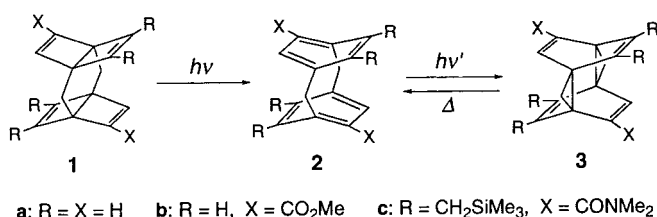


- [6] Verbindungen der 4. Nebengruppe: a) R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2644–2649; b) R. Kempe, S. Brenner, P. Arndt, *Organometallics* **1996**, 15, 1071–1074; c) M. Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1087–1091; d) H. Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *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 $\alpha$ -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 Kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht.), Strukturdarstellung: XP (Siemens), Verbindung **1**:  $0.7 \times 0.4 \times 0.3$  mm, farblose Prismen, Raumgruppe P<sub>2</sub>/n, monoklin,  $a = 12.195(2)$ ,  $b = 22.055(3)$ ,  $c = 22.071(3)$  Å,  $\beta = 97.60(2)^\circ$ ,  $V = 5884(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.104$  g cm<sup>-3</sup>, 16848 gemessene, 8683 symmetrieunabhängige 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 P<sub>2</sub>/c, monoklin,  $a = 7.773(11)$ ,  $b = 11.644(2)$ ,  $c = 12.372(2)$  Å,  $\beta = 91.360(11)^\circ$ ,  $V = 1119.5(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.380$  g cm<sup>-3</sup>, 3289 gemessene, 1714 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1366 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.026$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.066, 175 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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 CB2 1EZ (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. Görls, 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 Amidstickstoffatom lokalisiert.
- [10] Verbindung **5** ist durch Transmetallierung aus YCl<sub>3</sub> 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**.<sup>[1]</sup> Die geringe thermische Stabilität von **2b** und dem später hergestellten **2a**<sup>[2]</sup> – beide sind nur in verdünnter Lösung unter  $-20^\circ\text{C}$  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 Brückenkopf-kohlenstoffatome gegenüber der Addition von zahlreichen Reagentien zu folgen, bei der die dem System innewohnende sterische Beanspruchung erheblich verringert

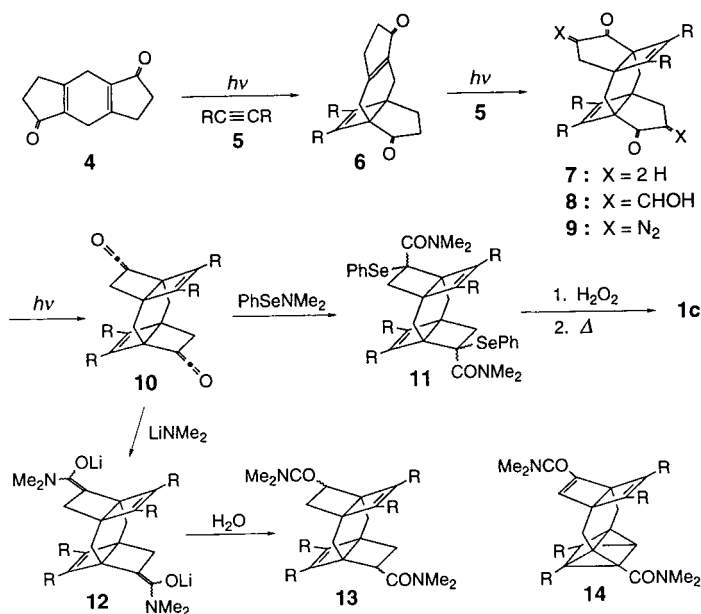


wird. Daher sollte man erwarten, daß das [1.1]Paracyclophan-Grundgerüst durch die Einführung von Substituenten, die alle vier Brückenkopfpositionen gleichzeitig sterisch abschirmen, kinetisch stabilisiert werden kann. Diese Bedingung zu erfüllen schien im ersten Moment eine ungeheuer große Aufgabe zu 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 transannulare Additionsprodukt **3c**.

Die Herstellung der Vorstufe **1c** ist in Schema 1 beschrieben. Obwohl die Addition von **5**<sup>[3]</sup> an **6** erheblich langsamer verlief als die von **5** an **4**<sup>[2]</sup>, wurde nach längerer Bestrahlung von **6** in einer gesättigten Lösung von **5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das anti-Bisaddukt **7** erhalten. Die Umwandlung von **7** über **8**<sup>[4]</sup> 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**<sup>[5]</sup> mit PhSeBr und von **13** mit KH/(PhSe)<sub>2</sub>,<sup>[6]</sup> 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<sup>[7]</sup> setzten wir **10** mit  $\text{PhSeNMe}_2$  um und erhielten so **11**.<sup>[8]</sup> Die Oxidation von **11** zum Selenoxid und die anschließende Eliminierung von  $\text{PhSeOH}$  verliefen glatt und lieferten **1c**.

Bei der Bestrahlung von **1c** mit einer Quecksilberniederdrucklampe bei  $-20^\circ\text{C}$  in entgastem *n*-Decan wurden das entsprechende [1.1]Paracyclophan **2c**, das Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}} = 321, 377$  und  $464\text{ nm}$  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.<sup>[9]</sup> 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

$-20^\circ\text{C}$  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  $50^\circ\text{C}$  unverändert und nach 1.5 h bei  $100^\circ\text{C}$  lediglich um 8 % geringer. Wurde **2c** durch Bestrahlen 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).<sup>[10]</sup> Da **2c** photochemisch sehr leicht zu **3c** reagiert<sup>[11]</sup>

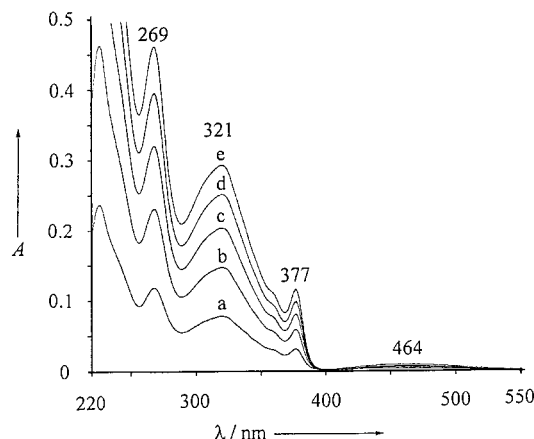


Abb. 1. UV/Vis-Absorptionen einer Lösung von **3c** in *n*-Hexan nach a) 30, b) 60, c) 90, d) 120 und e) 150 min Erhitzen auf  $48^\circ\text{C}$  als Indiz für die thermische Rückbildung von **2c**.

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 entgastem 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  $40.0^\circ\text{C}$  beträgt die Halbwertszeit von **3c** in *n*-Hexan  $191 \pm 2\text{ min}$ .<sup>[12]</sup> Wurde eine Lösung von **3c** in entgastem Benzol 15 h auf  $45^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend auf  $5^\circ\text{C}$  abgekühlt, schied sich das entstandene **2c** aus der Lösung in Form orange-roter Kristalle ab.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß **2c** im Kristall  $C_i$ -symmetrisch ist und der [1.1]Paracyclophankern geringfügig von der idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie abweicht (Abb. 2).<sup>[13]</sup> Der transanulare Abstand zwischen den sich gegenüberliegenden Brückenkopfkohlenstoffatomen C2 und C12 ist  $2.376(5)\text{ Å}$ , fast  $1.0\text{ Å}$  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.  $2.996(5)\text{ Å}$ . Der Diederwinkel  $\alpha$  zwischen der

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

<b>1c</b> : $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 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, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 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 ( <i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 255 nm (6900); EI-MS: $m/z$ 666.3924 (ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$ : 666.3888)
<b>2c</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = -0.14$ (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)
<b>3c</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 0.00$ (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)
<b>14</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -0.01$ (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)

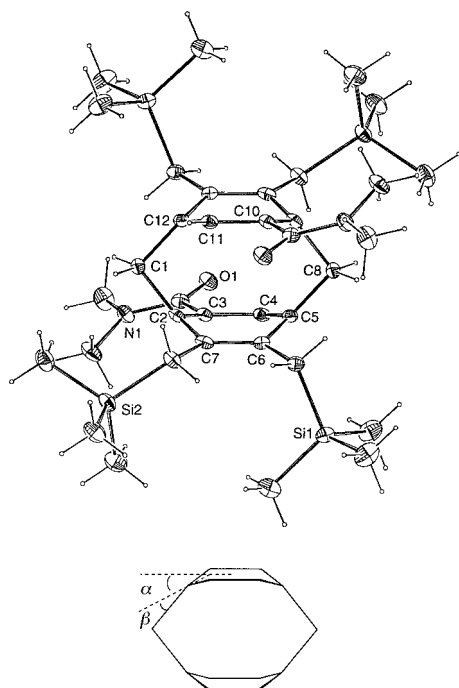


Abb. 2. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.560(6), C1–C12 1.551(6), C2–C3 1.421(6), C2–C7 1.422(6), C3–C4 1.400(6), C4–C5 1.386(6), C5–C6 1.443(6), C6–C7 1.396(6), C2–C12 2.376(5), C6–C10 3.025(5), C7–C11 2.996(5); C1–C2–C3 118.0(4), C1–C2–C7 117.9(4), C2–C1–C12 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,  $25.6^\circ$  und auf der anderen Seite  $24.3^\circ$ . Der Winkel  $\beta$ , den das verbrückende Kohlenstoffatom mit der Ebene des ihm benachbarten Flügels bildet, beträgt  $26.8^\circ$  auf der zum Amidrest näheren und  $22.9^\circ$  auf der entfernteren Seite.<sup>[14]</sup> Somit ist der gemittelte Gesamtkrümmungswinkel ( $\alpha + \beta$ )  $49.8^\circ$ , was der höchste für Paracyclophane jemals beobachtete Wert und nur wenig kleiner als der für [5]Paracyclophan berechnete<sup>[15, 16]</sup> 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.<sup>[17]</sup> 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 Reagentien ab, was sicherlich der Grund für die bemerkenswerte Stabilität von **2c** ist.

Eingegangen am 15. September 1997 [Z10928]

**Stichwörter:** Arene • Cyclophane • Photochemie • Gespannte 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] Unseres Wissens war die Herstellung  $\alpha$ -selenylierter 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  $26.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  und auf dem MP2/6-31G\*\*/RHF/6-31G\*-Niveau um  $20.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[2]</sup>
- [11] Die photochemische Umwandlung von **2** in **3** ist die erste direkte Erzeugung eines *p,p'*-Benzoldimers. Unseres 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 bekannter *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:  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $M = 745.36$ ,  $0.40 \times 0.40 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.564(3)$ ,  $b = 10.156(5)$ ,  $c = 12.299(5) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 98.86(4)$ ,  $\beta = 108.85(3)$ ,  $\gamma = 98.51(4)^\circ$ ,  $V = 1092(1) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.134 \text{ g cm}^{-3}$ . Bei  $T = 203 \text{ K}$  wurden insgesamt 3640 unabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ ) gemessen ( $\omega$ - $2\theta$ -Scanmodus,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ). Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\mu = 1.097 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (Crystan) gelöst und die Wasserstoffatome auf berechnete Positionen gesetzt. Die Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-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  $0.37 \text{ e Å}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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 CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Die Krümmungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  haben eine gewisse Unschärfe, da die aromatischen Nichtbrückenkopfkohlenstoffatome von der Ausgleichsebene  $0.004\text{--}0.011 \text{ Å}$  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.