 20-membered **6** and the 26-membered ring **10** are reported.

Die Synthese unsymmetrischer $[m.n]$ Paracyclophane (m und $n \triangleq$ Anzahl der Brückenglieder) konnte bislang nur über mehrstufige Reaktionen erreicht werden. Durch selektive Ketonpyrolyse^[1] gelang es uns, einen neuen Zugang zu Kohlenwasserstoffgerüsten dieses Typs zu erschließen. Bisherige Erfahrungen^[1,2] ließen es möglich erscheinen, auch in der Paracyclophan-Reihe Kohlenmonoxid-Eliminierungen unter C–C-Bindungsknüpfung zu erzielen. Erste Hinweise hierfür ergaben sich aus Massenspektren, welche ausgehend vom Molekülpeak intensive Massenpeaks zeigten, die Abspaltungen von 28 Masseneinheiten (Kohlenmonoxid) entsprechen.

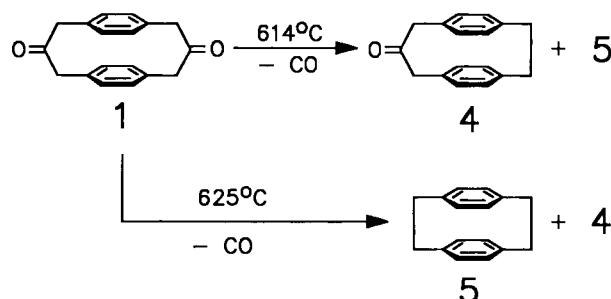
1. Pyrolysen

Aus den bereits bekannten $[3_n]$ Paracyclophanketonen **1**, **2** und **3**^[3] konnte in der Tat sukzessiv Kohlenmonoxid entfernt werden. Durch Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen gelang es, die neuen Paracyclophanketone **6**, **7** und **9–12** und die bekannten Kohlenwasserstoffe **5**, **8** und **13**^[4,5,6] selektiv und in präparativen Mengen zu erhalten.

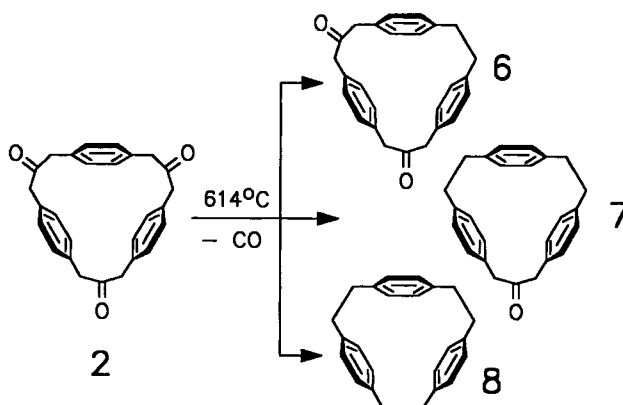


Die Decarbonylierung der Ketone **1–3** wurde mit der früher beschriebenen Pyrolyseapparatur durchgeführt^[1,2]. Für die Phane **1** und **2** konnten die Pyrolysetemperaturen durch GC/MS-Analyse^[7] optimiert werden. Bei der Pyrolyse des Diketons **1** wurden das Monoketon^[8] **4** und der Koh-

lenwasserstoff **5** aus dem sich hinter der Pyrolysezone farblos abscheidenden Pyrolysat isoliert. Nach Optimierung der Pyrolysetemperatur entsteht das Monoketon **4** bei 614 °C in einer maximalen Ausbeute von 32%. Der Kohlenwasserstoff **5** läßt sich bei höherer Pyrolysetemperatur (625 °C) mit 30% Ausbeute isolieren.

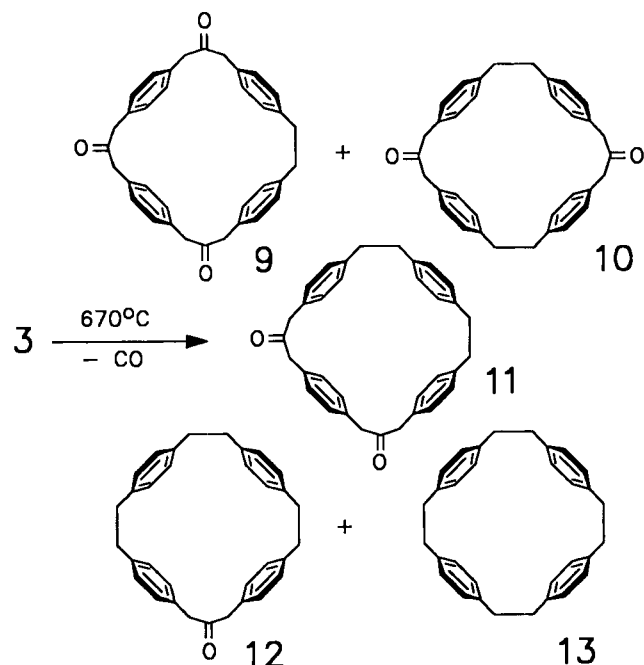


Zu einer Besonderheit kam es beim Keton **1** bei Pyrolysetemperaturen von über 640 °C. Als Hauptreaktion findet dann eine Polymerisation statt: die intermolekulare Reaktion läuft dem intramolekularen Ringschluß den Rang ab. Hinter der Pyrolysezone konnte eine transparente, schlauchförmige Polymerfolie von der Innenwand des Quarzrohres abgelöst werden. Ein Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum dieses



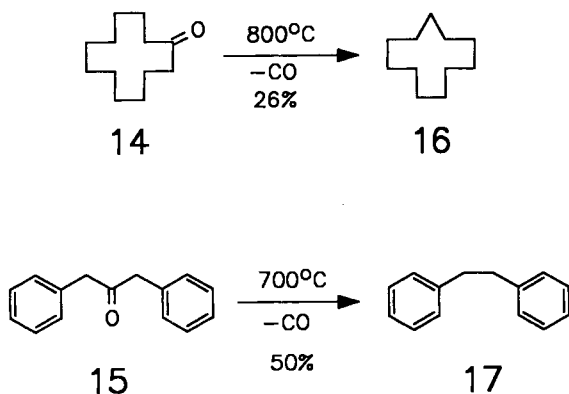
Polymers zeigte zwei Resonanzlinien im aromatischen ($\delta = 140$ und 129) und ein Signal im aliphatischen Bereich ($\delta = 40$)^[9]. Ein Vergleich mit Literaturdaten macht eine Poly(*p*-xylylen)- (Parylen-N[®])-ähnliche Substanz wahrscheinlich^[10]. Bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen spielt die Polymerisation nur eine untergeordnete Rolle.

Die Pyrolyse der Ketone **2** und **3** verlief ohne Bildung nennenswerter Mengen an Polymeren. Für das Triketon **2** erwies sich eine Pyrolysetemperatur von 614°C ebenfalls als Optimum für das gleichzeitige Auftreten der decarbonylierten Verbindungen **6**, **7** und **8**.



Das Tetraketon **3** mußte dagegen bei höherer Temperatur (670°C) pyrolysiert werden. Noch höhere Temperaturen führten zur vermehrten Bildung des Kohlenwasserstoffs **13**, während bei niedrigeren Temperaturen die Pyrolyse unterblieb oder das Triketon **9** verstärkt gebildet wurde. Aus dem Pyrolysat konnten die Verbindungen **9**–**13** isoliert werden. Die entstehenden Konstitutionsisomere **10** und **11** ließen sich bei der Aufarbeitung vollständig trennen.

Um den Anwendungsbereich und die Grenzen der neuen C–C-Knüpfungsmethode abzustecken, wurde die Keton-



pyrolyse^[11] auch auf das mittelliedrige Keton **14** und auf Dibenzylketon (**15**) angewandt. Bei beiden Ketonen kommt es zur Kohlenmonoxid-Abspaltung. Cyclododecanon (**14**) ergibt bei 800°C unter Ringverengung Cycloundecan (**16**) mit 26% Ausbeute.

Bei Dibenzylketon (**15**) führt die Pyrolyse bei 700°C mit 50% Ausbeute zu 1,2-Diphenylethan (**17**), was zeigt, daß auch offenkettige Ketone nach dieser einfachen Methode um ein C-Atom verkürzt werden können.

2. Röntgenkristallstrukturen

Die Kristallstrukturanalyse von **6** zeigt, daß einer der drei Benzolringe um 54° gegenüber einer Achse abgewinkelt ist, die den Cyclus in der Mitte senkrecht durchsticht (Abb. 1). Somit ergibt sich kein symmetrisch geschlossener Hohlraum wie bei [2.2.2]Paracyclophan (**8**), wo diese Achse eine dreizählige Symmetrie besitzt^[12]. Im Kristall kommt es außerdem zu einer 50prozentigen Fehlordnung bezüglich der CH_2 – CH_2 -Brücke.

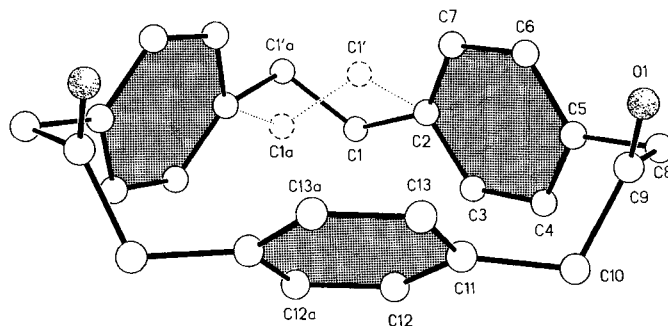


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **6** mit Bezeichnung der Atome

Die Röntgen-Kristallstruktur des Diketons **10** zeigt, daß dieses in Lösung hochsymmetrische Keton im Kristall eine weniger symmetrische Konformation einnimmt, bei der jeweils zwei der vier Aromatenringe annähernd „face-to-face“ gegenüberliegen (Abb. 2). In dieser Konformation wird der durch die vier Benzolringe umgrenzte Raum formal in zwei Hohlräume geteilt, die durch jeweils zwei „face-to-face“ angeordnete Benzolringe begrenzt werden. Die Größe dieser

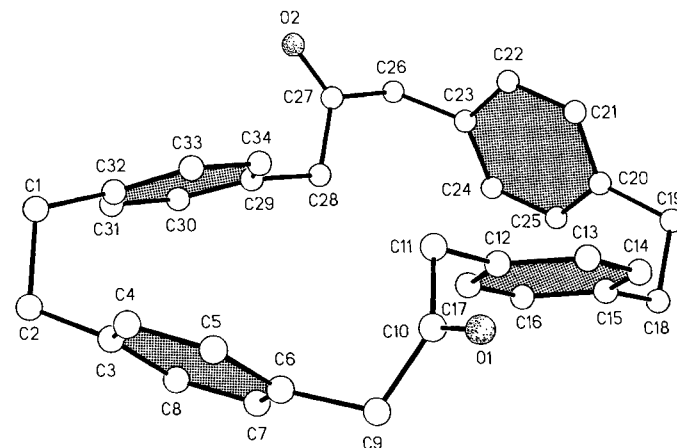


Abb. 2. Perspektivische Ansicht von **10** mit Bezeichnung der Atome

Hohlräume ergibt sich aus den Abständen der gegenüberliegenden quartären Kohlenstoffatome bzw. durch die Abstände zwischen den Benzolringzentren (Tab. 1).

Der Durchmesser des gesamten durch die Zentren der vier Benzolringe aufgespannten Hohlraums beträgt 868 pm von C(3) bis C(8) nach C(20) bis C(25) und 635 pm von C(12) bis C(17) nach C(29) bis C(34).

Tab. 1. Abstände im Diketon 10

| Kohlenstoffatome | Abstand [pm] |
|---------------------------|--------------|
| C(3) - C(32) | 296 |
| C(6) - C(29) | 571 |
| C(3)-C(8) + C(29)-C(34) | 432 |
| C(15) - C(20) | 302 |
| C(12) - C(23) | 603 |
| C(12)-C(17) + C(20)-C(25) | 452 |

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WM-250 (250 MHz). — ¹³C-NMR: Bruker WM-250 (62.9 MHz). — Schmp.: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — MS: MS-30 und MS-50 A.E.I. — Dickschichtchromatographie: PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). — Säulenchromatographie: Kieselgel (40–60 µm) (Merck). — IR: Bruker IFS 113. — GC/MS: Hewlett-Packard 5890, Serie 2.

Pyrolyse von [3.3](1,4)Cyclophan-2,11-dion (1): 100 mg (0.34 mmol) **1** wurden in fünf Ansätzen zu je 20 mg bei ca. 10⁻⁵ Torr in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr (Durchmesser 8 mm, Länge 400 mm) mit Hilfe zweier Ringöfen innerhalb von 10 min langsam verdampft. Das Quarzrohr wurde im Bereich der Pyrolysezone zuvor auf 614°C erhitzt. Die Phane **4** und **5** kondensierten dabei nach Austritt aus der Pyrolysezone als weiße Feststoffe an der Wand des Quarzrohres. Aus diesem Pyrolysat wurden durch präparative Dickschichtchromatographie mit Dichlormethan die Phane **4** (*R_f* = 0.63) und **5** (*R_f* = 0.93) erhalten.

[3.2](1,4)Cyclophan-2-on (4): Ausb. 25.7 mg (32%), Schmp. 94–95°C (Lit.^[8] 96.1–96.6°C). — MS (70 eV), *m/z*: 236.120 [*M*⁺], ber. 236.1201. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.96 (s, 4H, CH₂), 3.68 (s, 4H, CH₂), 6.4–6.7 (AA'BB', 8H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 33.68, 51.50 (CH₂), 130.91 (CH_{arom}), 131.75 (C_{arom}), 133.07 (CH_{arom}), 138.52 (C_{arom}), 206.93 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (C=O).

Pyrolyse von [3.3.3](1,4)Cyclophan-2,11,20-trion (2): 78 mg (0.2 mmol) **2** wurden analog zu **1** bei 614°C pyrolysiert. Aus dem Pyrolysat wurden mittels Dickschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 40:1) die Verbindungen **6** (*R_f* = 0.53), **7** (*R_f* = 0.81) und **8** (*R_f* = 0.98, Ausb. 14%) gewonnen.

[3.3.2](1,4)Cyclophan-2,11-dion (6): Ausb. 11.3 mg (17%), Schmp. 183–184°C. — MS (70 eV), *m/z*: 368.1769 [*M*⁺], ber. 368.1776. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.00 (s, 4H, CH₂), 3.61 (s, 4H, CH₂), 3.65 (s, 4H, CH₂), 6.47 (s, 4H, H_{arom}), 6.88–6.94 (AA'BB', 8H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.32, 48.08, 51.20 (CH₂), 128.74, 129.13, 129.19 (CH_{arom}), 130.27, 132.44, 139.06 (C_{arom}), 206.20 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1725 cm⁻¹ (C=O).

[3.2.2](1,4)Cyclophan-2-on (7): Ausb. 11.8 mg (19%), Schmp. 133–134°C. — MS (70 eV), *m/z*: 340.1823 [*M*⁺], ber. 340.1827. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.85–2.93 (AA'BB', 8H, CH₂), 3.67 (s,

4H, CH₂), 6.66 (s, 4H, H_{arom}), 6.67–6.9 (AA'BB', 8H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.14, 35.11, 50.15 (CH₂), 128.21, 128.40, 128.80 (CH_{arom}), 130.14, 136.88, 138.37 (C_{arom}), 206.43 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (C=O).

Pyrolyse von [3.3.3.3](1,4)Cyclophan-2,11,20,29-tetraon (3): 125 mg (0.24 mmol) **3** wurden in der Pyrolyseapparatur analog den beiden anderen Ketonen bei 670°C pyrolysiert. Aus dem Pyrolysat wurden mittels Säulenchromatographie (Laufmittel Dichlormethan/Essigester 60:1) die Verbindungen **9** (*R_f* = 0.13), **10** (*R_f* = 0.32), **11** (*R_f* = 0.43), **12** (*R_f* = 0.56) und **13** (*R_f* = 0.91, Ausb. 36%) erhalten.

[3.3.3.2](1,4)Cyclophan-2,11,20-trion (9): Ausb. 8.7 mg (7%), Schmp. 177–178°C. — MS (70 eV), *m/z*: 500.2335 [*M*⁺], ber. 500.2351. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.89 (s, 4H, CH₂), 3.57 (s, 8H, CH₂), 3.66 (s, 4H, CH₂), 6.78–6.9 (AA'BB', 8H, H_{arom}), 6.88 (s, 8H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.03, 48.14, 48.73, 49.06 (CH₂), 129.0, 129.54, 129.71, 129.85 (CH_{arom}), 131.30, 132.53, 133.07, 139.62 (C_{arom}), 205.76, 205.89 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (C=O).

[3.3.2.2](1,4)Cyclophan-2,19-dion (10): Ausb. 6.7 mg (6%), Schmp. 212–214°C. — MS (70 eV), *m/z*: 472.2400 [*M*⁺], ber. 472.2402. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.88 (s, 8H, CH₂), 3.52 (s, 8H, CH₂), 6.7–6.82 (AA'BB', 16H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.21, 48.33 (CH₂), 129.03, 129.59 (CH_{arom}), 131.63, 139.51 (C_{arom}), 206.45 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1715 und 1740 cm⁻¹ (C=O).

[3.3.2.2](1,4)Cyclophan-2,11-dion (11): Ausb. 9.5 mg (9%), Schmp. 181–182°C. — MS (70 eV), *m/z*: 472.2409 [*M*⁺], ber. 472.2402. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.78 (AA'BB', 8H, CH₂), 3.59 (s, 4H, CH₂), 3.65 (s, 4H, CH₂), 6.72 (s, 4H, H_{arom}), 6.72–6.79 (AA'BB', 8H, H_{arom}), 6.93 (s, 4H, H_{arom}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.04, 48.57, 48.81 (CH₂), 128.75, 129.09, 129.48, 129.88 (CH_{arom}), 130.98, 133.14, 138.43, 140.14 (C_{arom}), 206.17 (C=O). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm⁻¹ (C=O).

[3.2.2.2](1,4)Cyclophan-2-on (12): Ausb. 25.6 mg (24%), Schmp. 158–160°C. — MS (70 eV), *m/z*: 444.2459 [*M*⁺], ber. 444.2453. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83 (s, 4H, CH₂), 2.86 (s, 8H, CH₂), 3.62

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **6** (mit der Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern). Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|----------|---------|---------|----------|-------|
| O(1) | 82(2) | 621(1) | -2085(3) | 69(1) |
| C(1)[a] | 4094(5) | 2175(3) | 3117(8) | 45(2) |
| C(1')[a] | 3491(5) | 2164(3) | 3705(7) | 41(2) |
| C(2) | 3236(3) | 1656(1) | 2330(4) | 61(1) |
| C(3) | 3833(2) | 1264(2) | 1291(4) | 53(1) |
| C(4) | 3345(2) | 785(1) | 318(3) | 42(1) |
| C(5) | 2213(2) | 675(1) | 362(3) | 32(1) |
| C(6) | 1605(2) | 1056(2) | 1412(3) | 45(1) |
| C(7) | 2102(3) | 1540(2) | 2370(4) | 62(1) |
| C(8) | 1637(2) | 168(1) | -725(3) | 44(1) |
| C(9) | 1080(3) | 583(1) | -1986(3) | 44(1) |
| C(10) | 1818(2) | 957(1) | -3134(3) | 44(1) |
| C(11) | 1776(2) | 1756(1) | -3004(3) | 34(1) |
| C(12) | 2686(2) | 2136(1) | -2503(3) | 41(1) |
| C(13) | 852(2) | 2135(1) | -3461(3) | 39(1) |

[a] s.o.f. = 0.5.

(s, 4H, CH₂), 6.65–6.73 (AA'BB', 8H, H_{arom}), 6.74–6.71 (AA'BB', 8H, H_{arom}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.00, 37.12, 37.25, 48.85 (CH₂), 128.79, 128.85, 129.18, 129.65 (CH_{arom}), 131.41, 138.33, 138.84, 140.00 (C_{arom}), 206.78 (C=O). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm⁻¹ (C=O).

Pyrolyse von Cyclododecanon (14): 200 mg (1.1 mmol) **14** wurden analog zu obigen Cyclophanketonen bei 800 °C pyrolysiert. Aus dem Pyrolysat wurde anschließend durch Destillation i. Vak. **16** erhalten.

Cycloundecan (16): Ausb. 44 mg (26%), Sdp. 104–105 °C/16 Torr. – MS (70 eV), *m/z*: 154 [M⁺]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.27 (CH₂).

Pyrolyse von Dibenzylketon (15): 300 mg (1.4 mmol) **15** wurden analog dem Keton **1** bei 700 °C pyrolysiert (s.o.). Aus dem sich hinter der Pyrolysezone abscheidenden Pyrolysat konnte **17** mittels Sä-

lenchromatographie (Laufmittel Petrolether (40–60 °C)/Dichlormethan 15:1) erhalten werden (*R_f* = 0.85).

1,2-Diphenylethan (17): Ausb. 127 mg (50%), Schmp. 49–50 °C. – MS (70 eV), *m/z*: 182 [M⁺]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.9 (s, 4H, CH₂), 7.1 (s, 10H, CH_{arom}).

Röntgenstrukturanalyse von 6 und 10 (Daten von **10** in geschweiften Klammern)^[13]: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch langsame Kristallisation aus einer methanolischen Lösung von **6** {bzw. durch Dampfdiffusion von Methanol in eine Lösung von **10** in Dichlormethan}. – Kristalldaten: Formel C₂₆H₂₄O₂ {C₃₄H₃₂O₂}, Molmasse 368.5 {472.6} g mol⁻¹, Kristallgröße 0.2 × 0.4 × 0.9 {0.4 × 0.4 × 0.7} mm, Kristallfarbe farblos {farblos}, Kristallsystem orthorhombisch {monoklin}, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) {*P2*₁ (Nr. 4)}, *a* = 12.099(2) {6.923(1)}, *b* = 18.816(5) {11.399(2)}, *c* = 8.703(2) {16.835(3)} Å, {β = 99.91(1)°}, *V* = 1981.3(7) {1308.7(4)} Å³, *Z* = 4 {2}, *d*_{ber} = 1.24 {1.20} g cm⁻³, μ(Mo-Kα) = 0.07 {0.07} mm⁻¹, *F*(000) = 784 {504}, Diffraktometer Enraf Nonius CAD4 {Siemens R3m/V}, Meßmethode: ω-Scans, Scanbreite (1.50° + 0.35 tan θ)° {1.20°}, 2θ_{max} = 50° (*h*: 0 → 14, *k*: 0 → 22, *l*: 0 → 10) {2θ_{max} = 50° (*h*: -8 → 8, *k*: -13 → 13, *l*: 0 → 20)}, Temperatur 193 K {293 K}, Mo-Kα-Strahlung [λ = 0.71073 Å], unabhängige Reflexe 1791 {4630}, beobachtete Reflexe 1201 {2919} [*F* > 3 σ(*F*)], 136 {325} verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit direkten Methoden, Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert (Full Matrix Least Squares), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert, *R* = 0.057 {0.048}, *R_w* = 0.055 {0.047} [*w*⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0005 *F*²], Restelektronendichte 0.25 {0.18} e Å⁻³. Extinktionskorrektur bei **10**; die CH₂CH₂-Brücke in **6** ist fehlgeordnet [s.o.f. = 0.5]. Es wurde das Programmsystem SHELXTL-Plus^[14] benutzt. Atomkoordinaten für die Röntgenstrukturen der Verbindungen **6** und **10** siehe Tab. 1 und 2.

Tab. 3. Atomkoordinaten (· 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **10** (mit der Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern). Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|--------|
| O(1) | -292(6) | 0 | 2478(3) | 128(2) |
| O(2) | 3871(4) | 7845(5) | 3578(2) | 114(2) |
| C(1) | -2384(6) | 5165(5) | 5249(2) | 76(2) |
| C(2) | -4379(5) | 4647(5) | 4850(2) | 72(2) |
| C(3) | -4140(5) | 3775(5) | 4215(2) | 58(1) |
| C(4) | -3494(5) | 2640(5) | 4413(2) | 66(2) |
| C(5) | -3119(5) | 1860(5) | 3828(3) | 69(2) |
| C(6) | -3380(5) | 2190(5) | 3025(2) | 60(2) |
| C(7) | -4072(5) | 3293(5) | 2830(2) | 66(2) |
| C(8) | -4455(5) | 4073(5) | 3408(2) | 62(2) |
| C(9) | -2856(6) | 1368(5) | 2394(3) | 76(2) |
| C(10) | -730(7) | 1005(5) | 2523(2) | 72(2) |
| C(11) | 779(6) | 1965(5) | 2648(2) | 74(2) |
| C(12) | 1059(5) | 2512(5) | 1863(2) | 62(1) |
| C(13) | 2049(5) | 1916(5) | 1339(2) | 69(2) |
| C(14) | 2324(5) | 2420(5) | 620(2) | 67(2) |
| C(15) | 1627(5) | 3518(5) | 397(2) | 61(1) |
| C(16) | 617(5) | 4105(5) | 918(2) | 66(2) |
| C(17) | 326(5) | 3603(5) | 1636(2) | 65(2) |
| C(18) | 2001(7) | 4077(5) | -381(2) | 81(2) |
| C(19) | 3999(6) | 4745(5) | -248(2) | 77(2) |
| C(20) | 4102(5) | 5697(5) | 360(2) | 59(1) |
| C(21) | 5399(5) | 5645(5) | 1088(2) | 66(2) |
| C(22) | 5414(6) | 6492(5) | 1673(3) | 69(2) |
| C(23) | 4118(5) | 7416(5) | 1557(2) | 61(1) |
| C(24) | 2869(5) | 7485(5) | 823(3) | 67(2) |
| C(25) | 2878(5) | 6644(5) | 242(2) | 63(2) |
| C(26) | 4030(6) | 8277(5) | 2227(3) | 80(2) |
| C(27) | 3092(6) | 7767(5) | 2895(3) | 70(2) |
| C(28) | 1136(6) | 7177(6) | 2653(3) | 84(2) |
| C(29) | 296(5) | 6684(5) | 3355(2) | 66(2) |
| C(30) | -963(6) | 7335(5) | 3737(3) | 75(2) |
| C(31) | -1754(6) | 6855(5) | 4369(3) | 73(2) |
| C(32) | -1342(5) | 5732(5) | 4627(2) | 62(2) |
| C(33) | -38(5) | 5091(5) | 4262(2) | 69(2) |
| C(34) | 740(5) | 5569(5) | 3630(3) | 69(2) |

[1] J. Breitenbach, F. Ott, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 360–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 307–310.

[2] J. Breitenbach, F. Ott, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1283–1285.

[3] K. Kurosawa, M. Suenaga, T. Inazu, T. Yoshino, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5335–5338.

[4] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691–5704.

[5] W. Baker, J. F. W. McOmie, J. M. Norman, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114–1118.

[6] F. Vögtle, W. Kißener, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2538–2541; V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 87–143.

[7] GC-MS: Hewlett-Packard 5890, Serie 2.

[8] D. J. Cram, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3515–3521.

[9] Das Festkörper-NMR-Spektrum wurde freundlicherweise von der Bayer AG, Geschäftsbereich Kunststoff Anwendungstechnik, aufgenommen, wofür wir Dr. J. Franke und Dr. L. Schrader sehr danken.

[10] *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1987**, Bd. E20/1, S. 352–355; F. Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, Bd. 15, S. 425–485.

[11] Vgl. hierzu: H. Bock, O. Breuer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 492 bis 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 461–462. G. Schaden, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 805–806; P. Schiess, S. Rutschmann, *Chimia* **1985**, *39*, 213–224; U. E. Wiersum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 317–332; U. E. Wiersum, *ibid.* **1982**, 365–381.

[12] C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1983**, *39*, 1346–1349.

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-

nummer CSD-56449, der Autoren und Angabe des Zeitschriftenzititates angefordert werden.

^[14] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments, Inc. Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[209/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 7568-20-9 / 2: 85892-25-7 / 3: 85892-26-8 / 4: 7595-23-5 / 5: 1633-22-3 / 6: 142841-96-1 / 7: 142841-97-2 / 8: 283-80-7 / 9: 142841-98-3 / 10: 142841-99-4 / 11: 142842-00-0 / 12: 142842-01-1 / 13: 283-81-8 / 14: 830-13-7 / 15: 102-04-5 / 16: 294-41-7 / 17: 103-29-7