

Neue helikale Kohlenwasserstoffe, VII¹⁾

Verklammerte Quaterphenyl-Kohlenwasserstoffe

Mechtild Wittek und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 26. November 1981

Die neuen vielgliedrigen Kohlenwasserstoffe **1–4** werden ausgehend von 3-Ethoxycyclohexenon synthetisiert; **5** ist über eine Ullmann-Kupplung zugänglich. DNMR-Studien zeigen, daß mit Ausnahme von **4** konformativ weitgehend starre, helikale Gerüste vorliegen, während die um ein Schwefelatom ringweiteren Cyclen **6a–11a** niedrigere Ringinversionsbarrieren aufweisen.

New Helical Hydrocarbons, VII¹⁾

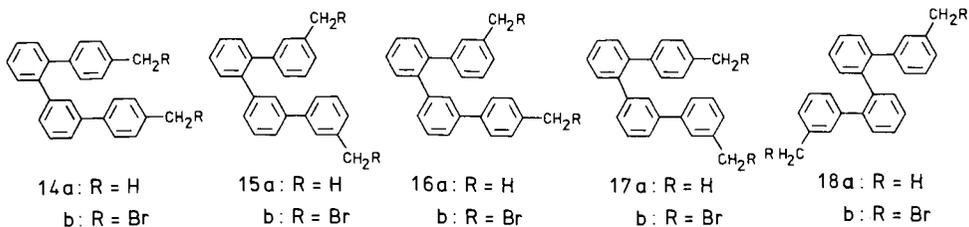
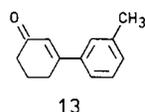
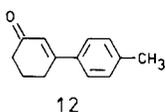
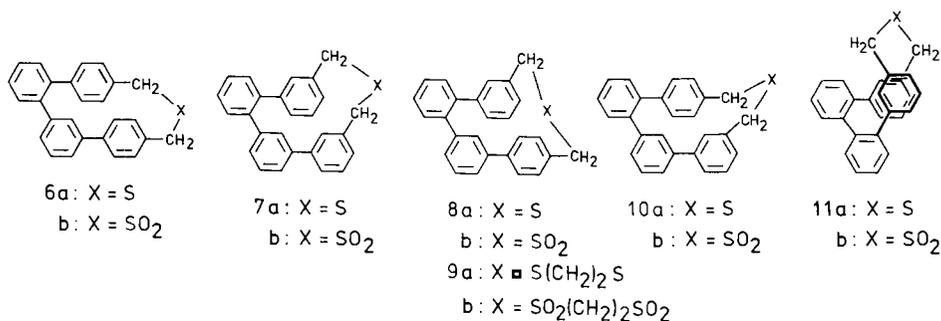
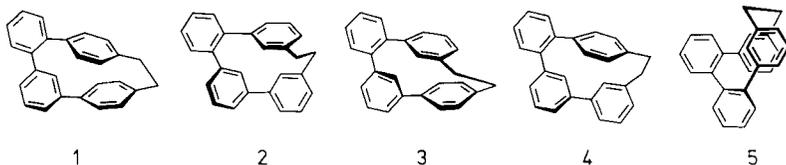
Clamped Quaterphenyl Hydrocarbons

The new many-membered hydrocarbons **1–4** are synthesized starting with 3-ethoxycyclohexenone; **5** is available through Ullmann-coupling. DNMR studies show that these molecular skeletons with the exception of **4** are comparatively rigid helices. The larger sulfide rings **6a–11a** exhibit lower ring inversion barriers.

Die zahlreichen Möglichkeiten, durch Verbrückung offenkettiger Oligophenyle zu helikalen Molekülen zu gelangen²⁾, regten uns dazu an, auch aus weniger symmetrischen Grundgerüsten helikale Verbindungen zu synthetisieren. Im Anschluß an die bisher untersuchten Quaterphenylophane³⁾, Quinquephenylophane⁴⁾ und Terphenylophane^{1,5)} beschreiben wir nun Synthese und intramolekulare Stereochemie neuer Quaterphenyl-Systeme **1–4** und **6–10**, die nicht symmetrisch verknüpfte Phyleneinheiten enthalten, sowie **5** und **11** als neue Vertreter symmetrisch verknüpfter und verbrückter Quaterphenylophane.

1. Synthese

3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on wird mit *p*- bzw. *m*-Tollyllithium zu den Zwischenprodukten **12** und **13** umgesetzt, deren Reaktion mit in 2-Stellung lithiiertem 3'- bzw. 4'-Methylbiphenyl zu den Dimethylquaterphenylenen **14a–17a** führt. **18a** wurde durch Ullmann-Reaktion aus 2-Iod-3'-methylbiphenyl synthetisiert. Durch NBS-Bromierung erhält man die Dibromide **14b–18b**, deren Cyclisierung mit Thioacetamid/KOH bzw. mit Cs₂CO₃⁶⁾ – im Falle von **9a** mit Ethandithiol – unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen die Thiacyclen **6a–11a** zugänglich macht. Oxidation der Thiaphane mit Peressigsäure liefert die Sulfone **6b–11b**; diese ergeben nach Pyrolyse die gewünschten Kohlenwasserstoffe **1–5**; im Falle von **9b** erhält man neben **3** das butanoverbrückte⁷⁾ Quaterphenylophan.



2. Stereochemie der Quaterphenylophane

Die ¹H-NMR-Spektren der Thiaphane zeigen zwei Singulets für die benzylicischen Protonen, **7a** ein Singulett und ein bei Raumtemperatur koaleszierendes AB-System. Diese Verbindungen unterliegen also einer im Sinne der NMR-Zeitskala raschen Ringinversion. Ähnliches gilt für die Sulfone. Das im Ringinnern befindliche *m*-Arylproton, das der Anisotropie des gegenüberliegenden Benzolrings ausgesetzt ist, absorbiert im Vergleich zu den übrigen Aromatenprotonen bei hohem Feld. Ähnlich verhalten sich die zwei *m*-Arylprotonen in **11a**.

Für die CH₂-Protonen in den ringengeren reinen Kohlenwasserstoffen **1**, **2** und **5** erhält man kompliziertere Signalmuster (AA'BB'- bzw. ABCD-Systeme), was darauf hindeutet, daß diese Verbindungen starrer sind als die entsprechenden Thiaphane und bezüglich der NMR-Zeitskala keine rasche Ringinversion eintritt. Ein Indiz für ihre

geringe Flexibilität liefert auch die verglichen mit den ringweiteren Verbindungen größere Hochfeldverschiebung der Signale der inneren Protonen.

4 hingegen zeigt nur ein Singulett für die Brückenprotonen; das Molekül scheint demnach so flexibel zu sein, daß die Ethanoprotonen magnetisch äquivalent werden. Bei NMR-Messungen von **1** erhält man bis 137 °C ein unverändertes Spektrum; somit muß die Ringinversionsbarriere >22 kcal/mol betragen. Das gleiche gilt für **5**, während sich bei **2** das ABCD-System der benzyllischen Protonen zu einem AA'BB'-System vereinfacht, was mit einer geringen Abnahme der Rigidität begründet werden kann.

Die Phane **1**, **2** und **5** sind somit konformativ weitgehend starr. Eine Enantiomeren-trennung, wie sie bei Benzo[2.2]metacyclophan bereits gelungen ist¹⁾, könnte, insbesondere bei niedriger Temperatur, versucht werden; eine mehrfache Verbrückung oder eine stärkere Fixierung (Doppelbindung) würde dies noch erleichtern. Nach diesem Konzept ist daher die Darstellung weiterer molekularer Helices möglich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. A. Mannscheck sind wir für die Hilfe bei Versuchen zur Racemattrennung dankbar.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen wurden in Anlehnung an folgende Literaturstellen hergestellt: 3-Methyl-2'-nitrobiphenyl⁸⁾, 4-Methyl-2'-nitrobiphenyl^{4b)}, 2-Amino-3'-methylbiphenyl^{5a)}, 2-Amino-4'-methylbiphenyl^{4b)}, 2-Iod-3'-methylbiphenyl^{5a)}, 2-Iod-4'-methylbiphenyl^{4b)}, 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on⁹⁾.

3-(m-Tolyl)-2-cyclohexen-1-on (13) und 3-(p-Tolyl)-2-cyclohexen-1-on (12): Unter N₂ wird eine Lösung von 7.40 g (34.0 mmol) *m*- bzw. *p*-Iodtoluol in 50 ml absol. Ether bei 0 °C mit 25 ml 15proz. (40.5 mmol) Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Zu dem gebildeten Tollyllithium wird bei 0 °C eine Lösung von 5.10 g (40.0 mmol) 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on⁹⁾ in 30 ml wasserfreiem Ether getropft und die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 50 ml 15proz. Schwefelsäure wird die Etherphase abgetrennt und mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Einengen i. Vak. erhält man 5.70 g (90%) **13** als gelbes Öl bzw. 5.10 g (81%) **12**, das aus Aceton in farblosen Nadeln mit Schmp. 60 °C ausfällt. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int}): **13**: δ = 2.32 (s, 3H, CH₃), 1.70–2.90 (m, 6H, alicycl. H), 6.34 (m, 1H, olefin. H), 6.95–7.35 (m, 4H, Aryl-H). – **12**: δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 1.65–2.95 (m, 6H, alicycl. H), 6.39 (m, 1H, olefin. H), 7.15, 7.45 (AB-System, 4H, J_{AB} = 8 Hz, Aryl-H).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Quaterphenyle 14a–17a: Jeweils 10.2 g (36.0 mmol) der 3'- bzw. 4'-Methyl-2-iodbiphenyle in 100 ml wasserfreiem Ether werden bei 0 °C unter Rühren und N₂ mit 40.0 mmol einer 15proz. Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Bei gleicher Temp. werden 6.70 g (36.0 mmol) des entsprechenden 3-Tolylcyclohexenons in 50 ml wasserfreiem Ether zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird anschließend 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Hydrolyse mit 100 ml 10proz. Schwefelsäure werden die leichter flüchtigen Nebenprodukte durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, die Lösung wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Die öligen Dihydroquaterphenyle werden mit DDQ (leichter Überschuß) in 200 ml trockenem Toluol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile werden die eingengten Filtrate an einer Kieselgelsäule mit Toluol als Eluens gereinigt. Man erhält die Produkte in Form gelber Öle. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1.

Tab. 1. Daten der synthetisierten Quaterphenyle und Bis(brommethyl)quaterphenyle

Nr.	Ausb. [%]	R_F^a	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, ppm, 90 MHz)
14a	65	0.79	2.35 (s, 6H, CH_3), 7.07–7.48 (m, 16H, Aryl-H)
15a	52	0.80	– b)
16a	66	0.79	2.23 (s, 3H, CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3), 6.95–7.45 (m, 16H, Aryl-H)
17a	50	0.80	2.30 (s, 6H, CH_3), 6.95–7.45 (m, 16H, Aryl-H)
14b	79	0.48	– b)
15b	75	0.52	4.37 (s, 2H, CH_2Br), 4.47 (s, 2H, CH_2Br), 6.95–7.95 (m, 16H, Aryl-H)
16b	72	0.50	4.37 (s, 2H, CH_2Br), 4.49 (s, 2H, CH_2Br), 6.55–7.85 (m, 16H, Aryl-H)
17b	55	0.52	4.32 (s, 4H, CH_2Br), 6.68–7.70 (m, 16H, Aryl-H)
18b	42	0.62	4.22 (s, 4H, CH_2Br), 6.35–7.55 (m, 16H, Aryl-H)

a) DC-Alufolie Kieselgel 60 F_{254} , Merck; Eluens Petrolether 50–70°C/Toluol (3:1). – b) Die Verbindung wurde als Rohprodukt weiter eingesetzt.

3,3''-Dimethyl-o-quaterphenyl (18a): Ein Gemisch von 10.9 g (37.2 mmol) 2-Iod-3'-methylbiphenyl und 5.10 g (80.0 mmol) Naturkupfer C wird unter N_2 1 h auf 200°C erhitzt. Nach Erkalten wird das Rohprodukt in Ether gelöst, die Lösung filtriert und an einer Kieselgelsäule mit Petrolether 50–70°C/Benzol (10:1) chromatographiert. Man erhält 1.68 g (27%) gelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): δ = 2.09 (s, 6H, CH_3), 6.29–7.45 (m, 16H, Aryl-H).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Bis(brommethyl)quaterphenyle 14b–18b: Jeweils 6.70 g (20.0 mmol) Quaterphenyl und 7.50 g (42.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 500 ml Dichlormethan nach Zugabe einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) 16 h mit einer 200-W-Glühbirne belichtet. Anschließend wird das ausgefallene Succinimid abfiltriert, das Filtrat mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Einengen i. Vak. nimmt man mit Petrolether 50–70°C auf und reinigt an einer Kieselgelsäule. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 2-Thia[3]quaterphenylophane 6a, 7a, 10a, 11a: Zu 1 l siedendem Benzol/Ethanol (2:1) in einer 3C-VP-Apparatur werden 1.19 g (2.5 mmol) des entsprechenden Bis(brommethyl)quaterphenyls in 50 ml Benzol, 0.18 g (2.5 mmol) Thioacetamid in 50 ml Benzol/Ethanol (2:1) und 0.30 g (5.3 mmol) KOH in 50 ml Ethanol/Wasser (50:1) unter starkem Rühren innerhalb von 4 h simultan getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die zur Trockne eingeeengte Reaktionsmischung wird in CCl_4 aufgenommen und an einer Kieselgelsäule gereinigt, das Eluat wird i. Vak. eingeeengt, und die Rohprodukte werden aus Benzol/Aceton umkristallisiert. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 2.

2-Thia[3](3,4''-1,1':2',1''':3'',1''':quaterphenylophan (8a): Zu einer Suspension von 326.0 mg (1.0 mmol) $\text{Cs}_2\text{CO}_3^{6b)}$ in 250 ml DMF werden bei 50°C unter N_2 75.0 mg (1.0 mmol) **16b** und 492.0 mg (1.0 mmol) Thioacetamid in jeweils 50 ml DMF simultan innerhalb 7 h getropft. Nach der Zugabe wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit CCl_4 als Eluens Ausb. 51 mg (14%), R_F 0.46 (Petrolether 50–70°C/Toluol 3:1).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}$ (364.5) Ber. 364.1286 Gef. 364.1292 (MS)

Tab. 2. Daten der dargestellten 2-Thia[3]quaterphenylophane, Sulfone und [2]Quaterphenylophane

Nr.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$R_f^a)$	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, ppm, 90 MHz)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse bzw. (hoch- aufgelöstes) MS C H
6a	25	243	0.44	3.50 (s, 2H, Benzyl-H), 3.83 (s, 2H, Benzyl-H), 6.16 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.50–7.82 (m, 15H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}$ (364.2)	Ber. 85.68 5.33 Gef. 85.38 5.66
7a	39	183	0.37	3.85 (m, 2H, Benzyl-H), 3.97 (s, 2H, Benzyl-H), 6.23 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.50–7.81 (m, 15H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}$ (364.2)	Ber. 364.1286 Gef. 364.1319
10a	49	219	0.32	3.79 (s, 2H, Benzyl-H), 3.88 (s, 2H, Benzyl-H), 5.86 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.93–7.78 (m, 15H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}$ (364.2)	Ber. 364.1286 Gef. 364.1298
11a	37.5	182	0.47	3.60, 3.92 (4H, AB-System, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz), 6.08 (m, 2H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.29–7.61 (m, 14H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}$ (364.2)	Ber. 364.1286 Gef. 364.1265
6b	90	316	–	3.49 (s, 2H, CH_2), 3.70 (s, 2H, CH_2), 6.22 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.35–7.71 (m, 15H, Aryl-H) ^{b)}	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ (396.2)	Ber. 396.1184 Gef. 396.1183
7b	73	318	–	4.51 (s, 4H, CH_2), 5.62 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.23–7.88 (m, 15H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ (396.2)	Ber. 396.1184 Gef. 396.1173
8b	5	–	–	– ^{c)}	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ (396.2)	Ber. 396.1184 Gef. 396
10b	68	296	–	3.72 (s, 2H, CH_2), 4.05 (s, 2H, CH_2) 5.54 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.58–7.64 (m, 15H, Aryl-H) ^{b)}	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ (396.2)	Ber. 396.1184 Gef. 396.1213
11b	69	332	–	4.33 (s, 4H, CH_2), 6.08 (m, 2H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.43–7.61 (m, 14H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ (396.2)	Ber. 396.1184 Gef. 396.1139

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$R_F^a)$	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, ppm, 90 MHz)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse bzw. (hoch- aufgelöstes) MS C H
1	42	138	0.66	2.92, 3.09 [4H, CH_2CH_2 , AA'BB'-System, $J_{AB} = 7$, $J_{AA'} = J_{BB'} = 1$ Hz (AB-Annäherung)], 5.94 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.50, 6.61 [4H, AA'BB'-System, $J_{AB} = 8$, $J_{AA'} = J_{BB'} = 1$ Hz (AB-Annäherung)], 6.89, 7.01 [4H, AA'BB'-System, $J_{AB} = 9$, $J_{AA'} = J_{BB'} = 2$ Hz (AB-Annäherung)], 7.29–7.80 (m, 7H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ (332.2)	Ber. 93.94 6.06 Gef. 93.39 6.01
2	35	167	0.69	2.50–3.65 (m, 4H, CH_2CH_2 , ABCD-System), 5.95 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.71–7.66 (m, 15H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ (332.2)	Ber. 93.94 6.06 Gef. 93.94 6.12
3	5	–	0.43 ^{d)}	– ^{e)}	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ (332.2)	Ber. 332.1565 Gef. 332.1561
4	22	169	0.72	2.96 (s, 4H, CH_2CH_2), 5.97 (m, 1H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.93–7.85 (m, 15H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ (332.2)	Ber. 93.94 6.06 Gef. 93.91 6.16
5	30	162	0.76	2.38, 3.04 (4H, CH_2CH_2 , AA'BB'-System, $J_{AB} = 8$ Hz), 5.33 (s, 2H, <i>m</i> -Aryl-H), 6.39–7.91 (m, 14H, Aryl-H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ (332.2)	Ber. 93.94 6.06 Gef. 93.71 5.99

a) DC-Alufolie Kieselgel 60 F_{254} , Merck; Eluens: Petrolether 50–70°C/Toluol (3:1). – b) In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}_{\text{int.}}$: – c) Diese Verbindung konnte nicht analytisch isoliert werden. – d) Eluens: Petrolether 50–70°C/Toluol (7:1). – e) 3 liegt im Gemisch mit 8 (X = CH_2CH_2) vor (MS, DC). R_F -Wert für 8 (X = CH_2CH_2) 0.32 in Petrolether 50–70°C/Toluol (7:1); wegen geringer Substanzmengen wurde auf eine vollständige chromatographische Trennung verzichtet.

2,5-Dithia[6](3,4''')-1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenylophan (9a): Zu 2 l siedendem Benzol/Ethanol (2:1) in einer 3C-VP-Apparatur werden 1.90 g (3.8 mmol) **16b** in 100 ml Benzol, 0.36 g (3.8 mmol) 1,2-Ethandithiol in 100 ml Benzol/Ethanol (2:1) und 0.51 g (90.0 mmol) KOH in 100 ml Ethanol/Wasser (50:1) unter starkem Rühren innerhalb 7 h getropft. Anschließend wird noch 1 h zum Sieden erhitzt. Die eingeeugte Reaktionsmischung wird an einer Kieselgelsäule mit Petrolether 50–70°C/Toluol (3:1) chromatographiert. Ausb. 1.05 g (65%), farblose Kristalle mit Schmp. 218°C (Aceton). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 2.34–2.85 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.58 (s, 2H, Benzyl-H), 3.72 (s, 2H, Benzyl-H), 6.68–7.63 (m, 16H, Aryl-H).

C₂₈H₂₄S₂ (424.5) Ber. C 79.20 H 5.69 Gef. C 79.09 H 5.81

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 2-Thia[3]quaterphenylophan-2,2-dioxide 6b, 7b, 8b, 10b, 11b: 0.73 g (2.0 mmol) des entsprechenden 2-Thiaquaterphenylophans in 100 ml Eisessig/Toluol (2:1) werden mit 5.0 ml 30proz. H₂O₂-Lösung 6 h auf 80°C erhitzt. In der Kälte erhält man nach teilweisem Einengen der Lösung die Produkte als gelbliche Kristalle, die ohne Umkristallisation weiter umgesetzt werden. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 2.

2,5-Dithia[6](3,4''')-1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenylophan-2,2,5,5-tetroxid (9b): 1.05 g (2.5 mmol) **9a** werden wie oben beschrieben mit 12 ml H₂O₂-Lösung oxidiert. Ausb. 0.66 g (54%) gelbliche Kristalle mit Schmp. 340–341°C. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂/TMS_{int.}): δ = 2.03–2.30 (m, 2H, Ethano-H), 3.43–3.69 (m, 2H, Ethano-H), 4.19 (s, 2H, Benzyl-H), 4.32 (s, 2H, Benzyl-H), 6.45–7.71 (m, 16H, Aryl-H).

C₂₈H₂₄O₄S₂ (488.5) Ber. 488.1116 Gef. 488.1107 (MS)

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der [2]Quaterphenylophane 1–5: 0.50 g der entsprechenden 2-Thia[3]quaterphenylophan-2,2-dioxide **6b–11b** werden bei 600°C/0.01 Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether 50–70°C/Toluol (3:1) gereinigt, das Eluat i. Vak. eingeeugnet und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 2.

¹⁾ VI. Mittel.: M. Wittek und F. Vögtle, Chem. Ber. **115**, 1363 (1982).

²⁾ E. Hammerschmidt, Dissertation, Univ. Bonn 1980.

³⁾ F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner und J. Grütze, Angew. Chem. **89**, 338 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 325 (1977).

⁴⁾ ^{4a)} F. Vögtle und E. Hammerschmidt, Angew. Chem. **90**, 293 (1978), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 268 (1978). – ^{4b)} E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **112**, 1785 (1979).

⁵⁾ ^{5a)} E. Hammerschmidt und F. Vögtle, Chem. Ber. **113**, 1125 (1980). – ^{5b)} J. Grütze und F. Vögtle, Chem. Ber. **110**, 1978 (1977).

⁶⁾ ^{6a)} F. Vögtle und B. Klieser, Synthesis **1982**, 294. – ^{6b)} J. Buter und R. M. Kellogg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 466.

⁷⁾ Vgl. F. Vögtle und J. Grütze, Angew. Chem. **87**, 543 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 559 (1975).

⁸⁾ D. H. Hey, S. Orman und G. H. Williams, J. Chem. Soc. **1965**, 101.

⁹⁾ W. F. Gannon und H. O. House, Org. Synth. **40**, 41 (1960).

[418/81]