

Cyclophane, XIII¹⁾**Über das chemische Verhalten von [2.2.2](1,2,4)Cyclophan***Abo El-Fetouh El-Sayed Murad und Henning Hopf**

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg²⁾

Eingegangen am 26. Oktober 1979

[2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**) wird auf mehreren Wegen aus [2.2]Paracyclophan-4,13-dicarbonsäure-dimethylester (**5**) hergestellt und in folgenden Reaktionen untersucht: Pyrolyse in *p*-Diisopropylbenzol und Maleinsäure-dimethylester (Bildung von **13** bzw. **16**), Isomerisierung in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid/Chlorwasserstoff zum unsymmetrischen [2.2.2](1,2,4)(1,2,5)Cyclophan (**17**), Bromierung zu **20**, katalytische Hydrierung zum Di- bzw. Monoolefin **22** und **23**, Diels-Alder-Addition mit *N*-Phenyltriazolindion, Tetracyanethylen, Dicyanacetylen und Maleinsäureanhydrid, wobei 1:1- (**29**) und 1:2-Addukte (**30**) isoliert werden. Der Zusammenhang von Überbrückungsgrad und chemischer Reaktivität mehrfach verbrückter Phane wird diskutiert.

Cyclophanes, XIII¹⁾**On the Chemical Behaviour of [2.2.2](1,2,4)Cyclophane**

[2.2.2](1,2,4)Cyclophane (**10**) has been prepared by several routes from dimethyl [2.2]paracyclophane-4,13-dicarboxylate (**5**) and subjected to the following reactions: pyrolysis in *p*-diisopropylbenzene and dimethyl maleate (formation of **13** and **16**, respectively), isomerization in the presence of aluminiumtrichloride/hydrogenchloride to the unsymmetrical [2.2.2](1,2,4)(1,2,5)cyclophane (**17**), bromination to afford **20**, catalytic hydrogenation to the di- and monoolefin **22** and **23**, respectively, Diels-Alder-addition with *N*-phenyltriazolindione, tetracyanoethylene, dicyanoacetylene, and maleic anhydride which provides 1:1- (**29**) and 1:2-adducts (**30**). The relation between chemical reactivity and degree of bridging in multiply-bridged cyclophanes is discussed.

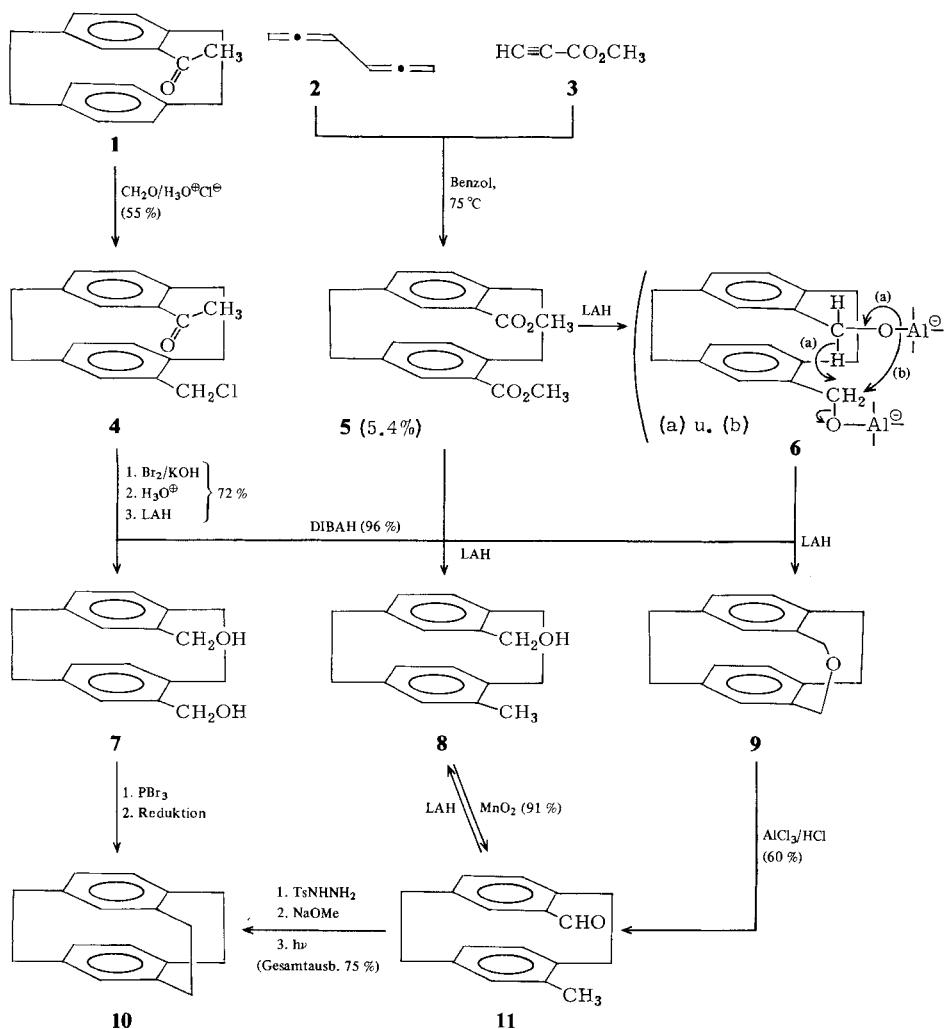
Nachdem mit der Darstellung von [2.2.2.2.2.2](1,2,3,4,5,6)Cyclophan die Serie der symmetrischen [2_n]Cyclophane komplett ist³⁾, geht es jetzt darum, das chemische Verhalten dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe auf möglichst breiter Basis zu untersuchen⁴⁾. Mehrfach verklammerte Phane dieser Art eröffnen in einer für die Kohlenwasserstoff-Chemie bisher einmaligen Weise die Möglichkeit, eine Grundgeometrie, die des [2.2]Paracyclophans⁵⁾, durch schrittweisen Einbau von Ethanobrücken abzuwandeln und die chemischen und spektroskopischen Folgen einer derartigen Homologisierung zu studieren. Wegen seiner ungewöhnlichen stereochemischen (u. a. bootförmig deformierte Benzolringe) und elektronischen Eigenschaften (starke π-π-Wechselwirkungen zwischen den beiden Aromatenhälften) sind [2.2]Paracyclophan und seine Abkömmlinge seit nunmehr dreißig Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen^{6a-d)}. Es stellt sich die Frage, welche dieser Merkmale an den mehrfach verbrückten Systemen verstärkt oder abgeschwächt auftreten oder ob u. U. hochgradige Verklammerung zu neuem, an den niedrigeren Homologen noch nicht erkennbarem, chemischem Verhalten führt.

Mit der vorliegenden Arbeit, die sich mit einigen Reaktionen von [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**) beschäftigt, wird damit begonnen, umfassend über die Reaktivität der in unserer Arbeitsgruppe in den letzten Jahren hergestellten mehrfach verbrückten Phane zu berichten^{1,7a-c}. Die Reaktionen werden in zwei Gruppen eingeteilt: solche, die an und mit den Ethanobrücken erfolgen, und solche, bei denen die Reaktion am Benzolring beginnt. Zunächst seien verschiedene, z. T. neuartige Wege zu **10** vorgestellt (Schema 1).

Darstellung von [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**)

Der Kohlenwasserstoff **10** wurde erstmals von *Cram* und *Truesdale* aus dem Keton **1** durch die in Schema 1 angegebene Synthesefolge hergestellt⁶. Voraussetzung für die

Schema 1. Darstellung von [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**)



Konstruktion der dritten Ethanobrücke ist die dirigierende Wirkung der Acetylgruppe von **1**, die den neu eintretenden Substituenten ausschließlich in die *pseudo*-geminalen Position lenkt⁹⁾. Der eigentliche Brückenschlag erfolgt durch Wurtz-Kupplung des aus **7** hergestellten Dibromids mit *n*-Butyllithium. Die direkte Synthese *pseudo*-geminaler [2.2]Paracyclophandiester **5** gelingt andererseits durch Cycloaddition von Propiolsäureestern, z. B. **3**, an 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**)^{10a,b)}. Zwar entstehen bei dieser Reaktion auch noch die zu **5** isomeren *pseudo-meta*, *-para*- und *-ortho*-Derivate, die jedoch nicht nur leicht abgetrennt, sondern auch zur Darstellung der drei möglichen vierfach verklammerten Phane genutzt werden können^{7,11)}. Obwohl **5** nur Nebenprodukt dieser Cycloaddition ist, lassen sich auf diesem direkten Weg pro Ansatz ca. 2.5 g davon herstellen (Exp. Teil). Die Reduktion von **5** zum Diol **7** gelingt am besten mit Diisobutylaluminiumhydrid in absolutem Benzol. Mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran werden Produktgemische wechselnder Zusammensetzung erhalten: So hat sich beispielsweise nach 2 h unter Rückfluß bevorzugt **7** gebildet (58%)⁷⁾, neben Spuren des Alkohols **8** und des Ethers **9**⁸⁾, die jedoch zu Hauptprodukten werden (36 bzw. 27%), wenn die Reaktionszeit auf 20 h verlängert wird.

Bei der Bildung von **8** und **9** spielen vermutlich transanulare Reaktionen eine Rolle, wie für *pseudo*-geminal substituierte [2.2]Paracyclophane mehrfach beschrieben^{4,6d)}. So könnte das primär gebildete Bisaluminat **6**, das nach kurzer Reaktionszeit und Hydrolyse das Diol **7** liefert, unter drastischeren Bedingungen entweder durch transanulare Hydridverschiebung (Weg a) in den Aldehyd **11** übergehen – der dann mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid zu **8** weiterreduziert wird – oder durch transanularen Angriff des Sauerstoffatoms in den Ether **9** (Weg b).

Obwohl zunächst unerwünscht, sind **8** und **9** für die Darstellung von **10** nicht verloren, da sie zu diesem Cyclophan deoxygeniert werden können: Der Alkohol **8** liefert bei der Oxidation mit Mangandioxid in Chloroform den Aldehyd **11**, aus dem über das *in situ* erzeugte Natriumsalz des Tosylhydrazons durch Bestrahlung mit einer 500-W-Tageslichtlampe in einer Eintopfreaktion **10** zu 75% erhalten wird¹²⁾. Der Ether **9** isomerisiert mit Aluminiumtrichlorid/Chlorwasserstoff in Methylenchlorid bei 0°C zu **11**. Diese Disproportionierungsreaktion, die schon früher von *Cram* und Mitarbeitern an **9** durch Bortrifluorid-etherat ausgelöst wurde, verläuft gleichfalls nach einem transanularen Mechanismus (vgl. Lit.^{6d)}).

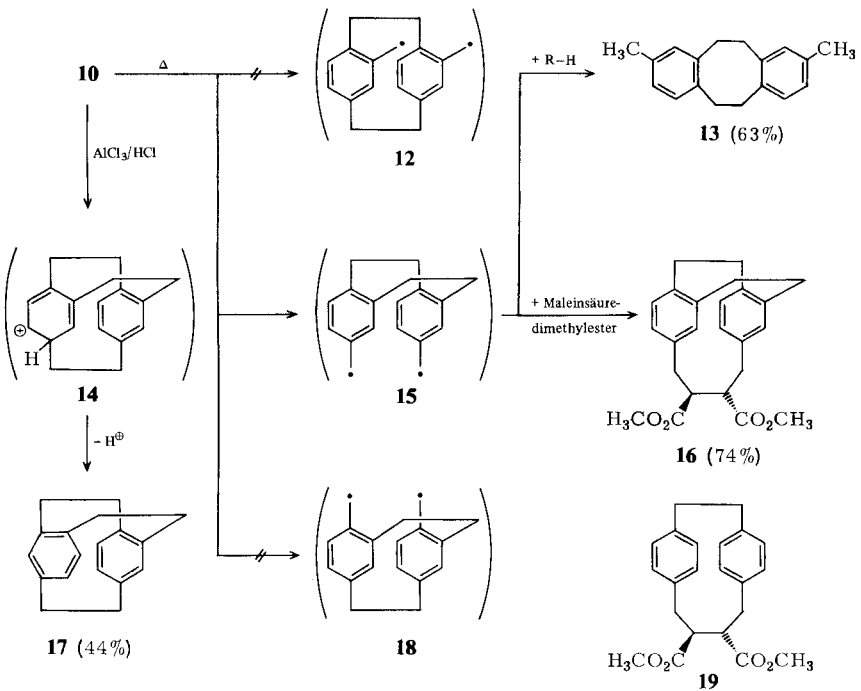
Im Hauptsyntheseweg **5** → **10** läßt sich die Wurtz-Reaktion, statt wie ursprünglich mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (Ausbeute 68%)^{6d,8)}, bequemer und mit leicht verbesserter Ausbeute (75%) durch Enthalogenerung mit Zink in Dimethylsulfid bei 55°C durchführen. Diese Art der C–C-Verknüpfung hat sich bereits bei anderen Phan-Synthesen bewährt^{7c,13)} und ist u. U. auch für andere Benzylsysteme geeignet.

Reaktionen von **10** an den Ethanobrücken

Zu den einfachsten denkbaren Reaktionen von **10** zählt die Thermolyse, bei der von Interesse ist, welche der drei Brücken im Primärschnitt gespalten wird und ob die Homolyse leichter oder schwerer als im Falle des [2.2]Paracyclophans erfolgt. Der Stammkohlenwasserstoff liefert beim Erhitzen in *p*-Diisopropylbenzol *p,p'*-Dimethylbibenzyl (21%, 24 h, 250°C), vermutlich über ein doppelt benzylisches Diradikal¹⁴⁾. Das drei-

fach verbrückte System verhält sich ähnlich, ist jedoch deutlich reaktionsträger: erst bei 270°C setzt Bindungsspaltung ein, die nach 40 h in *p*-Diisopropylbenzol zu 63% 2,9-Dimethyltetrahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten (**13**) geführt hat¹⁵. Der Konstitutionsbeweis für **13** beruht auf den spektroskopischen Daten sowie dem Spektrenvergleich mit Tetrahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten (s. Exp. Teil). Offensichtlich ist das Diradikal **15** Vorstufe von **13**; daß es leichter gebildet wird als die Alternativen **12** und **18**, hat vermutlich spannungsbedingte Ursachen: sowohl **12** als auch **18** besäßen noch die Spannungsenergie eines Cyclophans: **12** diejenige von [2.2]Paracyclophan (ca. 31 kcal/mol¹⁶), **18** die von [2.2]Metacyclophan (11.9 kcal/mol¹⁷). Die Stabilisierung durch Benzylresonanz dürfte für alle Fälle vergleichbar sein.

Schema 2. Reaktionen der Ethanobrücken von **10**



Einen zweiten Hinweis auf die Bildung von **15** liefert ein Abfangexperiment mit Maleinsäure-dimethylester (250°C, 40 h), das zu dem ringerweiterten Cyclophan **16** führt.

Bei dieser Reaktion können maximal sechs Isomere entstehen, je nachdem welche Brücke sich geöffnet hat und welche Orientierung die Estergruppen des Addukts zueinander einnehmen. Für die angegebene Konstitution **16** spricht vor allen Dingen der Vergleich der Eu(fod)₃-verschobenen Kernresonanzspektren mit denjenigen des zweifach überbrückten Phans **19**, das nach Angaben der Literatur hergestellt wurde und dessen *trans*-Konfiguration der Methoxycarbonylgruppen bewiesen ist¹⁴. Das ¹H-Kernresonanzspektrum von **19** ist im Brückenbereich kompliziert, es vereinfacht sich jedoch bei Zugabe des Verschiebungsreagenz, weil die Wasserstoffatome der C₄-Brücke

eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren, während die Ethanobrücke nahezu unverändert als nunmehr klar erkennbares AA'BB'-Multipllett bei $\delta = 3.1$ absorbiert (ohne $\text{Eu}(\text{fod})_3$: ca. 3.0). Addukt **16** verhält sich ähnlich: die Protonen der längeren Brücke werden tieffeldverschoben, die beiden Ethanobrücken hingegen durch das Shiftreagenz kaum beeinflusst: Multiplletts zwischen 3.0 und 3.5; ohne $\text{Eu}(\text{fod})_3$: 2.7 bis 3.2. Hätte sich der Ester in eine der beiden anderen Brücken eingeschoben, so wäre in beiden Fällen nur mit *einer* durch das Verschiebungsreagenz unbeeinflussten C_2 -Brücke zu rechnen gewesen.

Damit ist bewiesen, daß die an C-4 verankerte Brücke die schwächste Stelle im [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**) ist. Die im Vergleich zu [2.2]Paracyclophan größere thermische Belastbarkeit von **10** wird dadurch verursacht, daß zur Homolyse nicht nur eine C-C-Bindung gestreckt und schließlich gebrochen werden muß, sondern das gesamte Kohlenstoffgerüst eine Ausdehnung entlang der Brücken erfahren muß. Diese „Atmung“ ist im Fall von **10** schwieriger als bei seinem niedriger verbrückten Homologen und – wie nachgewiesen¹⁾ – bei noch stärker verklammerten Phanen weiter erschwert. Anders ausgedrückt: zwar wird durch den zusätzlichen Einbau von Ethanobrücken die Energie des Grundzustandes des jeweiligen Cyclophan angehoben¹⁸⁾, jedoch wächst die Energie des Übergangszustandes der Homolyse stärker an, so daß eine mit steigendem Verbrückungsgrad wachsende Thermostabilität resultiert.

Wird bei den obigen Experimenten eine Ethanobrücke in der Mitte gebrochen, so löst sie sich bei der Behandlung mit Aluminiumtrichlorid/Chlorwasserstoff als Ganzes aus einem Brückenkopf und wandert in eine Nachbarposition: **10** isomerisiert in Gegenwart dieser Lewis-Säure, vermutlich über den δ -Komplex **14**, bei -10° bis 0°C in absol. Methylenchlorid zu [2.2.2](1,2,4)(1,2,5)Cyclophan (**17**), einem unsymmetrischen Phan, das unabhängig von *Nakazaki* und Mitarbeitern¹⁹⁾ durch Pyrolyse eines entsprechenden Trissulfons in 5proz. Ausbeute hergestellt wurde. Molekülmodelle zeigen, daß auch **17** noch über erhebliche Spannungsenergie verfügt, so daß nicht auszuschließen ist, daß dieser Kohlenwasserstoff mit Lewis-Säuren noch weiter isomerisiert werden kann.

Reaktionen an den Benzolringen von **10**

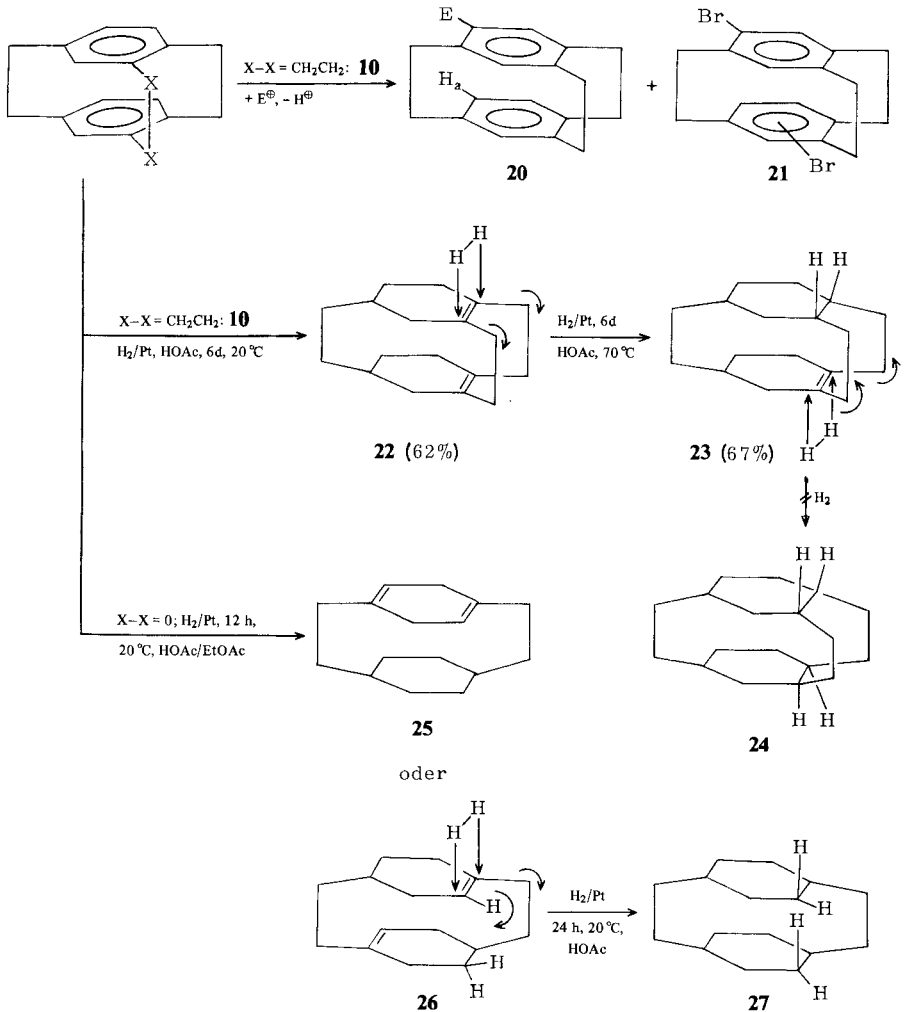
Für die Benzolringe von **10** sind einerseits klassische elektrophile Substitutionsreaktionen zu erwarten, andererseits aber auch den aromatischen Charakter aufhebende Additionsreaktionen²⁰⁾. Regeneratives Verhalten²¹⁾ von **10** beobachteten *Cram* und *Truesdale*⁸⁾ bei der Friedel-Crafts-Acylierung mit Acetylchlorid/Aluminiumtrichlorid, die zu dem Keton **20** führt ($\text{E} = \text{COCH}_3$, 72%).

Bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C wird nahezu ausschließlich das Monobromid **20** ($\text{E} = \text{Br}$, 80%) gebildet, neben Spuren eines Dibromids **21** ($< 1\%$).

Für **20** und damit den bevorzugten Angriff des Elektrophils auf die weniger verbrückte Seite von **10** spricht vornehmlich das ^1H -Kernresonanzspektrum, in dem das dem Bromsubstituenten gegenüberliegende Proton H_a , wie bei anderen Brom[2.2]cyclophanen²²⁾, gegenüber den anderen aromatischen Wasserstoffatomen (m , $\delta = 6.7 - 6.2$, 4H) nicht nur abgesetzt ist (6.85, 1H), sondern auch eine deutliche Feinstruktur (ps-t) aufweist, aus der sich die Kopplungskonstante mit dem *ortho*- bzw. *meta*-ständigen Wasserstoffatom entnehmen läßt ($J_o = 7.0$, $J_m = 3.5$ Hz). Die Brückenprotonen (12H) werden als unstrukturiertes Multipllett zwischen 3.7 und 2.3 registriert. Die übrigen spektroskopischen Daten (Versuchsteil) stützen den Strukturvorschlag **20**. Im Dibro-

mid **21** sind die beiden Bromsubstituenten möglicherweise *pseudo-ortho*-ständig angeordnet: Von 4-Brom[2.2]paracyclophan ist bekannt, daß der Ersts substituent das zweite Bromatom bevorzugt in die *pseudo-ortho*-Position dirigiert⁹⁾.

Schema 3. Elektrophile Substitution und katalytische Hydrierung von **10**



Mehrtägiges Hydrieren von **10** in Eisessig über Platin bei Raumtemperatur führt zu einem wachsartigen Kohlenwasserstoff, der laut Massenspektrum und Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{26}$ besitzt ($m/e = 242$, Anlagerung von vier Molekülen H_2 an **10**). Daß es sich hierbei um das Octahydro[2.2](1,2,4)cyclophan **22** handelt, wird durch das im Olefinbereich signalfreie Kernresonanzspektrum belegt. Wiederholung der Reaktion unter drastischeren Bedingungen (6 Tage, $70^\circ C$) liefert das

Monoolefin **23** ($m/e = 244$, kein $^1\text{H-NMR}$ -Signal unter $\delta = 2.35$). Zu dessen Weiterhydrierung zum Perhydroderivat **24** kommt es unter diesen Bedingungen allerdings nicht²³). Daß schon die Umwandlung von **22** in **23** deutlich langsamer abläuft als die von **10** in **22**, liegt wahrscheinlich daran, daß durch den **22** notwendigerweise von „außen“ angreifenden Wasserstoff die Kohlenstoffatome der benachbarten Ethano-
brücken stärker aufeinandergedrückt werden und somit die Spannung im Polycyclus steigt (vgl. gebogene Pfeile in **22**). In **23** stehen der Umwandlung von sp^2 - in sp^3 -
hybridisierte Kohlenstoffatome dann noch stärkere Spannungseffekte entgegen. Für die Plausibilität dieser Überlegungen spricht das Verhalten von [2.2]Paracyclophan: Schon nach einem halben Tag bei Raumtemperatur in Eisessig/Essigester (1 : 2) hat sich dieses Phan in ein Dien umgewandelt, das entweder die Konstitution **25** oder **26** besitzt. Totalhydrierung hiervon liefert Perhydro[2.2]paracyclophan (**27**), das auch direkt aus [2.2]Paracyclophan bei 24stündiger Reduktionsdauer in Eisessig erhalten wird²⁴). Bei der Reduktion von **26** muß im Gegensatz zu der von **22** bzw. **23** lediglich ein Wasserstoffatom ins Molekülinnere verlegt werden, das dazu offenbar genügend Platz bietet.

Für die höheren Homologen von **10** folgt aus diesen Experimenten, daß ihre Bereitschaft zur Hydrierung mit steigendem Verbrückungsgrad fallen sollte.

Das Studium der Diels-Alder-Reaktionen mit **10** erschien reizvoll, da einfache aromatische Verbindungen bekanntlich nicht dazu neigen, sich in [2 + 4]Cycloadditionen als Dien-Komponenten zu beteiligen (und eben deshalb in diesen Reaktionen gerne als Lösungsmittel verwendet werden²⁰). Tatsächlich reagiert bereits [2.2]Paracyclophan mit Dicyanacetylen je nach Reaktionsbedingungen zu einem 1 : 1- (120 °C, 32%) und einem 1 : 2-Addukt (170 °C, 72%)²⁵, wird jedoch von Acetylendicarbonsäure-dimethylester nicht mehr angegriffen⁸). Da jedoch letzteres Dienophil, wie *Cram* und *Truesdale* in einer ersten Cycloaddition mit **10** fanden⁸), an dieses dreifach verklammerte Phan addiert werden kann (s. u., Tab. 1), war wünschenswert, das Additionsverhalten weiterer Dienophile möglichst unterschiedlicher Reaktivität zu untersuchen.

Die Tabelle 1 faßt die bislang mit [2.2.2](1,2,4)Cyclophan durchgeführten [2 + 4]Cycloadditionen zusammen. Diels-Alder-Addition zum Monoaddukt tritt außer im Falle von Maleinsäure-dimethylester in guten Ausbeuten und z. T. unter sehr milden Versuchsbedingungen ein. Alle Experimente wurden in Benzol ausgeführt, das von keinem Dienophil angegriffen wurde.

Mit den reaktiveren Dienophilen kommt es auch zur Bildung von 2 : 1-Produkten²⁶).

Obwohl die Literatur nur wenige quantitative Angaben über [2 + 4]Cycloadditionen von Aromaten mit Doppel- und Dreifachbindungsdienophilen enthält, kann man durch Extrapolation aus den vorliegenden Daten für Anthracen bzw. 9,10-Dimethylantracen schließen^{27a-c}), daß die obigen Dienophile sich gegenüber diesen Modellaromaten in ihrer Reaktivität um etwa neun Zehnerpotenzen unterscheiden ($k_{\text{TCNE}}/k_{\text{Dimethylmaleinsäureester}} = 4 \times 10^9$).

Der Ort des Angriffs von **28** auf **10** geht eindeutig aus dem $^1\text{H-Kernresonanzspektrum}$ von **29** bzw. **30** hervor. In allen Fällen zeigen die Spektren Signale für zwei bzw. vier Brückenkopfprotonen (vgl. Tab. 2 im Exp. Teil), d. h. die Addition ist ausschließlich an C-5 und C-8 bzw. C-12 und C-15 von **10** erfolgt. Andere Additionsrichtungen, z. B. unter Beteiligung von C-4 und C-7, werden nicht beobachtet. Wahrscheinlich liegt hier ein ähnlicher Spannungseffekt wie bei der Hydrierung vor (s. o.): durch Umhybridisierung der quartären Kohlenstoffatome von sp^2 zu sp^3 im Verlaufe der Addition

würde es zu einer Stauchung der Ethanobrücken kommen müssen, die vermutlich von einem starken Anstieg der Spannungsenergie begleitet wäre und deshalb vermieden wird. Voraussetzung für eine erfolgreiche Diels-Alder-Addition an [2_n]Cyclophane ist demnach das Vorliegen von mindestens einem Paar *para*-ständiger Wasserstoffatome – eine Vermutung, die mittlerweile an Phänen, denen diese Eigenschaft fehlt, bestätigt werden konnte²⁸⁾.

Tab. 1. Diels-Alder-Additionen mit **10**

28	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	–X–X–	% 29	% 30
<i>N</i> -Phenyltriazolindion	20	3		79 ^{a)}	–
<i>N</i> -Phenyltriazolindion	20	24		–	65
Tetracyanethylen	20	20	–C(CN) ₂ C(CN) ₂ –	59 ^{b, c)}	–
Dicyanacetylen	20	336 (14d)		78	–
Dicyanacetylen	80	24		–	32
Maleinsäureanhydrid	100	10		53	– ^{d)}
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	170	1		61	– ^{e)}
Maleinsäure-dimethylester	100	10	–	–	–

^{a)} Dieses 1:1-Addukt geht schon beim Umkristallisieren Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Bildung von **10** und des Diaddukts **30** ein. – ^{b)} Hinweise auf die Bildung des 1:1-Addukts aus TCNE und **10** enthält bereits Lit.⁸⁾, ohne daß seinerzeit dessen Isolierung gelang. – ^{c)} Außerdem entsteht in 26proz. Ausbeute der TCNE-Komplex von **10** (s. Versuchsteil). – ^{d)} Keine Weiteraddition bei 120°C, 18 h. – ^{e)} Resultate aus Lit.⁸⁾; keine Weiteraddition bei verlängerter Reaktionsdauer.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Sauer (Univ. Regensburg) für nützliche Literaturhinweise und Frau cand. chem. Ulrike Jordan (Univ. Würzburg) für die Darstellung größerer Mengen von **10**. A. M. dankt der Ägyptischen Regierung für ein Promotionsstipendium, der Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der van't-Hoff-Fonds waren durch Sachmittel, die BASF Aktiengesellschaft und die Schering AG durch Chemikalienspenden behilflich.

Experimenteller Teil

NMR (CDCl₃ int. TMS, falls nicht anders vermerkt): Varian EM-360, -T-60, Bruker HFX-90; IR (KBr): Beckman Acculab 4; UV (Ethanol): Cary-17, Beckman DB-GT; MS: Varian MAT SM 1-BM; Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, unkorrr.; Chromatographie: DC: DC-Mikroarten SiF (Riedel-de Haën), SC: neutrales Kiesegel, Typ 60, Korngröße < 0.063 mm (Merck).

[2.2]Paracyclophan-4,13-dicarbonensäure-dimethylester (5): Zu einer aus insges. 271 g (2.28 mol) Propargylbromid nach Lit.¹⁰⁾ hergestellten Lösung von 1,2,4,5-Hexatetraen (2, ca. 25 g, 0.32 mol) in Toluol wurden 27.5 g (0.33 mol) Propiolsäure-methylester (3) gegeben und nach 10 h bei 80 °C das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Aus dem dunkelroten, öligen Rückstand wurden säulenchromatographisch (Methylenchlorid/Essigester = 94 : 6) 2.81 g (5.4%) 5 isoliert, neben 11.7 g eines Gemischs der *pseudo-ortho*-, *-meta*- und *-para*-Isomeren von 5.

Reduktion von 5 mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH): Eine Lösung von 4.8 g (14.8 mmol) 5 in 220 ml absol. Benzol wurde unter Rühren bei Raumtemp. zu einer Lösung von 44 ml DIBAH in 100 ml Benzol getropft. Nach 1 h Rückflußkochen wurde hydrolysiert, mit 2 N HCl angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit Hydrogencarbonatlösung extrahiert, gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels lieferte 3.18 g (80%) 4,13-Bis(hydroxymethyl)[2.2]paracyclophan (7), identifiziert durch NMR- und IR-Spektrum^{7,8)}.

Reduktion von 5 mit Lithiumaluminiumhydrid: Eine Suspension von 0.342 g (9.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml absol. Tetrahydrofuran wurde 20 h unter Rückfluß gekocht, wobei das Lösungsmittel 1.01 g (3.12 mmol) 5 aus einer Extraktionshülse löste. Nach Hydrolyse bei -10 °C wurde mit 2 N HCl angesäuert, der Niederschlag in Methylenchlorid aufgenommen und nach Waschen mit Wasser über Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende farblose Rückstand wurde chromatographisch (Chloroform/Essigester = 4 : 1) in zwei Fraktionen zerlegt: 0.21 g (27%) 2-Oxa[3.2.2](1,2,5)cyclophan (9), farbl. Nadeln (Benzol/Petrolether), Schmp. 198–200 °C (Lit. 199–200 °C), und 0.28 g (36%) 4-Hydroxymethyl-13-methyl[2.2]paracyclophan (8), farbl. Prismen (Chloroform/Petrolether), Schmp. 159–161 °C.

NMR: δ = 6.49 (m, 5H, Ar-H), 6.17 (s, 1H, Ar-H), 4.67 (AB-q, J_{AB} = 7.0 Hz, 2H, -CH₂O-), 3.30 (m, 8H, 2 CH₂CH₂), 2.11 (s, 3H, CH₃), 1.30 (s, 1H, OH). - IR: 3200 (s), 2915 (s), 1618 (vs), 1590 (w), 1485 (w), 870 (s), 760 (w) und 710 cm⁻¹ (m). - UV: λ_{max} = 225 (ϵ = 27900), 275 nm (16200).

C₁₈H₂₀O (252.3) Ber. C 85.67 H 7.98 Gef. C 85.63 H 8.33

Oxidation von 8 mit aktivem Mangandioxid: Eine Lösung von 50 mg (0.20 mmol) 8 in 40 ml absol. Chloroform wurde 66 h bei Raumtemp. mit 0.185 g (2.13 mmol) aktiv. Mangandioxid²⁹⁾ gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Feststoff wurde aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert: 45 mg (91%) 13-Methyl[2.2]paracyclophan-4-carbaldehyd (11), farbl. Nadeln vom Schmp. 153–155 °C.

NMR: δ = 10.20 (s, 1H, CHO), 7.13–6.16 (m, 6H, Ar-H), 2.91–2.10 (m, 8H, 2 CH₂CH₂), 2.10 (s, 3H, CH₃). - IR: 2925 (w), 2850 (w), 2750 (w), 1670 (vs), 1585 (m), 870 (w) und 715 cm⁻¹ (s). - UV: λ_{max} = 212 (ϵ = 38800), 292 nm (4460).

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 85.95 H 7.26

[2.2.2](1,2,4)Cyclophan (10) aus 11: In eine Lösung von 40 mg (0.17 mmol) 11 und 45 mg (0.24 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 50 ml absol. Tetrahydrofuran wurde eine katalytische Menge Chlorwasserstoff eingeleitet und das Gemisch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Rückflußkühler durch einen Kühlfinger ausgetauscht, in die Apparatur N₂

eingeleitet und nach Zugabe von 0.01 g Natriummethylat extern 22 h mit einer Osram Vitalux-500-W-Lampe bestrahlt. Anschließend wurde hydrolysiert, mit 2 N HCl angesäuert, mit Chloroform extrahiert und die organische Phase nach Waschen mit H₂O über Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand wurde durch Chromatographie (Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform = 4:1) und Umkristallisation (Ether/Pentan) gereinigt: 28 mg (75%) **10**, das in den physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Lit.-Angaben^{7,8)} übereinstimmte.

Isomerisierung von 2-Oxa[3.2.2]cyclophan (9) zu 11: Zu einer Suspension von 50 mg (0.38 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml absol. Methylenchlorid wurden bei 0°C 40 mg (0.16 mmol) **9** in 20 ml Methylenchlorid gegeben und trockener Chlorwasserstoff 30 min unter Rühren eingeleitet. Das nach Aufarbeitung zurückbleibende kristalline Reaktionsprodukt wurde chromatographisch (Methylenchlorid/Essigester = 25:1) gereinigt: 24 mg (60%) **11**; spektroskopische Daten s. o.

Darstellung von 10 aus 7: Zu einer Lösung von 3.12 g (11.6 mmol) **7** in 260 ml absol. Methylenchlorid wurden unter Rühren und Kühlung 7.04 g (2.5 ml, 25 mmol) Phosphortribromid getropft. Nach 30 min (Bildung eines farblosen, später rötlichen Niederschlages) ließ man auf Raumtemp. kommen, hydrolysierte und schüttelte mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet; nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 4.2 g (92%) 4,13-Bis(brommethyl)[2.2]paracyclophan zurück. Eine Probe von 3.6 g (9.18 mmol) des Bromids in 250 ml absol. Dimethylsulfoxid wurde in eine 500-ml-Ampulle gegeben, 11 g (0.17 mmol) Zinkstaub zugefügt und die Ampulle nach Entgasen und Abschmelzen unter Vakuum in einer Büchi-Kugelrohr-Apparatur 4 h unter Rotation auf 55°C gehalten. Das überschüssige Zinkpulver wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und gründlich mit Ether extrahiert. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels blieben 1.55 g (73%) [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**) zurück, das für die meisten Reaktionen ohne weitere Reinigung verwendet werden konnte.

Pyrolyse von 10

a) *In p-Diisopropylbenzol:* Eine Lösung von 50 mg (0.214 mmol) **10** in 2 ml *p*-Diisopropylbenzol wurde in einer dickwandigen Ampulle 40 h auf 270°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Hochvak. abdestilliert, der kristalline Rückstand chromatographisch (Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform = 4:1) und durch Sublimation (75°C, 10⁻⁴ Torr) gereinigt: 32 mg (63%) 2,9-Dimethyl-5,6,11,12-tetrahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten (**13**), Schmp. 133°C.

NMR: δ = 6.90 (s, 6H, Ar-H), 3.00 (s, 8H, 2 CH₂CH₂), 2.47 (s, 6H, 2 CH₃). (Zum Spektrenvergleich wurde 5,6,11,12-Tetrahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten aus Dibenzo[*a,e*]cycloocten³⁰⁾ durch katalytische Hydrierung (Pt) hergestellt): δ = 6.90 (s, 8H, Ar-H), 3.00 (s, 8H, 2 CH₂CH₂). – IR: 3010 (w), 2915 (m), 2830 (w), 1460 (m), 1440 (m), 935 (w) und 820 cm⁻¹ (s). – UV: λ_{\max} = 197 (ϵ = 42000), 265 nm (1900). – MS (relat. Intens.): *m/e* = 236 (61%, M⁺), 221 (100%), 206 (34), 193 (12), 165 (5), 130 (18), 118 (28), 81 (18).

b) *In Maleinsäure-dimethylester:* Eine Mischung aus 50 mg (0.214 mmol) **10** und 2.0 g Maleinsäure-dimethylester wurde in einer dickwandigen, unter Hochvakuum abgeschmolzenen Ampulle 40 h auf 250°C erhitzt. Das Pyrolysat wurde zur Entfernung des Abfangreagens bei 60°C/10⁻⁴ Torr destilliert und der Rückstand mit Pentan, dem steigende Mengen Ether zugesetzt wurden (max. 30%), chromatographiert: 60 mg (74%) [4.2.2](1,3,4)Cyclophan-trans-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**16**), farbl. Blättchen (Ethanol), Schmp. 166–167°C.

NMR: δ = 6.40 (m, 6H, Ar-H), 3.76 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.76 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.33–2.33 (m, 14H, Brücken-H). – IR: 3000 (w), 2945 (s), 1740 (vs), 1500 (m), 1450 (m), 1425 (m), 1265 (s), 1238 (s), 1165 (vs), 1050 (m), 818 (m), 805 (m) und 610 cm⁻¹ (m-w). – UV: λ_{\max} = 206 (ϵ =

49000), 273 (370) und 283 nm (300). – MS: $m/e = 378$ (76%, M^+), 346 (34%), 318 (100), 303 (20), 286 (26), 259 (24), 234 (28), 206 (26), 143 (28), 115 (44), 91 (40).

$C_{24}H_{26}O_4$ (378.5) Ber. C 76.16 H 6.93 Gef. C 75.93 H 6.85

Isomerisierung von 10 zu [2.2.2](1,2,4)(1,2,5)cyclophan (17): Eine Lösung von 50 mg (0.214 mmol) **10** in 10 ml absol. Methylenchlorid wurde zu einer Suspension von 50 mg (0.39 mmol) Aluminiumtrichlorid in 20 ml Methylenchlorid gegeben und trockener Chlorwasserstoff während 30 min unter Rühren bei -10°C eingeleitet. Nach Hydrolyse und Chloroformextraktion fiel ein öliges Produkt an, das durch Chromatographie (Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform = 3:2) und Sublimation (100°C , 10^{-4} Torr) gereinigt wurde: 22 mg (44%) **17**, Schmp. 92°C , Lit. $90-91^\circ\text{C}^{19}$.

Bromierung von 10: Eine Lösung von 0.30 g (1.88 mmol) Brom in 15 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 60 mg (0.256 mmol) **10** in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde mit 10proz. Natriumsulfidlösung behandelt, mit Chloroform extrahiert und nach Waschen mit Wasser über Kaliumcarbonat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels lieferte ein kristallines Rohprodukt, das chromatographisch (Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform = 4:3) gereinigt und zur Analyse aus Ethanol umkristallisiert wurde: 64 mg (80%) **7-Brom[2.2.2](1,2,4)cyclophan (20)**, gelbl. Nadeln, Schmp. $124-126^\circ\text{C}$.

NMR: s. Hauptteil. – IR: 2950 (vs), 2850 (s), 1580 (w), 1540 (w), 1470 (s), 1447 (s), 1405 (m), 1240 (m), 1070 (m), 985 (m), 915 (s), 800 (m) und 725 cm^{-1} (s). – UV: $\lambda_{\text{max}} = 200$ ($\epsilon = 59000$), 245 (5400) und 290 nm (570). – MS: $m/e = 314$ (67%, M^+), 312 (67%, M^+), 284 (22), 233 (50), 205 (17), 115 (100), 91 (33).

$C_{18}H_{17}Br$ (312.2) Ber. C 69.02 H 5.47 Br 25.51 Gef. C 68.88 H 5.38 Br 26.10

Bei einem zweiten kristallisierten Produkt (ca. 1 mg, 1%) handelt es sich laut MS um ein Dibromid (Molpeakbereich: $m/e = 390:392:394 = 1:2:1$).

Katalytische Hydrierung von 10

a) **Zu Octahydro[2.2.2](1,2,4)cyclophan (22):** Eine Lösung von 50 mg (0.214 mmol) **10** in Eisessig wurde über Platin bei Raumtemp. bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert, der Katalysator abfiltriert und die organische Phase mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende wachsartige Produkt wurde durch Chromatographie (Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform = 3:2) und Sublimation (50°C , 10^{-4} Torr) gereinigt: 32 mg (62%) **22**.

NMR: $\delta = 2.75-1.15$ (m). – IR: 2920–2850 (vs) und 1470–1430 cm^{-1} (s). – MS: $m/e = 242$ (64%, M^+), 215 (81%), 185 (36), 173 (62), 159 (50), 141 (62), 137 (100), 117 (89), 105 (85), 83 (36), 47 (60).

$C_{18}H_{26}$ (242.4) Ber. C 89.19 H 10.81 Gef. C 89.03 H 10.73

b) **Zu Decahydro[2.2.2](1,2,4)cyclophan (23):** Bei gleichem Ansatz wie unter a) wurden nach 6 d bei 70°C und Chromatographie (Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform = 4:1), Sublimation (50°C , 10^{-4} Torr) und Umkristallisation (EtOH) 35 mg (67%) **23** erhalten, Schmp. $93-94^\circ\text{C}$.

NMR: $\delta = 2.35-1.61$ (m). – IR: 2920–2850 (vs) und 1470–1430 cm^{-1} (s). – MS: $m/e = 244$ (21%, M^+), 216 (100%), 201 (14), 187 (12), 173 (14), 145 (12), 131 (17), 117 (14), 105 (17), 79 (27), 67 (21).

$C_{18}H_{28}$ (244.6) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.57 H 11.41

Diels-Alder-Additionen mit 10: Reaktionsdauer und Temperaturen der verschiedenen Cycloadditionen, die entweder in einem verschlossenen Rundkolben oder in einer Ampulle ausgeführt wurden, enthält Tab. 1, Hauptteil. Die übrigen analytischen Daten der 1:1- (**29**) bzw. 1:2-Addukte (**30**) faßt Tab. 2 zusammen.

Tab. 2. Analytische Daten der Diels-Alder-Addukte von 10

Addukt mit	NMR (CDCl ₃ , int. TMS, δ)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (Acetonitril, λ _{max} , ε)	Lösungsmittel der Umkristal- lisation	Schmp.;	Elementaranalyse
N-Phenyl- triazolindion 1:1-Addukt	7.37 (s, 5H, C ₆ H ₅), 6.80 (m, 3H, Ar-H), 5.40 (ps-d, J = 6 Hz, 1H, H _b), 4.77 (d, J = 6 Hz, 1H, H _c), 4.70 (d, J = 3 Hz, 1H, H _a), 3.30–2.07 (m, 12H, 3 CH ₂ CH ₂)	2960–2860 (w), 1715 (vs), 1510 (m), 1405 (s), 1260 (w), 1140 (m), 1060 (vw), 770 (w), 640 (w)	qualitativ: 220 und 270 nm	Zers. beim Umkrist. in 10 u. Diaddukt 30; Methylen- chlorid/Ether	–	–
1:2-Addukt	7.37 (s, 10H, 2 C ₆ H ₅), 6.03 (ps-d, J = 6 Hz, 2H _b), 5.06 (d, J = 6 Hz, 2H _c), 4.80 (d, J = 3 Hz, 2H _a), 3.20–1.90 (m, 12H, 3 CH ₂ CH ₂)	2900 (vw), 1780 (w), 1715 (vs), 1600 (vw), 1505 (m), 1400 (s), 1252 (w), 1060 (w), 1030 (w), 770 (m), 690 (w)	220 (25000), 255 (6900)	176–177 °C, farbl. Nadeln aus Methylen- chlorid/Ether	C ₃₄ H ₂₈ N ₆ O ₄ (584.6) Ber. C 69.84 H 4.83 N 14.38 Gef. C 69.43 H 5.25 N 14.40	
Tetracyan- ethylen, 1:1-Addukt	6.57 (m, 3H, Ar-H), 5.50 (d, J = 7 Hz, 1H, H _b), 3.77 (m, 2H, H _a u. H _c), 2.83 (m, 12H, 3 CH ₂ CH ₂)	3035 (vw), 3029 (w), 2925 (s), 2865 (w), 1495 (m), 1480 (s), 1450 (m), 1240 (m), 915 (m), 890 (m), 800 (m), 670 (w)	qualitativ in Methylenchlo- rid: 222, 257 u. 264 nm	instabiles Ad- dukt (vgl. Lit. ⁶⁰⁾ , beste Schmpp.: 145–148 °C (Zers.); Methy- lenchlorid/Ether	–	–

Tab. 2 (Fortsetzung)

Addukt mit	NMR (CDCl ₃ , int. TMS, δ)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (Acetonitril, λ _{max} , ε)	Schmp.; Lösungsmittel der Umkristal- lisation	Elementaranalyse
π-Komplex	6.45 (d, J = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.30 (d, J = 8 Hz, 2H, Ar-H), 6.10 (d, J = 1.9 Hz, 2H, Ar-H), 3.03 (m, 12H, 3 CH ₂ CH ₂)	3010 (w), 2930 (vs), 2865 (s), 2250 (s), 1600 (m), 1500 (m), 1460 (s), 1420 (m), 1250 (m), 1052 (w)	qualitativ in Methylchlorid (Lösung verbleicht beim Messen): 515 nm	instabile dunkelrote Kristalle, 135 – 138 °C; (CCl ₄ :CH ₂ Cl ₂ :Essigester = 1:1:1)	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ (362.4) Ber. C 79.54 H 5.01 N 15.46 Gef. C 78.62 H 4.73 N 14.22
Dicyanacetylen, 1:1-Addukt	6.68 (m, 3H, Ar-H), 5.35 (d, J = 6 Hz, H _b), 4.05 (d, J = 6 Hz, H _c), 3.95 (d, J = 3 Hz, H _a), 3.21 – 2.03 (m, 12H, 3 CH ₂ CH ₂)	in CHCl ₃ : 2950 (s), 2920 (vs), 2845 (m), 2220 (vs), 1600 (m), 1490 (w), 1435 (m), 905 (m)	212 (23000), 237 (11500), 284 (13000), 355 (400)	249 – 252 °C, gelbe Nadeln; Chloroform/Ether	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.02 Gef. C 84.60 H 5.93 N 8.74
1:2-Addukt	Subst. in allen Standard-Lösungsmitteln unlöslich	2980 (w), 2910 (w), 2220 (vs), 1600 (m), 1442 (s), 1284 (w), 1246 (w), 1220 (w), 795 (s)	–	> 270 °C (Zers.)	Nicht sublimierbar; MS: m/e = 386 (48%, M ⁺), 371 (18), 358 (23), 344 (13), 308 (74), 282 (100)
Maleinsäureanhydrid	6.73 (m, 3H, Ar-H), 5.12 (ps-d, J = 6 Hz, 1H, H _b), 3.12 – 1.95 (m, 14H, 3 CH ₂ CH ₂ , H _a u. H _c)	2950 – 2840 (w), 1778 (vs), 1228 (s), 1080 (s), 915 (s), 620 (w)	200 (15800), 278 (700)	185 – 186 °C, farbl. Blättchen; Benzol/Ethanol	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.4) Ber. C 79.49 H 6.07 Gef. C 79.28 H 6.00

Literatur

- 1) XII. Mitteil.: *H. Hopf, J. Kleinschroth* und *A. E. Murad*, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- 2) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig.
- 3) *Y. Sekine, M. Brown* und *V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3126 (1979).
- 4) Umfangreichere chemische Untersuchungen liegen bisher – außer für die Stammsubstanz [2.2]Paracyclophan⁶⁾ nur für [2.2.2.2](1,2,4,5) Cyclophan vor: *R. Gray* und *V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2128 (1979).
- 5) *H. Hope, J. Bernstein* und *K. N. Trueblood*, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **28**, 1733 (1972).
- 6) ^{6a)} *D. J. Cram* und *J. M. Cram*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 204 (1971). – ^{6b)} *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Synthesis* **1973**, 85. – ^{6c)} *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Top. Curr. Chem.* (Fortschr. Chem. Forsch.) **48**, 67 (1974). – ^{6d)} *D. J. Cram, R. B. Hornby, E. A. Truesdale, H. J. Reich, M. H. Delton* und *J. M. Cram*, *Tetrahedron* **30**, 1757 (1974).
- 7) ^{7a)} [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (**10**): *S. Trampe, K. Menke* und *H. Hopf*, *Chem. Ber.* **110**, 371 (1977). – ^{7b)} [2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan: *W. Gilb, K. Menke* und *H. Hopf*, *Angew. Chem.* **89**, 177 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 191 (1977). – ^{7c)} [2.2.2.2](1,2,3,4)Cyclophan: *J. Kleinschroth* und *H. Hopf*, *Angew. Chem.* **91**, 336 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 329 (1979).
- 8) *D. J. Cram* und *E. A. Truesdale*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5825 (1973); vgl. *E. A. Truesdale*, Ph. d. thesis, University of California, Los Angeles 1973, und Lit.^{6d)}.
- 9) *H. J. Reich* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3505, 3527 (1969).
- 10) ^{10a)} *F. Th. Lenich* und *H. Hopf*, *Chem. Ber.* **107**, 1891 (1974). – ^{10b)} *J. Böhm, H. Herrmann, K. Menke* und *H. Hopf*, ebenda **111**, 523 (1978).
- 11) Darstellung von [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan aus dem *pseudo-para*-Diäster: *H. Hopf* und *J. Kleinschroth*, unveröffentlicht.
- 12) *R. Gray* und *V. Boekelheide*, *Angew. Chem.* **87**, 138 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 107 (1975).
- 13) *J. Kleinschroth*, geplante Dissertation, Univ. Würzburg 1980.
- 14) *D. J. Cram* und *H. J. Reich*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3517 (1969), und dort zit. Literatur.
- 15) Zum gleichen Resultat gelangen *Cram* und *Truesdale* bei der Pyrolyse von **10** in Thiophenol; da die entsprechenden Arbeiten jedoch nur in einer Kurzmittteilung⁸⁾ bzw. einem Übersichtsartikel^{6d)} summarisch vorgestellt wurden, beschlossen wir, diese Experimente zu wiederholen.
- 16) *C. Shiels, D. C. McNally* und *R. H. Boyd*, *Tetrahedron* **25**, 3653 (1969).
- 17) *R. H. Boyd*, *Tetrahedron* **22**, 119 (1966).
- 18) *H. J. Lindner*, *Tetrahedron* **32**, 753 (1976), und Privatmitteilung.
- 19) *M. Nakazaki, K. Yamamoto* und *Y. Miura*, *J. Org. Chem.* **43**, 1041 (1978).
- 20) *K.-L. Noble, H. Hopf, M. Jones jr.* und *S. Kammula*, *Angew. Chem.* **90**, 629 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 602 (1978), und dort zit. Literatur.
- 21) *D. Lloyd* und *R. D. Marshall*, *Angew. Chem.* **84**, 447 (1972); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **11**, 404 (1972).
- 22) *D. J. Cram* und *H. J. Reich*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3534 (1969).
- 23) Ähnliche Resultate werden in einer unabhängig von unseren Arbeiten durchgeführten Untersuchung beschrieben: *W. G. L. Aalbersberg* und *K. P. C. Vollhardt*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1939.
- 24) *D. J. Cram* und *N. L. Allinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6289 (1955).
- 25) *E. Ciganeck*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3321; vgl. *J. P. N. Brewer, H. Heaney* und *B. A. Marples*, *Tetrahedron* **25**, 243 (1969).
- 26) Die beiden Urazolringe im Bisaddukt **30** (aus **10** und *N*-Phenyltriazolindion) sind laut ¹H-NMR-Spektrum *syn*-ständig angeordnet, wie aus nur *einer* Art von Olefinsignal hervorgeht. Damit ist jedoch nicht entschieden, ob die heterocyclischen Molekülteile zur stärker oder schwächer verbrückten Molekülseite weisen.
- 27) ^{27a)} *J. Sauer, H. Wiest* und *A. Mielert*, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964). – ^{27b)} *J. Sauer* und *B. Schröder*, ebenda **100**, 678 (1967). – ^{27c)} *M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte* und *I. D. R. Stevens*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1975**, 1325.
- 28) *A. Murad, J. Kleinschroth* und *H. Hopf*, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., im Druck.
- 29) *J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hearn, A. B. A. Jansen* und *T. Walker*, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094.
- 30) Für die Überlassung der Probe danken wir Herrn Prof. Dr. *F. Sondheimer*, University College, London.