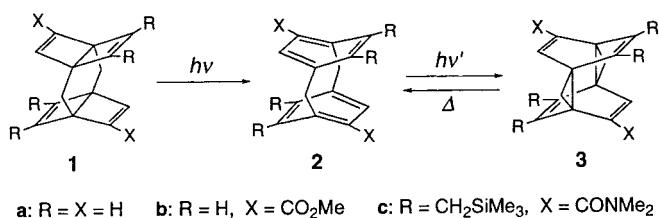


- [6] Verbindungen der 4. Nebengruppe: a) R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2644–2649; b) R. Kempe, S. Brenner, P. Arndt, *Organometallics* **1996**, *15*, 1071–1074; c) M. Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1087–1091; d) H. Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6742–6745; e) A. Spannenberg, P. Arndt, M. Oberthür, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 389–393; f) M. Oberthür, G. Hillebrand, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 789–794; Verbindungen der 5. Nebengruppe: g) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, N. Veldman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2062–2066; h) M. Polamo, M. Leskelä, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 449–454; i) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4345–4349.
- [7] Röntgenstrukturanalysen von **1** und **4**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen F² (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht.), Strukturdarstellung: XP (Siemens), Verbindung **1**: $0.7 \times 0.4 \times 0.3$ mm, farblose Prismen, Raumgruppe P2₁/n, monoklin, $a = 12.195(2)$, $b = 22.055(3)$, $c = 22.071(3)$ Å, $\beta = 97.60(2)^\circ$, $V = 5884(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.104$ g cm⁻³, 16848 gemessene, 8683 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 3876 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.066$, wR^2 (alle Daten) = 0.176, 499 Parameter; Verbindung **4**: $0.3 \times 0.15 \times 0.15$ mm, orange Prismen, Raumgruppe P2₁/c, monoklin, $a = 7.773(11)$, $b = 11.644(2)$, $c = 12.372(2)$ Å, $\beta = 91.360(11)^\circ$, $V = 1119.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.380$ g cm⁻³, 3289 gemessene, 1714 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 1366 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.026$, wR^2 (alle Daten) = 0.066, 175 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no CCDC-179-100685“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Beispiele für dreifach koordiniertes Li: a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; b) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Punk, C. L. Raston, B. W. Skeleton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 133; c) P. G. Willard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9671–9673; d) H. Görts, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 673–676.
- [9] Die negative Ladung der Aminopyridinato-Liganden ist nicht am Amidostickstoffatom lokalisiert.
- [10] Verbindung **5** ist durch Transmetallierung aus YCl_3 und drei Äquivalenten „TMS-ApLi“ (Ether/Pyridin) nicht zugänglich, hierbei entsteht **1**.
- [11] „at-Komplexe“ werden für Lanthanoid-Ionen außerordentlich häufig beobachtet: a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474–492; b) R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**; c) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283–362; d) F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**; e) H. Schumann, J. A. Meerse-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986.
- [12] Einem Gutachter wird für einen entsprechenden Hinweis gedankt.

Ein kinetisch stabilisiertes [1.1]Paracyclophan – Isolierung und Röntgenstrukturanalyse**

Hidetoshi Kawai, Takanori Suzuki, Masakazu Ohkita und Takashi Tsuji*

Im Jahr 1993 berichteten wir über die Herstellung des ersten [1.1]Paracyclophans, des Bis(methoxycarbonyl)derivats **2b**.^[1] Die geringe thermische Stabilität von **2b** und dem später hergestellten **2a**^[2] – beide sind nur in verdünnter Lösung unter -20°C haltbar – hat jedoch die Untersuchung ihrer physikalischen ebenso wie ihrer chemischen Eigenschaften weitgehend unmöglich gemacht. Die Instabilität von [1.1]Paracyclophanen scheint aus der Anfälligkeit der Brückenkopfkohlenstoffatome gegenüber der Addition von zahlreichen Reagentien zu folgen, bei der die dem System innenwohnende sterische Beanspruchung erheblich verringert



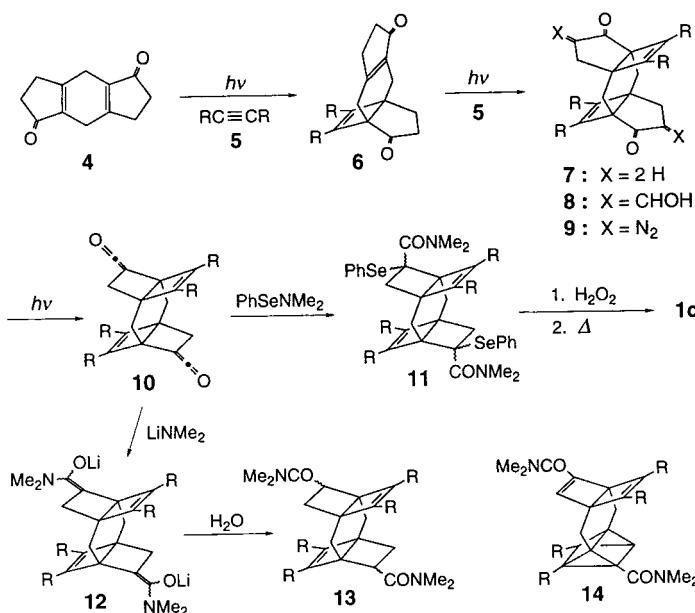
a: $R = X = H$ **b:** $R = H$, $X = CO_2Me$ **c:** $R = CH_2SiMe_3$, $X = CONMe_2$

wird. Daher sollte man erwarten, daß das [1.1]Paracyclophan-Grundgerüst durch die Einführung von Substituenten, die alle vier Brückenkopfpositionen gleichzeitig sterisch abschirmen, kinetisch stabilisiert werden kann. Diese Bedingung zu erfüllen schien im ersten Moment eine ungeheuer große Aufgabe zu sein, doch Studien an Molekülmodellen sprachen dafür, daß **2c** ein derart kinetisch stabilisiertes [1.1]Paracyclophan-System sein könnte, bei dem auch die erforderliche Vorstufe **1** präparativ zugänglich sein sollte. Hier berichten wir über die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung von **2c** und dessen Umwandlung in das transanulare Additionsprodukt **3c**.

Die Herstellung der Vorstufe **1c** ist in Schema 1 beschrieben. Obwohl die Addition von **5**^[3] an **6** erheblich langsamer verlief als die von **5** an **4**^[2], wurde nach längerer Bestrahlung von **6** in einer gesättigten Lösung von **5** in CH_2Cl_2 das *anti*-Bisaddukt **7** erhalten. Die Umwandlung von **7** über **8**^[4] und **9** in **10** verlief ohne besondere Vorkommnisse, und **10** konnte über **12** in das Diamid **13** überführt werden. Die den Amidgruppen in **13** benachbarten Kohlenstoffatome sind jedoch schon sterisch so gehindert, daß alle unsere Versuche, auf diesem Weg zu **11** zu gelangen, z. B. die Reaktion von **12**^[5] mit PhSeBr und von **13** mit $KH/(PhSe)_2$ ^[6] erfolglos waren. Angeregt durch die Reaktion von (Phenylselanyl)aminen mit

[*] Prof. Dr. T. Tsuji, H. Kawai, Prof. Dr. T. Suzuki, Dr. M. Ohkita
Division of Chemistry, Graduate School of Science
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)
Fax: (+81) 11-746-2557
E-mail: tsuji@science.hokudai.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research (Nr.08454192) vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

Schema 1. Herstellung von **1c** ($R = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

ungesättigten Carbonylverbindungen^[7] setzten wir **10** mit PhSeNMe_2 um und erhielten so **11**.^[8] Die Oxidation von **11** zum Selenoxid und die anschließende Eliminierung von PhSeOH verliefen glatt und lieferten **1c**.

Bei der Bestrahlung von **1c** mit einer Quecksilberniederdrucklampe bei -20°C in entgastem *n*-Decan wurden das entsprechende [1.1]Paracyclophan **2c**, das Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 321, 377$ und 464 nm aufweist, das Isomer **3c**, das aus einer transanularen [4+4]-Addition in **2c** resultiert, und ein Produkt, dem versuchsweise die Struktur **14** zugeordnet wurde, erhalten.^[9] Wichtige spektroskopische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die sehr viel höhere kinetische Stabilität von **2c** gegenüber **2a** und **2b**, die nur in verdünnter Lösung und unterhalb von

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **1c**, **2c**, **3c** und **14**.

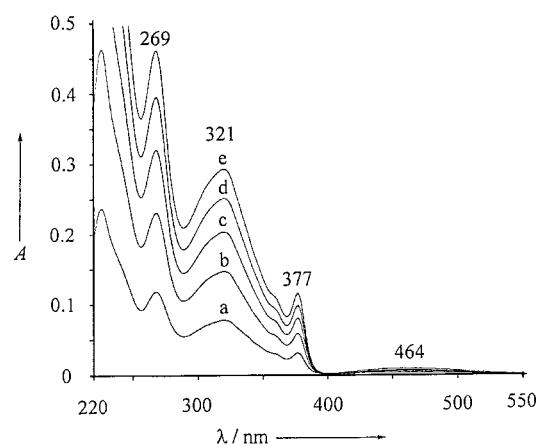
1c: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = -0.002$ (s, 18H), 0.002 (s, 18H), 1.28 (d, $J = 14.7\text{ Hz}$, 2H), 1.40 (dd, $J = 14.2, 1.5\text{ Hz}$, 2H), 1.47 (d, $J = 14.2\text{ Hz}$, 2H), 1.53 (dd, $J = 14.7, 1.5\text{ Hz}$, 2H), 2.22 (d, $J = 14.7\text{ Hz}$, 2H), 2.46 (d, $J = 14.7\text{ Hz}$, 2H), 2.91 (br. s, 6H), 3.07 (br. s, 6H), 6.69 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz , CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = -0.78, -0.71, 16.74, 16.85, 35.19, 37.81, 51.91, 56.57, 143.97, 144.67, 149.20, 150.41, 164.51$; IR (in Substanz): $\tilde{\nu} = 1628, 1578, 1248, 842\text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 255 nm (6900); EI-MS: m/z 666.3924 (ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_4$: 666.3888)

2c: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.14$ (s, 18H), 0.00 (s, 18H), 2.08 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 2H), 2.25 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 2H), 2.41 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 2H), 2.74 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 2H), 3.07 (br. s, 6H), 3.16 (br. s, 6H), 3.61 (d, $J = 12.7\text{ Hz}$, 2H), 3.67 (d, $J = 12.7\text{ Hz}$, 2H), 7.67 (s, 2H)

3c: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 0.00$ (s, 18H), 0.03 (s, 18H), 1.09 (dd, $J = 14.7, 1.5\text{ Hz}$, 2H), 1.43 (dd, $J = 14.7, 1.5\text{ Hz}$, 2H), 1.54 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 1.55 (d, $J = 14.7\text{ Hz}$, 2H), 1.58 (d, $J = 14.7\text{ Hz}$, 2H), 2.12 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 2.91 (s, 12H), 6.07 (s, 2H)

14: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.01$ (s, 9H), 0.02 (s, 9H), 0.03 (s, 9H), 0.04 (s, 9H), 0.75 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 1H), 0.90 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 1H), 0.92 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 1H), 1.07 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 1H), 1.16 (d, $J = 12.7\text{ Hz}$, 1H), 1.20 (d, $J = 12.7\text{ Hz}$, 1H), 1.25–1.30 (m, 3H), 1.48 (d, $J = 14.1\text{ Hz}$, 1H), 2.09 (d, $J = 12.7\text{ Hz}$, 1H), 2.22 (d, $J = 12.7\text{ Hz}$, 1H), 2.87 (s, 3H), 2.97 (br. s, 3H), 3.06 (s, 3H), 3.10 (s, 1H), 3.16 (br. s, 3H), 6.38 (s, 1H)

-20°C stabil sind, zeigte sich deutlich, als eine verdünnte Lösung von **2c** im Dunklen unter Ausschluß von Luft erhitzt wurde: Die Intensitäten der UV/Vis-Banden von **2c** waren nach 2 h bei 50°C unverändert und nach 1.5 h bei 100°C lediglich um 8 % geringer. Wurde **2c** durch Bestrahen seiner Lösung mit Licht der Wellenlänge $>420\text{ nm}$ in **3c** umgewandelt und die entstandene Lösung im Dunklen bei Raumtemperatur stehengelassen, bildete sich langsam die charakteristische, von **2c** herrührende UV/Vis-Absorption aus, was die Fähigkeit von **3c** demonstriert, sich bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen thermisch in **2c** zurückzubilden (Abb. 1).^[10] Da **2c** photochemisch sehr leicht zu **3c** reagiert^[11]

Abb. 1. UV/Vis-Absorptionen einer Lösung von **3c** in *n*-Hexan nach a) 30, b) 60, c) 90, d) 120 und e) 150 min Erhitzen auf 48°C als Indiz für die thermische Rückbildung von **2c**.

und zudem sehr stark und bis zu großen Wellenlängen absorbiert, liefert die Photolyse von **1c** außer bei sehr geringen Umsätzen eher **3c** als das Primärprodukt **2c**: Bestrahlung von **1c** in Benzol mit einer Quecksilberhochdrucklampe durch Pyrexglas ergab nach 80 % Umsatz **2c**, **3c** und das dritte Produkt (**14**) in 5, 66 bzw. 6 % Ausbeute. Aus dem Gemisch war das luftstabile **3c** leicht in Form farbloser Kristalle zu isolieren. Durch mildes Erhitzen einer Lösung der Kristalle in einem entgasten Lösungsmittel wie Benzol oder Hexan konnte **3c** quantitativ in **2c** umgewandelt werden, wodurch auch das ziemlich luftempfindliche **2c** in reiner Form zugänglich wurde. Die Aktivierungsparameter für die Cycloreversion sind $\Delta H^\ddagger = 21.1 \pm 0.8\text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -10.5 \pm 2.6\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, und bei 40.0°C beträgt die Halbwertszeit von **3c** in *n*-Hexan $191 \pm 2\text{ min}$.^[12] Wurde eine Lösung von **3c** in entgastem Benzol 15 h auf 45°C erhitzt und anschließend auf 5°C abgekühlt, schied sich das entstandene **2c** aus der Lösung in Form orangefarbener Kristalle ab.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß **2c** im Kristall C_i -symmetrisch ist und der [1.1]Paracyclopahkern geringfügig von der idealen D_{2h} -Symmetrie abweicht (Abb. 2).^[13] Der transanulare Abstand zwischen den sich gegenüberliegenden Brückenkopfkohlenstoffatomen C2 und C12 ist $2.376(5)\text{ \AA}$, fast 1.0 \AA weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien, und die entsprechenden Abstände zwischen den Nichtbrückenkopfkohlenstoffatomen (C6–C10 und C7–C11) betragen $3.025(5)$ bzw. $2.996(5)\text{ \AA}$. Der Diederwinkel α zwischen der

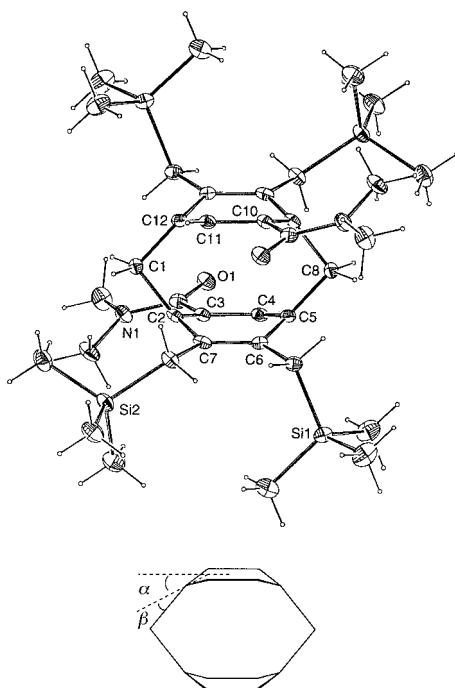


Abb. 2. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-C2 1.560(6), C1-C12 1.551(6), C2-C3 1.421(6), C2-C7 1.422(6), C3-C4 1.400(6), C4-C5 1.386(6), C5-C6 1.443(6), C6-C7 1.396(6), C2-C12 2.376(5), C6-C10 3.025(5), C7-C11 2.996(5); C1-C2-C3 118.0(4), C1-C2-C7 117.9(4), C2-C1-C12 99.6(3), C3-C2-C7 116.5(4), C4-C5-C6 115.4(4), C4-C5-C8 118.2(4), C6-C5-C8 120.9(4).

Ausgleichsebene durch die vier aromatischen Nichtbrückenkopfkohlenstoffatome und der Ebene des angrenzenden Flügels beträgt auf der Seite, welche den Amidrest trägt, 25.6° und auf der anderen Seite 24.3° . Der Winkel β , den das verbrückende Kohlenstoffatom mit der Ebene des ihm benachbarten Flügels bildet, beträgt 26.8° auf der zum Amidrest näheren und 22.9° auf der entfernteren Seite.^[14] Somit ist der gemittelte Gesamtkrümmungswinkel ($\alpha + \beta$) 49.8° , was der höchste für Paracyclophane jemals beobachtete Wert und nur wenig kleiner als der für [5]Paracyclophan berechnete^[15, 16] ist. Wie aus der Untersuchung der Molekülmodelle erwartet worden war, ist jede der nahezu planaren Amidgruppen leicht aus der Coplanarität mit dem angrenzenden aromatischen Ring gedreht, wodurch eine der *N*-Methylgruppen über dem benachbarten Brückenkopfkohlenstoffatom zu liegen kommt. Daß eine ähnliche Konformation auch in Lösung vorliegen dürfte, wird durch die Beobachtung eines positiven NOE-Effekts zwischen den Protonen der Methylenbrücke und der *N*-Methylgruppe gestützt.^[17] Die Trimethylsilylgruppen besetzen bevorzugt den Raum in der Nähe der ihnen benachbarten Brückenkopfkohlenstoffatome, um so die abstoßenden sterischen Wechselwirkungen, untereinander, transanular und mit den Methylenbrücken, zu minimieren. Somit schirmen die Substituenten am aromatischen Gerüst von **2c** die Brückenkopfkohlenstoffatome wirksam gegen angreifende Reagenzien ab, was sicherlich der Grund für die bemerkenswerte Stabilität von **2c** ist.

Eingegangen am 15. September 1997 [Z10928]

Stichwörter: Arene • Cyclophane • Photochemie • Ge spannte Moleküle

- [1] T. Tsuji, M. Ohkita, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5284.
- [2] T. Tsuji, M. Ohkita, T. Konno, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8425.
- [3] A. Guijarro, M. Yus, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 231; H. J. Reich, I. L. Reich, K. E. Yelm, J. E. Holladay, D. Gschneidner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6625.
- [4] M. Regitz in *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1975**, Kap. 17.
- [5] L. M. Baigrie, H. R. Seiklay, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5391; L. M. Baigrie, D. Lenoir, H. R. Seiklay, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2105; R. Häner, T. Laube, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5396.
- [6] H. J. Reich, *Org. React.* **1993**, *44*, 1; A. L. Cossey, L. Lombardo, L. N. Mander, *Tetrahedron* **1980**, *21*, 4383; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2298.
- [7] H. J. Reich, J. M. Renga, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3313.
- [8] Unsere Wissens war die Herstellung α -selenyiierter Carboxamide durch Reaktion von Ketenen mit Selanylaminen bisher unbekannt.
- [9] Wie bei den Photolysen von **1a** und **1b** trat auch bei der Photolyse von **1c** das aus der Aromatisierung von lediglich einem der Dewar-Benzoleinheiten resultierende Produkt nicht auf.
- [10] Nach Berechnungen ist **2a** stabiler als **3a** (auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau um 26.2 kcal mol⁻¹ und auf dem MP2/6-31G*//RHF/6-31G*-Niveau um 20.0 kcal mol⁻¹).^[2]
- [11] Die photochemische Umwandlung von **2** in **3** ist die erste direkte Erzeugung eines *p,p'*-Benzoldimers. Unsere Wissens gehen [2.2]Paracyclophane unter Bestrahlung keine solche transanulare [4+4]-Addition ein. Anscheinend wird die photochemische Reaktivität von **2** durch die geometrischen Bedingungen – die große Nähe und die Fläche-zu-Fläche-Anordnung der beiden gebogenen Benzolringe – bestimmt. Zu Photoadditionen aromatischer Verbindungen siehe: J. J. McCullough, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 811.
- [12] Die Geschwindigkeit dieser Cycloreversion ähnelt der bekannten *p,p'*-Benzoldimere: N. C. Yang, M. Chen, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7310; H. Gan, J. L. King, N. C. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1205.
- [13] Kristalldaten von **2c**-Benzol: $C_{36}H_{62}N_2O_2Si_3 \cdot C_6H_6$, $M = 745.36$, $0.40 \times 0.40 \times 0.10$ mm³, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.564(3)$, $b = 10.156(5)$, $c = 12.299(5)$ Å, $\alpha = 98.86(4)$, $\beta = 108.85(3)$, $\gamma = 98.51(4)^\circ$, $V = 1092(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{ber} = 1.134$ g cm⁻³. Bei $T = 203$ K wurden insgesamt 3640 unabhängige Reflexe ($2\theta_{max} = 52^\circ$) gemessen (ω - 2θ -Scanmodus, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 1.097$ cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (Crystan) gelöst und die Wasserstoffatome auf berechnete Positionen gesetzt. Die Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F ergab einen endgültigen R -Wert von 0.078 ($wR = 0.112$) für 3022 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 260 Parameter. Die Restelektronendichte betrug 0.37 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100696“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Die Krümmungswinkel α und β haben eine gewisse Unschärfe, da die aromatischen Nichtbrückenkopfkohlenstoffatome von der Ausgleichsebene 0.004–0.011 Å entfernt sind und die Ebene der Methylenbrücke nicht exakt orthogonal zu derjenigen ist, die aus dem Brückenkopf- und den benachbarten aromatischen Kohlenstoffatomen gebildet wird.
- [15] S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10542; M. von Arnim, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 43, zit. Lit.
- [16] Die bislang hergestellten [5]Paracyclophane sind für eine Isolierung nicht ausreichend stabil: D. S. van Es, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2553, zit. Lit.
- [17] Ein schwacher NOE-Effekt wurde auch zwischen den *N*-Methyl- und den aromatischen Protonen beobachtet. Daher scheinen die Amidgruppen relativ zu den aromatischen Ringen in Lösung mehr oder weniger frei hin- und herzukippen.