

Chem. Ber. 117, 455 – 473 (1984)

Cyclophane, XXI¹⁾

Über das chemische Verhalten von [8]Paracyclophan: Reaktionen des Benzolrings

Karl-Ludwig Noble^a, Henning Hopf*^a und Ludger Ernst^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg²⁾, und
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung^b,
D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 11. April 1983

Präparative Mengen von [8]Paracyclophan (**1b**) lassen sich durch *Wolff-Kishner*-Reduktion von [8]Paracyclophan-3,6-dion (**9**) gewinnen. Nach einer ausführlichen Diskussion der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1b**, wird sein Verhalten in Substitutions- und Additionsreaktionen beschrieben. Die Bromierung in Gegenwart von Eisen(III)-bromid liefert die [8]Metacyclophane **17**, **21** und **24** sowie die ringgeöffneten Bromide **16** und **19**. Durch Dehalogenierung mit Lithiumamalgam läßt sich aus **24** das überbrückte Dehydrobenzol **23** erzeugen, das von Furan zu dem Addukt **22** abgefangen wird. Unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff/Aluminiumtrichlorid isomerisiert **1b** zu [8]Metacyclophan (**15**), das zu Benzocyclodecen (**18**) weiter isomerisiert. Die *Friedel-Crafts*-Acylierung von **1b** mit Phthalsäureanhydrid führt zu der *meta*-überbrückten Ketocarbonsäure **25**. In einer intramolekularen elektrophilen Substitutionsreaktion reagiert das Ditosylat **27** bei der Acetolyse oder Thermolyse zu 2a,3,4,4a-Tetrahydropyracen (**31**). Die katalytische Hydrierung von **1b** über Platin erfolgt in Ethylacetat bis zur Stufe des Monoolefins **32**, in Eisessig bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff **10**. Das Olefin **32** entsteht neben den beiden Dienen **33** und **34** auch bei der *Birch*-Reduktion von **1b**; beim Erwärmen in Gegenwart von Tetracyanethylen rearomatisieren **33** und **34**. Mit Perfluor-2-buten und Dicyanacetylen (**35**, R = CF₃ und CN) reagiert **1b** zu den *Diels-Alder*-Addukten **37a** und **b**, während die Reaktion mit Tetracyanethylen nur bis zu dem π -Komplex **36** gelangt. Addukt **37a** photoisomerisiert bei Bestrahlung in Gegenwart von Aceton zu dem überbrückten Semibullvalen **39**, während **1b** bei direkter Bestrahlung polymerisiert.

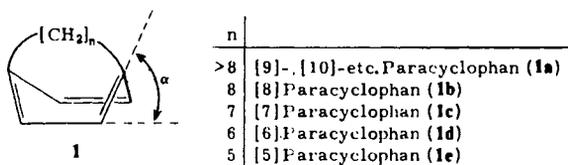
Cyclophanes, XXI¹⁾

The Chemical Behavior of [8]Paracyclophane: Reactions of the Benzene Ring

Preparative quantities of [8]paracyclophane (**1b**) may be prepared from [8]paracyclophane-3,6-dione (**9**) by *Wolff-Kishner* reduction. After a detailed discussion of the ¹H and ¹³C NMR spectra of **1b**, its behavior in substitution and addition reactions is described. Bromination in the presence of iron(III) bromide provides the [8]metacyclophanes **17**, **21**, and **24** as well as the ring-opened bromides **16** and **19**. Dehalogenation of **24** with lithium amalgam generates the bridged dehydrobenzene **23** which is trapped by furan to provide adduct **22**. Under the influence of hydrogen chloride/aluminium trichloride, **1b** isomerizes to [8]metacyclophane (**15**), which rearranges further to benzocyclodecene (**18**). *Friedel-Crafts* acylation of **1b** with phthalic anhydride leads to the *meta*-bridged ketocarboxylic acid **25**. By an intramolecular electrophilic substitution reaction the ditosylate **27** reacts to 2a,3,4,4a-tetrahydropyracene (**31**) during acetolysis or

pyrolysis, respectively. Catalytic hydrogenation of **1b** with platinum proceeds to the monoene stage **32** in ethyl acetate, whereas the saturated hydrocarbon **10** is produced in acetic acid. Besides the dienes **33** and **34** the olefin **32** is also formed in the *Birch* reduction of **1b**; when heated in the presence of tetracyanoethylene **33** and **34** rearomatize. *Diels-Alder* addition of **1b** with perfluoro-1-butyne and dicyanoacetylene (**35**, R = CF₃ and CN, respectively) furnishes the adducts **37a** and **b**, whereas the reaction with tetracyanoethylene stops at the π -complex stage **36**. On irradiation in the presence of acetone, adduct **37a** photoisomerizes to the bridged semibullvalene **39**, while **1b**, on direct irradiation, polymerizes.

Wie sich die Nichtplanarität eines Benzolrings auf dessen chemische und spektroskopische Eigenschaften auswirkt, sollte sich an [n]Paracyclophanen (**1**) besonders eindeutig studieren lassen, da das zur Erzeugung des deformierten Aromatenkerns nötige Strukturelement, die die *para*-Positionen verbindende Polymethylenkette, als „elektronisch inert“ betrachtet werden kann. Anders als bei den ebenfalls „verbogenen“ [2.2]Paracyclophanen^{3a-c)} spielen transannulare, die Elektronendichte des Aromaten beeinflussende Wechselwirkungen bei den Kohlenwasserstoffen **1** keine Rolle.



Vor diesem Hintergrund hat es zahlreiche Versuche gegeben, die Zahl der Brückenglieder in **1** schrittweise zu verringern^{4a,b)}. Den vorerst letzten Erfolg erzielten dabei *Jones* und Mitarbb., denen die Synthese von [6]Paracyclophan (**1d**) gelang^{5,6)}. Außerdem wurden in den letzten Jahren die bereits seit längerem bekannten Darstellungsmethoden für [7]-^{7a-c)} (**1c**) und [8]Paracyclophan (**1b**)^{8a-d)} perfektioniert (s. u.) bzw. durch neuartige Varianten erweitert, in denen Cycloadditionen eine wichtige Rolle spielen (s. u.)^{9a,b)}.

Wie so häufig in der Kohlenwasserstoffchemie hat auch bei den Aromaten **1** das Studium der chemischen Eigenschaften mit den synthetischen Erfolgen nicht Schritt halten können – ein untrügliches Kennzeichen dafür, daß die verschiedenen Darstellungsmethoden, wie elegant sie im einzelnen auch sein mögen, unter mengenmäßigen Gesichtspunkten unbefriedigend sind. Bevor von einer Chemie dieser Verbindungen die Rede sein kann, müssen entweder ertragreichere Zugänge zu den [n]Paracyclophanen erschlossen¹⁰⁾ oder schon bekannte Synthesen optimiert werden. Wir haben uns für den Fall von **1b** für die zweite Möglichkeit entschieden und gerade diesen Kohlenwasserstoff gewählt, weil er im Grenzbereich zwischen planaren und nichtplanaren Aromaten steht. Während die höheren Homologen **1a** als dem *p*-Xylol vergleichbare Aromaten zu betrachten sind⁴⁾, tritt bei **1b** eine deutliche „Abknickung“ auf: der Winkel α beträgt in der 4-Carbonsäure ca. 9° ^{11a,b)} und soll in der Stammsubstanz **1b** nach Molekülmechanikberechnungen um 12.5° liegen¹²⁾. Ob sich diese Abweichung von der planaren Geometrie auf die Eigenschaften eines Benzolkerns bereits auswirkt, ist Gegenstand der

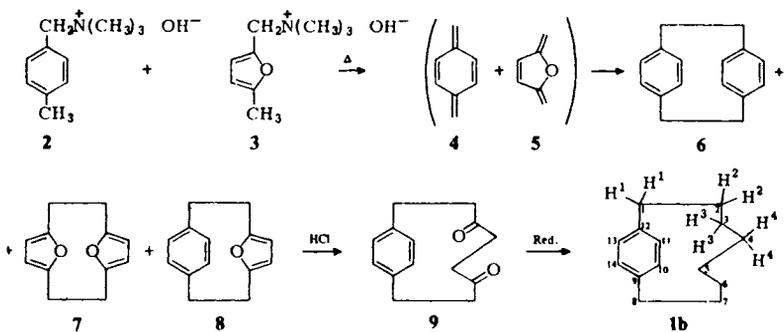
vorliegenden Untersuchung; über Reaktionen der (funktionalisierten) Polymethylenkette von **1b** berichtet die nachstehende Arbeit¹³⁾.

Darstellung und Kernresonanzspektren von [8]Paracyclophan (**1b**)

Die Literaturmethoden zur Darstellung von **1b** lassen sich grob in drei Kategorien einteilen^{4b)}: 1) Synthesen durch Ringschlußreaktionen, die von Verbindungen ausgehen, die bereits einen Benzolring enthalten, 2) Isomerisierungen von „semiaromatischen“ Cyclohexadienen und 3) Synthesen, in denen das Kohlenstoffgerüst durch Cycloadditionen aufgebaut wird. In die erste Kategorie fällt die Darstellung von [8]Paracyclophan-4-carbonsäure, die mit der Acyloin-Kondensation eines geeigneten aromatischen Diesters beginnt^{8b,c)}. Durch Verbrückung von 1,4-Bis(chlormethyl)benzol mit 1,6-Hexandithiol konnte das entsprechende Disulfid erhalten und *via* Sulfonypyrolyse in **1b** umgewandelt werden¹⁴⁾. In der zweiten Gruppe sind die Isomerisierungen von spirocyclischen *exo*-Methylencyclohexadienen und Carbenen erwähnenswert, die zu **1b**^{7b)} bzw. **1c**^{7a)} und **1d**⁵⁾ führen. Bei den Aufbaureaktionen bewährt sich erwartungsgemäß die *Diels-Alder*-Addition^{9b,10,15,16)}. Die Anlagerung von konjugierten Dienen an Dispiro[2.2.2]deca-4,9-dien^{9a)} dürfte hingegen wie die klassische *Cram*sche Reaktion zur Darstellung von **1b**^{8a,d)} (s. u.) über diradikalische Intermediate verlaufen. Zwar sind die Ausbeuten des letzten Schritts der meisten dieser Synthesen recht hoch, da aber häufig die Ausgangsmaterialien nur schwer zugänglich sind, wird **1b** nicht in solchen Mengen erhalten, daß damit weiter experimentiert werden kann. Im Vergleich zu den neueren Verfahren erscheint deshalb die historisch erste Methode zur Gewinnung von [8]Paracyclophan (**1b**)^{8a,d)} immer noch am günstigsten zu sein.

Nach *Cram* und *Knox*^{8a)} liefert die simultane 1,6-Eliminierung der beiden Hofmann-Basen **2** und **3** die Zwischenverbindungen *p*-Chinodimethan (**4**) und 2,5-Dihydro-2,5-dimethylenfuran (**5**), die zu einem Gemisch von [2.2]Paracyclophan (**6**, 12%), [2.2](2,5)Furanophan (**7**, 9%) und [2](2,5)Furano[2]paracyclophan (**8**, 23%) di- und codimerisieren (Schema 1).

Schema 1. Darstellung von [8]Paracyclophan (**1b**) nach *Cram*^{8a,d)}



Durch Reduktion des gemischten Phans **8** mit Zink in konz. Salzsäure/Eisessig wurde von den Originalautoren **1b** in 56proz. Ausbeute erhalten. Während wir die Bildung von **6–8** im angegebenen Produktverhältnis bestätigen konnten, gelang es trotz zahlreicher Experimente nicht, die *Clemmensen*-Reduktion in der angegebenen Weise zu reproduzieren: die „beste“ Ausbeute an **1b** betrug lediglich 7%¹⁷⁾, wobei als zweites

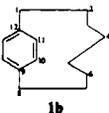
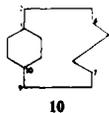
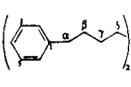
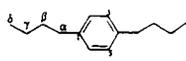
Reaktionsprodukt wechselnde Mengen von [8]Paracyclophan-3,6-dion (**9**) isoliert wurden. Da die Bildung von **9** derjenigen von **1b** vorausgehen dürfte und die *Clemmensen*-Reduktion von 1,4-Diketonen häufig nur mit schlechten Ausbeuten abläuft¹⁸⁾, haben wir zunächst **8** zu **9** hydrolysiert (77%, Lit.^{8d)}: 82%). Von den verschiedenen Wegen, **9** in **1b** zu überführen, erwies sich die *Wolff-Kishner*-Reduktion in der *Huang-Minlon*-Variante als am ergiebigsten: [8]Paracyclophan wurde reproduzierbar in Ausbeuten um 80% erhalten, wobei der „Normalansatz“ ca. 8 g **1b** lieferte^{19,20)}.

Da die Kernresonanzdaten von **1b** in der Literatur⁸⁾ unvollständig sind und außerdem zum Vergleich geeignete Modellverbindungen fehlen, wurden die ¹H- und ¹³C-Spektren erneut vermessen²¹⁾.

Im ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz) absorbieren die aromatischen Protonen als scharfes Singulett bei $\delta = 7.13$. Gegenüber der Modellverbindung 1,4-Dibutylbenzol (**12**, s. u.), quasi einem **1b** mit „zerschnittener“ Molekülbrücke, wird sogar eine leichte Tieffeldverschiebung beobachtet ($\Delta\delta = 0.12$). Die in **1b** vorhandene Deformation des Benzolrings wirkt sich demnach auf die chemische Verschiebung der Aromatenprotonen nicht signifikant aus, von einer Störung des „Ringstroms“ kann keine Rede sein. Die Methylenprotonen $\alpha - \delta$ lassen sich durch Entkopplungsexperimente leicht zuordnen: $\delta_\alpha = 2.66$, $\delta_\beta = 1.47$, $\delta_\gamma = 0.91$ und $\delta_\delta = 0.19$, wobei sich bei H _{α} der entschirmende, bei H _{γ} und H _{δ} der abschirmende Einfluß der magnetischen Anisotropie des Benzolkerns auswirkt^{22a)}.

Das ¹H-breitbandenkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sechs Signale, deren Zuordnung durch selektive ¹³C{¹H}-Entkopplung gelingt; Tab. 1 faßt die chemischen Verschiebungen von **1b** und einigen Modellsubstanzen zusammen. Als letztere wurden die strukturell ähnlichen Verbindungen Bicyclo[8.2.2]tetradecan (**10**, s. u.), 1,8-Diphenyloctan (**11**) und 1,4-Dibutylbenzol (**12**) herangezogen, deren Darstellung im Versuchsteil beschrieben wird.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten von **1b** und einigen Modellverbindungen

							
δ	C-Atom	δ	C-Atom	δ	C-Atom	δ	C-Atom
140.52	9,12	30.79	1,10	142.92	1	139.99	1,4
129.87	10,11,13,14	26.16	11-14	128.42	2,6	128.28	2,3,5,6
35.75	1,8	22.74	2,9	128.25		3,5	35.34
31.50	2,7	26.69	3,8	125.59	4	33.82	β
30.11	4,5	27.54	4,7	36.01	α	22.47	γ
26.03	3,6	31.00	5,6	31.50	β	13.97	δ
				29.46	γ		
				29.35	δ		

Versuche, aus den Daten der Tab. 1 Aussagen über den abschirmenden Einfluß des „Ringstromes“ auf die ¹³C-Verschiebungen der Methylenkette zu erhalten, müssen erfolglos bleiben, weil anders als in der ¹H-NMR-Spektroskopie die magnetische Anisotropie des Aromaten nur einen relativ kleinen Beitrag zur chemischen Verschiebung leistet. So ist beispielsweise die auffällige

ge Hochfeldverschiebung des γ -Kohlenstoffatoms (C-3) von **1b** im Vergleich zu **11** auf die synclonale Anordnung der Bindungen $C^{12}-C^1$ und C^2-C^3 zurückzuführen („*gamma*gauche“-Effekt^{22b}).

Die beiden δ -Kohlenstoffatome, die sich über dem Zentrum des Ringes befinden und die deshalb wie die δ -Protonen am stärksten abgeschirmt sein sollten, wenn der Ringstrom-Effekt andere Einflüsse an Bedeutung überträte, sind jedoch im Vergleich zu den analogen C-Atomen in **11** schwach entschirmt ($\Delta\delta = +0.65$ oder $+0.76$ ppm, je nach Zuordnung bei **11**), was die geringe Rolle des Ringstrom-Effekts unterstreicht. Andererseits scheint es uns wegen der geringen Verschiebungsdifferenz der Signale von C_δ in **1b** und **11** aber auch nicht erforderlich, einen besonderen entschirmenden Mechanismus zu unterstellen, der nach *Misumi*²¹) durch direkte Kompression der aromatischen mit den aliphatischen Kohlenstoffatomen zustande kommen könnte.

Es sei noch erwähnt, daß *Levin* und *Roberts*²³) durch Vergleich mit Cyclopentadecan den Maximalwert des Ringstrom-Effekts auf $\delta(^{13}C)$ der Methylenkette in [12]Paracyclophan zu 0.7 ppm abgeschätzt haben, wobei die Brauchbarkeit der Modellverbindung dahingestellt sei.

Die $^{13}C, ^1H$ -Kopplungskonstanten für die aromatischen und die aliphatischen C-H-Bindungen unterscheiden sich nur unwesentlich von den entsprechenden Werten für „normale“ Aromaten: $^1J_{C_{ar},H}$ (**1b**) = 157 ± 1 Hz (vgl. $J = 155.9$ Hz für C-2 in Toluol^{24a}), bzw. Alkane: $^1J_{CH}$ (**1b**) = 125.7 Hz (C_α), 127.2 Hz (C_β), 126.5 Hz (C_γ) und 124.6 Hz (C_δ), alle ± 1 Hz (vgl. $J = ca. 125$ Hz in Alkanen^{24b}). Aus diesen Daten läßt sich also über die Beziehung $^1J_{CH} = 5 \cdot (\% s\text{-Charakter})^{24b}$) kein Einfluß der transannularen Verklammerung auf den Hybridisierungsgrad ableiten.

Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen von [8]Paracyclophan (**1b**)

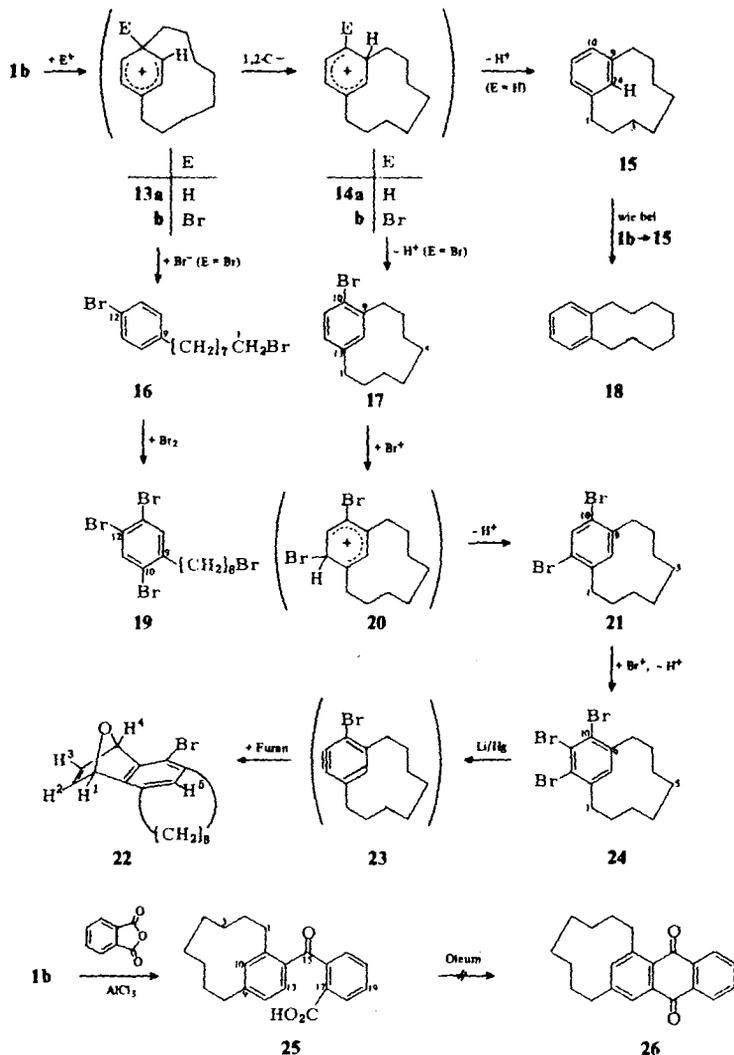
Klassische Aromaten verhalten sich gegenüber elektrophilen Reagenzien bekanntlich regenerativ: nach einer temporären Störung des aromatischen Charakters (Bildung des σ -Komplexes) wird dieser im Schlußschritt durch Abspaltung eines Protons wiederhergestellt. Obwohl unter Zugrundelegung des NMR-Kriteriums der Aromatizität²⁵) **1b** als „normaler“ Aromat zu bezeichnen ist (s. o.), erschien es wünschenswert, einige der Standardreaktionen der Aromatenchemie mit diesem Kohlenwasserstoff durchzuführen.

Während eine Lösung von **1b** und Brom in Tetrachlormethan auch nach Tagen noch keine Entfärbung zeigt, reagiert das Cyclophan in Gegenwart von Lewis-Säure-Katalysatoren rasch. Überraschenderweise liefert die Reaktion jedoch ausschließlich Produkte, in denen die Polymethylenkette nicht länger an ihren ursprünglichen Kohlenstoffatomen verankert ist. Die Bromierung von **1b** bei Raumtemperatur in Gegenwart von Eisenpulver mit einem 1.6fachen Überschuß an Brom führt in 45% Ausbeute zu 10-Brom[8]metacyclophan (**17**) und 32% des ringgeöffneten Dibromids 1-Brom-8-(4-bromphenyl)octan (**16**, Schema 2). Wird die Halogenmenge gesteigert (5facher Überschuß), tritt Mehrfachhalogenierung ein: neben 28% 10,12-Dibrom[8]metacyclophan (**21**) werden 8% 10,11,12-Tribrom[8]metacyclophan (**24**) und Spuren von 1-Brom-8-(2,4,5-tribromphenyl)octan (**19**) isoliert.

Die in diesem Experiment isolierte Menge an unumgesetztem **1b** (8%) verschwindet bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur auf 40°C (38% **24**, 10% **19**). Die Auftrennung der Bromidgemische gelingt durch Chromatographie an Kieselgel; die strukturbeweisenden spektroskopischen Daten der Feststoffe **21** und **24** und der Öle **16**, **17** und **19** findet man im Versuchsteil. Als zusätzlicher, chemischer Strukturbeweis für **24** wurde dieses in Gegenwart von überschüssigem Furan mehrere Tage mit Lithiumamal-

gam in Ether geschüttelt – wie erwartet²⁶⁾, bildet sich ein Endoxid, **22** (38%), das durch Addition des Abfangreagenzes an das Arin **23** entstanden sein dürfte.

Schema 2. Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen mit **1b**



Ein direktes Additionsprodukt, wie es vor kurzem von *Tochtermann* und Mitarbb. bei der Bromierung von [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester erhalten wurde¹⁰⁾, konnte in keinem der obigen Experimente nachgewiesen werden.

Zu einer *para* → *meta*-Isomerisierung kommt es auch, wenn **1b** in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan bei $-10^\circ C$ dem Einfluß von Chlorwasserstoff ausgesetzt wird: außer [8]Metacyclophan (**15**, 38%) wird allerdings in diesem Fall auch

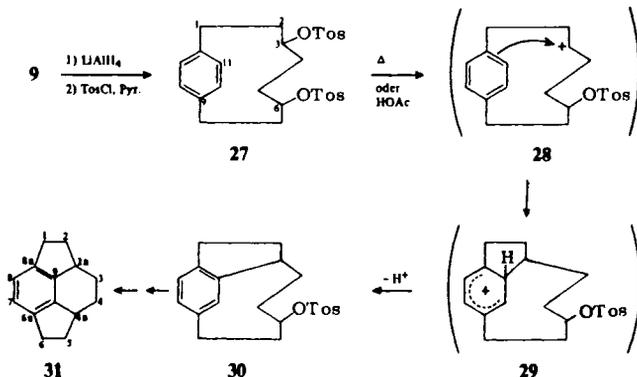
das „Orthocyclophan“ Benzocyclodecen (**18**, 9%) erhalten (Schema 2). Die Strukturbestimmung dieser beiden gaschromatographisch trennbaren Kohlenwasserstoffe, die auf anderen Wegen bereits früher dargestellt wurden^{27,28}, erfolgte durch die üblichen spektroskopischen Methoden (Versuchsteil).

Auch in einer dritten elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion, der *Friedel-Crafts*-Acylierung von **1b** mit Phthalsäureanhydrid/Aluminiumtrichlorid in Chloroform, wurden ausschließlich [8]Metacyclophane erhalten: die Ketosäure **25** (37%) und erneut der Stammkörper **15** (15%). Die beabsichtigte Cyclisierung von **25** mit Oleum zu dem überbrückten Anthrachinon **26** blieb erfolglos: Anders als in der [2.2]Paracyclophanserie²⁹ wurden bestenfalls Spuren von **26** erhalten, deren Identifizierung an Materialmangel scheiterte.

Die verschiedenen Substitutions- und Isomerisierungsprodukte werden offenbar nach einem einheitlichen Mechanismus gebildet (Schema 2)³⁰: Durch Angriff des elektrophilen Agens entsteht zunächst der σ -Komplex **13**, der sich durch eine vermutlich spannungsverringende 1,2-Kohlenstoffwanderung zu dem Kation **14** stabilisiert. Durch Protonenabspaltung bildet sich daraus entweder der Kohlenwasserstoff **15** (E = H) oder sein Monobromid **17** (E = Br). Durch Wiederholung dieser Schrittfolge wird **15** in sein *ortho*-Isomeres **18** umgelagert, während die erneute Bromierung von **17** über **20** zu **21** führt, das schließlich auch noch ein drittes Mal attackiert wird (Bildung von **24**). Dibromid **16** und das offenbar aus ihm durch Folgereaktionen entstandene **19** stellen formal Bromolyseprodukte dar, wie sie aus der Chemie sperrig polysubstituierter Alkane und Alkylbenzole gut bekannt sind³¹. Wie die Produktverhältnisse zeigen, ist insgesamt die intramolekulare Isomerisierung gegenüber der Spaltungsreaktion bevorzugt.

Eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitutionsreaktion (Alkylierung) wird beobachtet, wenn das aus [8]Paracyclophan-3,6-dion (**9**) leicht zugängliche Bistosylat **27** der Pyrolyse oder Acetolyse unterworfen wird. Beim Erhitzen auf 80°C im Hochvakuum bildet sich aus **27** ein farbloses Öl, aus dem sich durch präparative Gaschromatographie 2a,3,4,4a-Tetrahydropyracen (**31**, 29%) gewinnen läßt. In nahezu gleicher Ausbeute (31%) entsteht **31** bei der Acetolyse bei 70°C (Schema 3).

Schema 3. Intramolekulare aromatische Substitution von 3,6-Bis(tosyloxy)[8]paracyclophan (**27**)



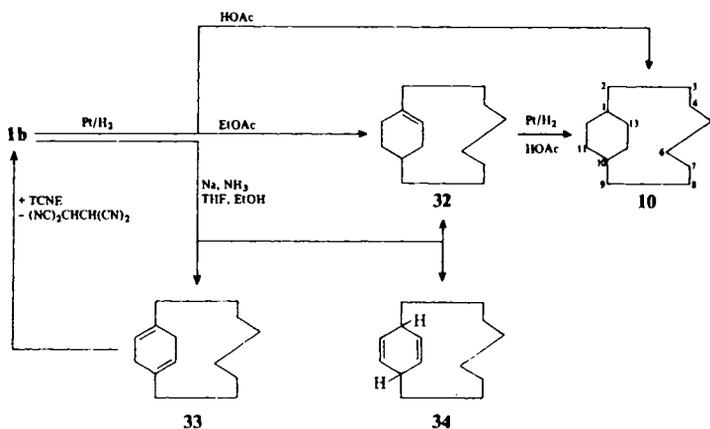
Dreidring-Modelle von **27** zeigen, daß die substituententragenden Kohlenstoffatome dem Benzolring räumlich sehr nahe sind. Das Carbenium-Ion **28**, das durch thermische oder solvolytische Tosylatspaltung unschwer entstehen kann, findet deshalb optimale geometrische Voraussetzungen zur Bildung eines σ -Komplexes (**29**). Durch Protonenverlust wird hieraus das tricyclische Monotosylat **30**, das die beschriebene Reaktionsfolge erneut durchläuft. Das Tetrahydropyracen **31** wurde bereits von *Anderson* und *Wade*, ausgehend von 1-Indanon, in einer mehrstufigen Synthese dargestellt³²; die spektroskopischen und physikalischen Daten der hier gewonnenen Substanz stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

Hydrierung von [8]Paracyclophan (**1b**)

Da einige [2.2]Paracyclophane erstaunlich leicht hydriert werden^{3b}), stellte sich die Frage, ob kurzbrückige [n]Paracyclophane eine vergleichbare Reaktivität besitzen. Überdies erschien eine Untersuchung der Reduktion des Benzolrings von **1b** reizvoll, weil bei partieller Hydrierung mit neuartigen Brückenkopfolefinen gerechnet werden kann (s. u.).

Die katalytische Hydrierung von **1b** über Platin gelingt nur in den polaren Lösungsmitteln Eisessig und Essigester, in Pentan wird der Kohlenwasserstoff nicht angegriffen. In Eisessig wird **1b** innerhalb von 7 Stunden quantitativ zu Bicyclo[8.2.2]tetradecan (**10**, Hexahydro[8]paracyclophan) hydriert. In Essigester bleibt die Reaktion auf der Stufe des Monoolefins **32** stehen (10 h, Raumtemperatur, 100%), das selbstverständlich unter schärferen Bedingungen (Eisessig, 7 h) – allerdings ebenfalls nicht in Pentan – zu **10** weiterreduziert werden kann (Schema 4).

Schema 4. Hydrierung von [8]Paracyclophan (**1b**)



Unter den Bedingungen der *Birch*-Reduktion (flüss. Ammoniak, Tetrahydrofuran als Cosolvens, Natrium, Ethanol) wird **1b** in nahezu gleichen Mengen zu **32** (21%), Bicyclo[8.2.2]tetradeca-1(13),10-dien (**33**, 10,13-Dihydro[8]paracyclophan, 22%) und

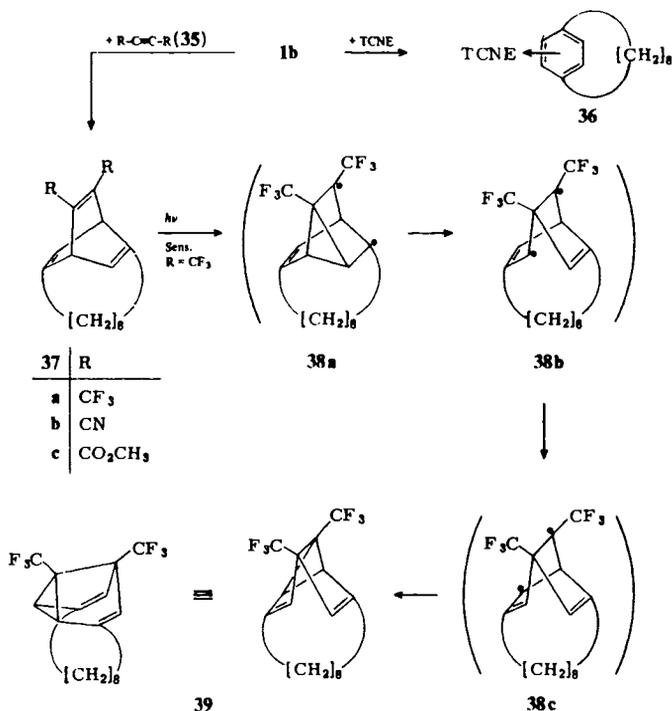
Bicyclo[8.2.2]tetradeca-11,13-dien (**34**, 9,12-Dihydro[8]paracyclophan, 25 %) hydriert. Die Strukturen der Olefine **32** – **34** und des gesättigten Kohlenstoffwasserstoffs **10** ergeben sich aus den im Experimentalteil aufgeführten spektroskopischen Daten, die allerdings für den Fall von **34** keine Aussagen über die Stellung der Brückenkopfwasserstoffatome gestatten. Das Brückenkopfdien **33** ist das erwartete Primärprodukt der *Birch*-Reduktion eines Aromaten mit Elektronendonatorsubstituenten³³). Von den beiden Isomeren **33** und **34** ist es das thermodynamisch instabilere, denn sein Produktanteil nimmt bei der gaschromatographischen Reinigung deutlich ab. Das Monoolefin **32** könnte durch Weiterreduktion von **33** entstanden sein oder durch Disproportionierung dieses Diens, das dabei rearomatisiert würde. Rearomatisierungsreaktionen wurden in neuerer Zeit an *Birch*-Reduktionsprodukten von mehrfach überbrückten Cyclophanen beobachtet^{3b}). Um auch auf chemischem Wege den Nachweis von nichtkonjugierten Doppelbindungen in **33** und **34** zu erbringen, wurden die beiden Isomeren in Deuteriochloroform mit einem Überschuß an Tetracyanethylen (TCNE) versetzt. Nach einwöchigem Erwärmen auf 50 °C hatte sich unter Dehydrierung der TCNE-Komplex von **1b** gebildet (s. u.). Daß Tetracyanethylen in der Lage ist, Dihydroaromaten zu oxidieren, ist beispielsweise von 1,4-Dihydronaphthalin bekannt³⁴); das Reaktionsprodukt Tetracyanethan wurde im obigen Falle nicht isoliert.

[2 + 4]-Cycloadditionen von [8]Paracyclophan (**1b**)

Die große Bereitschaft der Benzolringe bestimmter multiverbrückter Phane, in [2 + 4]-Cycloadditionen den Dienpart zu spielen, ist mehrfach beschrieben worden^{3b,30,35}). Orientierende Experimente hatten gezeigt³⁰), daß auch die Kohlenwasserstoffe **1** ($n < 8$) eine deutlich höhere Additionsneigung zeigen als nichtverbrückte Aromaten (s. u.), die bekanntlich in *Diels-Alder*-Additionen wegen ihrer Reaktionsfähigkeit gerne als Lösungsmittel benutzt werden. Präparative Bedeutung kommt [2 + 4]-Cycloadditionen von [n]Paracyclophanen bei der Darstellung von Paddlanen zu^{36a-c}).

Die mit **1b** ausgeführten Additionen faßt Schema 5 zusammen.

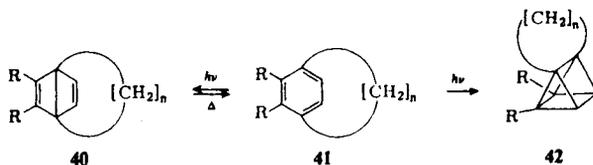
Anlagerung von überschüssigem Perfluor-2-butin (**35**, R = CF₃) in Substanz liefert nach eintägigem Erhitzen auf 160 °C 77 % des überbrückten Barrelens **37a**, das in seinen spektroskopischen Eigenschaften (Versuchsteil) große Ähnlichkeit mit den Perfluorbutin-Addukten von [7]Paracyclophan (**1c**)³⁰ und *p*-Xylo³⁷) aufweist. Nicht unerwartet, reagiert der erste, stärker gespannte Aromat rascher (160 °C, 3 h, 52 % Addukt³⁰), der zweite deutlich langsamer als **1b** (200 °C, 10 h, 57 % Addukt³⁷). Das weniger reaktionsfreudige Dicyanacetylen (**35**, R = CN) addiert erst in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid (120 °C, 24 h); das ¹H-NMR-Spektrum des in 25 % Ausbeute erhaltenen Dicyanbarrelens **37b** ist praktisch deckungsgleich mit dem Spektrum von **37a** (Versuchsteil). Schließlich reagiert Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**35**, R = CO₂CH₃) selbst bei Lewis-Säure-Aktivierung nicht mehr mit **1b** (200 °C, 24 h, Aluminiumtrichlorid)³⁸). Als Doppelbindungsdienophile wurden **1b** Tetracyanethylen (TCNE) und *N*-Phenyltriazolindion angeboten: Zur Bildung isolierbarer 1:1-Addukte kommt es in beiden Fällen nicht; mit dem Tetranitril wird lediglich der literaturbekannte³⁹) TCNE-Komplex **36** erhalten.

Schema 5. [2 + 4]-Cycloadditionen mit [8]Paracyclophan (**1b**)

Zu den klassischen Reaktionen der Kohlenwasserstoffchemie zählt die sensibilisierte Isomerisierung von Barrelen zu Semibullvalen⁴⁰⁾, die gleichzeitig das erste Beispiel für eine als solche erkannte Di- π -methan-Umlagerung darstellt⁴¹⁾. Es lag nahe, auch eines der überbrückten Barrelene **37** zu photoisomerisieren. Die Bestrahlung von **37a** in Cyclohexan in Gegenwart von Aceton wurde mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 2.5 Stunden waren die Signale der Olefin- und Brückenkopfprotonen des Substrats verschwunden. Das ¹H-NMR-Spektrum des durch Chromatographie gereinigten, in 29% Ausbeute erhaltenen Produkts, weist neben uncharakteristischen Multipletts für die Brückenmethylenprotonen (2.3, 4H und 1.9–0.7, 12H) ein scharfes Singulett bei 4.30 (4H) auf, das die magnetische Äquivalenz aller verbleibenden Protonen signalisiert. Dem Photoisomeren wird deshalb Struktur **39** zugeschrieben. In der Vergleichsverbindung 1,5-Bis(trifluormethyl)semibullvalen absorbieren die entsprechenden Protonen bei 4.60³⁷⁾, im Stammkörper bei 4.17⁴²⁾. Das Protonenresonanzspektrum von **39** bleibt bis –80°C unverändert, eine Octamethylenbrücke stört den fluktuierenden Charakter des Moleküls bis zu diesem Punkt demnach nicht. Die Bildung von **39** läßt sich anhand der für die Di- π -methan-Umlagerung üblicherweise postulierten diradikalischen Zwischenstufen⁴¹⁾, hier **38a–c**, problemlos rationalisieren. Die direkte Photoisomerisierung von **37a**, die u. U. zu einem überbrückten Cyclooctatetraen führen könnte, wurde noch nicht untersucht.

Über die Photoisomerisierung von [n]Paracyclophanen

Bei Bestrahlung mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe in $[D_{12}]$ Cyclohexan isomerisiert [6]Paracyclophan (**1d**) quantitativ zu 1,4-Hexamethylen-Dewarbenzol (**40**, $R = H$, $n = 6$)⁴³. Wird hingegen der 8,9-Dicarbonsäure-diethylester von **1d** (**41**, $R = CO_2C_2H_5$, $n = 6$) vergleichbaren Bedingungen ausgesetzt, fällt als Hauptprodukt (56%) das Prisman **42** ($R = CO_2C_2H_5$, $n = 6$) an, neben kleinen Mengen des Dewar-Isomeren **40** ($R = CO_2C_2H_5$, $n = 6$)¹⁰.



Die direkte Bestrahlung von **1b** bei Raumtemperatur in Deuteriochloroform liefert andererseits nur Ausgangsmaterial und polymere Verbindungen, deren Menge mit der Photolysedauer zunimmt. Um ein schnelles thermisches Rearomatisieren von eventuell gebildetem Dewarbenzol **40** ($R = H$, $n = 8$) zu verhindern – diese Reaktion ist für 1,4-Hexamethylen-Dewarbenzol (**40**, $R = H$, $n = 6$) bekannt⁴³ – wurde nochmals bei $-30^\circ C$ bestrahlt und das Photolysat durch ein Tieftemperaturprotonenspektrum analysiert; aber auch bei dieser Versuchsführung konnte keine Isomerisierung festgestellt werden. Vorbedingung für diese Reaktion ist offenbar die durch die Hexamethylenkette erzeugte Spannung, denn auch das höhere Homologe **1c** polymerisiert bei Bestrahlung⁴³. Daß sich das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Benzolvalenzisomeren für $n = 5$ auf die Seite von **40** ($R = H$, $n = 5$) verschiebt, wurde bereits erwähnt⁶. Für diese Substanz wird die Spannung im aromatischen Isomeren **1e** offenbar unerträglich.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit und der *Degussa* für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian EM 360, Bruker WH 90, Bruker WM 400; TMS innerer Standard; in $CDCl_3$, falls nicht anders vermerkt. Mit * und ** bezeichnete Zuordnungen sind vertauschbar. – IR-Spektren: Beckman Acculab 4 und Beckman IR-4240. – UV-Spektren: Cary 17. – Massenspektren: Varian MAT CH-7 und MAT SM 1-OH. – Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop, unkorrt. – Gaschromatographie: Varian 920 (präparativ), Perkin-Elmer F-11 (analytisch).

[8]Paracyclophan (**1b**): Eine Mischung von 10.8 g (0.05 mmol) [8]Paracyclophan-3,6-dion (**9**)^{8a,d}, 150 ml Hydrazinhydrat (80%), 8.00 g (0.14 mol) fein gepulvertem Kaliumhydroxid und 100 ml Triethylenglycol wurde 2 h rückflußgekocht und anschließend die Reaktionstemperatur unter Abdampfen von Wasser und Hydrazin auf $190^\circ C$ erhöht; nach 3 h war die N_2 -Entwicklung beendet. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde mit 250 ml Wasser versetzt und zusammen mit dem Destillat mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N HCl neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem

Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert: 7.45 g (79%) **1b** als farbloses Öl. – NMR: siehe Hauptteil. Die anderen spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben der Lit.^{8a,d)} überein.

1,8-Diphenyloctan (11): In 250 ml Ethylacetat wurden 0.26 g (1.0 mmol) 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen (EGA-Chemie) über Pt/Aktivkohle zu dem farblosen Öl **11** hydriert⁴⁴⁾. – ^{13}C -NMR: Tab. 1. – ^1H -NMR: $\delta = 7.04$ (s, 10H, Aromaten-H), 2.47 (ps-t, 4H, α -CH₂), 1.77–0.70 (m, 12H, übrige Methylengruppen). – IR (Film): 3030 (m), 2932 (vs), 2860 (s), 1550 (m), 745 (m), 695 cm^{-1} (s). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 267 (2.59), 258 (2.68), 253 (sh, 2.63), 247 (2.53), 204 nm (4.25).

1,4-Dibutylbenzol (12): Zu 58.9 g (0.4 mol) Propylmagnesiumbromid – aus 9.73 g (0.4 mol) Magnesium und 49.2 g (0.4 mol) 1-Brompropan – in 200 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 13.4 g (0.4 mol) Terephthalaldehyd in 200 ml Tetrahydrofuran so zugetropft, daß die Mischung leicht siedete. Nach 2 h unter Rückfluß wurde mit Eiswasser hydrolysiert, mit 6 N HCl versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene 1,4-Bis(1-hydroxybutyl)benzol (18.5 g, 83%) wurde ohne Weiterreinigung dehydratisiert. Dazu wurden in einer Mikrodestillationsapparatur 1.91 g (8.6 mmol) des Diols mit 0.38 g (2.6 mmol) 85proz. Phosphorsäure langsam auf 140°C erhitzt, während der Druck langsam auf 1 Torr gesenkt wurde. Das Destillat wurde erneut fraktioniert (0.02 Torr, $65-70^{\circ}\text{C}$), und man erhielt 0.32 g (17%) 1,4-Bis(1-butenyl)benzol, das über Pt in Pentan hydriert wurde. Nach präparativer Gaschromatographie (3 m SE 30, 150°C) wurden 0.20 g (60%) **12** als farbloses Öl erhalten⁴⁵⁾. – ^{13}C -NMR: Tab. 1. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.01$ (s, 4H, Aromaten-H), 2.56 (ps-t, 4H, α -CH₂), 1.92–1.14 (m, 8H, übrige Methylengruppen), 0.93 (ps-t, 6H, CH₃). – IR (Film): 2982 (s), 2938 (s), 2861 (m), 1515 (m), 1470 (m), 1460 (m), 1380 cm^{-1} (m). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 274 (2.64), 265 (2.68), 258 (sh, 2.64), 226 nm (3.92).

Bromierung von **1b**

a) *1.6facher Bromüberschuß*: Zu 0.94 g (5.0 mmol) **1b** und 0.04 g Eisenpulver in 10 ml absol. Tetrachlormethan wurden bei 0°C innerhalb von 45 min 0.4 ml (8.1 mmol) Brom in 1.6 ml Tetrachlormethan getropft. Nach 6 h bei 25°C wurde hydrolysiert und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Das nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Produktgemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt ($\text{CCl}_4/\text{Petrolether}$ ($50-70^{\circ}\text{C}$) = 1:1).

Fraktion 1 ($R_F = 0.6$): 0.60 g (45%) *10-Brom[8]metacyclophan (17)*, farbloses Öl. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.35$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, 11-H), 7.21 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 14-H), 6.73 (dd, $J_1 = 8.1$, $J_2 = 2.4$ Hz, 1H, 12-H), 2.75* (ps-t, 2H, 8-H), 2.51* (ps-t, 2H, 1-H), 1.54 (m, 4H, 2-H, 7-H), 1.21 (m, 4H, 3-H, 6-H), 0.75 (m, 4H, 4-H, 5-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 141.28$ (s, C-9), 140.60 (s, C-13), 132.87* (d, C-11), 131.99* (d, C-14), 127.51 (d, C-12), 120.69 (s, C-10), 35.67** (t, C-8), 35.12** (t, C-1), 27.19 (doppelte Intensität), 26.99 (doppelte Intensität), 23.81, 30.03 (alle t, C-2–C-7). – IR (Film): 3030 (vw), 2931 (vs), 2860 (s), 1483 (m), 1460 (m), 1450 (m), 1440 (m), 1024 (s), 810 cm^{-1} (m). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 280 (sh, 2.56), 273 (2.62), 220 nm (3.99). – $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Br}$ Ber. 266.0671 Gef. 266.0671 (MS).

Fraktion 2 ($R_F = 0.48$): 0.56 g (32%) *1-Brom-8-(4-bromphenyl)octan (16)*, farbloses Öl. – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 7.33$ und 6.96 (AA'BB'-m, 4H, 10-H, 11-H, 13-H, 14-H), 3.31 (t, 2H, 1-H), 2.53 (ps-t, 2H, 8-H), 2.05–0.82 (m, 12H, 2-H–7-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 141.38$ (s, C-9), 131.02 (d, doppelte Intensität, C-11, C-13), 129.95 (d, doppelte Intensität, C-10, C-14), 119.09 (s, C-12), 35.42 (t, C-8), 33.49 (t, C-1), 32.71, 29.42, 29.08 (doppelte Intensität), 28.56, 28.07 (alle t, C-2–C-7). – IR (Film): 3018 (w), 2915 (vs), 2853 (s), 1487 (s), 1465 (m), 1072 (s), 828 (m), 787 (s), 720 cm^{-1} (w). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 274 (sh, 2.72), 266 (2.81), 259 (sh, 2.78), 225 (sh, 3.93), 217 nm (4.07). – $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ Ber. 347.0013 Gef. 347.9913 (MS).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Mehrfachbromierungsprodukte 19, 21 und 24

Verb.	¹ H-NMR (CCl ₄), [δ]	¹³ C-NMR, [δ]	IR (KBr), [cm ⁻¹]	UV, λ _{max} (lg ε), [nm]	Elementaranalyse bzw. Molmasse
19	7.74 (s, 1H, 11-H), 7.39 (s, 1H 14-H), 3.32 (t, 2H, 1-H), 2.62 (ps-t, 2H 8-H), 2.05 - 0.82 (m, 12H, 2-H - 7-H)	142.88 (s, C-9), 136.44 (d, C-11), 134.20 (d, C-14), 123.51* (s, C-13), 123.32* (s, C-12), 122.21* (s, C-10), 35.15 (t, C-8), 33.59 (t, C-1), 32.68, 31.09, 29.14, 28.95, 28.56, 28.00 (alle t, C-2 - C-7) nicht vermessen	3065 (w), 2917 (vs), 2845 (s), 1455 (s), 1439 (s), 1036 (vs), 879 (m), 718 (w), 635 (w)	287 (sh, 3.12), 278 (3.14), 225 (sh, 4.32), 207 (4.77)	C ₁₄ H ₁₈ Br ₄ Ber. 501.8143 Gef. 501.8136 (MS)
21	7.64 (s, 1-H, 11-H), 7.22 (s, 1H, 14-H), 2.71 (ps-t, 4H, 1-H, 8-H), 1.61 (m, 4H, 2-H, 7-H), 1.24 (m, 4H, 3-H, 6-H), 0.87 (m, 4H, 4-H, 5-H)	nicht vermessen	3070 (w), 2935 (vs), 2860 (s), 1458 (vs), 1452 (s), 1376 (m), 1043 (m), 961 (m), 929 (m), 893 (m), 868 (m), 623 (m)	287 (sh, 2.86), 279 (2.88), 225 (4.16), 207 (4.73)	C ₁₄ H ₁₈ Br ₃ (346.1) Ber. C 48.58 H 5.24 Gef. C 48.28 H 5.39
24	7.23 (s, 1H, 14-H), 2.86 (ps-t, 4H, 1-H, 8-H), 1.64 (m, 4H, 2-H, 7-H), 1.25 (m, 4H, 3-H, 6-H), 0.94 (m, 4H, 4-H, 5-H)	141.87 (s, C-9, C-13), 131.12 (d, C-14), 128.91 (s, C-11), 124.49 (s, C-10, C-12), 37.16 (t, C-1, C-8), 26.51* (t, C-2, C-7), 26.34* (t, C-4, C-5), 23.19* (t, C-3, C-6)	2947 (vs), 2900 (m), 2835 (m), 1474 (m), 1464 (m), 1445 (m), 1434 (m), 1218 (m), 978 (m), 938 (m), 891 (m), 755 (m), 647 (m), 618 (m)	283 (2.82), 227 (sh, 4.19), 212 (4.68)	C ₁₄ H ₁₇ Br ₃ (425.0) Ber. C 39.56 H 3.99 Gef. C 39.54 H 4.03

b) *5facher Bromüberschuß*: Zu 0.19 g (1.0 mmol) **1b** in 3 ml absol. Tetrachlormethan wurden 10 mg Eisenpulver und 0.8 g (5.0 mmol) Brom in 2 ml Tetrachlormethan gegeben. Nach chromatographischer Trennung an Kieselgel (Pentan) wurden vier Fraktionen erhalten: Fraktion 1 ($R_F = 0.54$): 15 mg (8%) **1b**; Fraktion 2 ($R_F = 0.46$): 96 mg (28%) *10,12-Dibrom[8]metacyclophan* (**21**), farblose Rhomben (Pentan), Schmp. 77°C; Fraktion 3 ($R_F = 0.41$): 32 mg (8%) *10,11,12-Tribrom[8]metacyclophan* (**24**), schwachgelbe Nadeln (Pentan), Schmp. 117°C; Fraktion 4 ($R_F = 0.27$): Spur *1-Brom-8-(2,4,5-tribromphenyl)octan* (**19**), gelbes Öl. Die Bromide **19** und **24** werden bei 40°C (3 h) in 10 bzw. 38% Ausbeute erhalten. Die spektroskopischen Daten von **19**, **21** und **24** faßt Tab. 2 zusammen.

Furan-Addukt 22 von 10-Brom-11,12-dehydro[8]metacyclophan (23): Lithiumamalgam (13.0 g) wurde nach Lit.²⁶⁾ hergestellt und in einem Schlenkrohr mit 0.4 g (0.95 mmol) **24**, 10 ml absol. Ether und 7 ml (0.1 mol) frisch destilliertem Furan unter Argon 5 d bei Raumtemp. geschüttelt. Nach Dekantieren des Lösungsmittels vom Bodenkörper und dessen mehrfacher Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Dekantieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Ethylacetat = 95:5). Fraktion 1 ($R_F = 0.70$): 60 mg (15%) Edukt **24**. Fraktion 2 ($R_F = 0.53$): 0.12 g (38%) Endoxid **22**, wachsartiger Feststoff. – ¹H-NMR: $\delta = 7.05$ (m, 2-H, 3-H), 6.87 (s, 1-H, 5-H), 5.81 (m, 1-H, 4-H), 2.63 (m, 4-H, α -CH₂), 1.51 (m, 4-H, β -CH₂), 1.19 (m, 4-H, γ -CH₂), 0.75 (m, 4-H, δ -CH₂). – IR (Film): 2920 (s), 2850 (s), 1458 (s), 1448 (s), 1277 (m), 1079 (m), 1023 (m), 873 (s), 860 (s), 815 (m), 800 (m), 700 cm⁻¹ (s). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 295 (sh, 2.38), 286 (sh, 2.57), 218 nm (4.29). – MS (70 eV): $m/e = 334$ und 332 (8%, relat. Intensität = 1:1, M⁺), 225 (35), 169 (28), 155 (22), 143 (22), 141 (28), 129 (26), 85 (65), 83 (100).

Isomerisierung von 1b mit Chlorwasserstoff/Aluminiumtrichlorid: In eine auf -10°C gekühlte Suspension von Aluminiumtrichlorid in 25 ml Dichlormethan wurde während 30 min trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und anschließend 0.52 g (2.75 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan zugegeben. Nach 3stdg. Rühren wurde die tiefrote Lösung mit 120 ml 6 N HCl versetzt, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt (0.5 g, 96%) wurde durch präparative Gaschromatographie (6 m Carbowax 20 M, 150°C) fraktioniert; Fraktion 1 (relative Retentionszeit = 1.0, Produktanteil 38%): *[8]Metacyclophan* (**15**), farbloses Öl. – ¹H-NMR: $\delta = 7.28$ (t, $J = 1.7$ Hz, 1-H, 14-H), 7.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 1-H, 11-H), 6.96 (dd, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.7$ Hz, 2-H, 10-H, 12-H), 2.82 (ps-t, $J = 6.6$ Hz, 4-H, 1-H, 8-H), 1.53 (m, 4-H), 1.29 (m, 4-H), 0.66 (m, 4-H; 2-H bis 7-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 142.29$ (s, C-9, C-13), 130.40 (d, C-14), 129.66 (d, C-11), 125.56 (d, C-10, C-12), 36.06 (t, C-1, C-8), 30.28, 26.90, 23.75 (alle t, C-2–C-7). Die übrigen spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturangaben²⁷⁾. Fraktion 2 (relative Retentionszeit = 1.1, Produktanteil 9%): *Benzocyclodecen* (**18**), farbloses Öl, dessen spektroskopische Eigenschaften mit den Literaturdaten übereinstimmen²⁸⁾.

Friedel-Crafts-Acylierung von 1b mit Phthalsäureanhydrid: Zu 1.0 g (5.3 mmol) **1b** und 2.8 g (19.0 mmol) Phthalsäureanhydrid in 40 ml Chloroform wurden bei 0°C 2.6 g (20.0 mmol) Aluminiumtrichlorid gegeben. Nach 3 h Rückflußkochen wurde auf Eis gegeben, mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene ölige Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Essigester = 9:2): Fraktion 1 ($R_F = 0.70$): 0.15 g (15%) *[8]Metacyclophan* (**15**); Fraktion 2 ($R_F = 0.5$): 0.66 g (37%) *2-([8]Metacyclophan-12-ylcarbonyl)benzoesäure* (**25**), farblose Nadeln (Chloroform), Schmp. 155°C. – ¹H-NMR: $\delta = 7.98$ (m, 1H), 7.70–7.41 (m, 2H), 7.34 (m, 1H; 18-H bis 21-H), 7.15 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, 10-H), 7.13 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, 13-H), 6.83 (dd, $J_1 = 1.9$, $J_2 = 7.9$ Hz, 1H, 14-H), 3.06* (ps-t, 2H, 1-H), 2.62* (ps-t, 2H, 8-H), 1.61 (m, 4H), 1.15 (m, 4H), 0.89 (m,

4H; 2-H bis 7-H). – IR (KBr): 3240–2680 (br, s), 2920 (s), 2800 (m), 1697 (vs), 1670 (vs), 1295 (s), 1265 cm^{-1} (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 284 (sh, 3.81), 260 (4.18), 206 nm (4.60). – MS (70 eV): m/e = 336 (18%, M^+), 318 (30), 291 (38), 235 (34), 207 (42), 179 (24), 178 (45), 165 (43), 149 (100), 115 (42), 105 (56), 91 (40), 77 (62).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (336.2) Ber. C 78.54 H 7.19 Gef. C 78.39 H 8.07

Die versuchte Cyclisierung von **25** mit Oleum (100°C, 50 min) führte zu weitgehender Zersetzung des Substrats; die in geringen Mengen erhaltenen farbigen Substanzen (laut DC-Analyse mindestens fünf) ließen eine Identifizierung nicht zu.

Intramolekulare Cyclisierung von 3,6-Bis(tosyloxy)[8]paracyclophan (27)

a) *Reduktion von [8]Paracyclophan-3,6-dion (9)*: Eine Lösung von 3.0 g (14 mmol) **9** und 1.5 g (90 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 170 ml Diethylether wurde 12 h rückflußgekocht, dann unter Kühlung hydrolysiert und mit 2 N H_2SO_4 angesäuert. Nach mehrfacher Extraktion mit Dichlormethan, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Dichlormethan/Ethanol/Benzol = 5:1:1) und die Hauptfraktion aus Ethanol umkristallisiert: 1.6 g (52%) *[8]Paracyclophan-3,6-diol*, farblose Rhomben, Schmp. 126°C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.13 (AA'BB'-m, 4H, Aromaten-H), 3.28–2.70 (m, 4H), 2.49 (m, 2H), 1.93–0.50 (m, 6H), 0.37 bis –0.24 (m, 2H, Protonen der Methylenbrücke), 1.36 (s, 2H, OH). – IR (KBr): 3345 (s), 3280 (s), 2905 (s), 2850 (s), 1067 (s), 1049 (s), 1018 cm^{-1} (s). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 285 (sh, 2.03), 278 (2.12), 270 (sh, 2.00), 2.32 (3.44), 206 nm (3.89).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220.3) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.66 H 9.26

b) *3,6-Bis(tosyloxy)[8]paracyclophan (27)*: Zu 0.80 g (3.7 mmol) *[8]Paracyclophan-3,6-diol* in 10 ml absol. Pyridin wurden unter Rühren bei 0°C langsam 1.53 g (8.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gegeben. Nach 2 h wurde hydrolysiert und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigt organischen Phasen wurden mehrmals mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde aus Chloroform/Petrolether (50–70°C) umkristallisiert: 1.63 g (83%) **27**, farblose Kuben, die an der Luft trüb werden, Schmp. 93–95°C (Zers.). Tosylat **27** ist über längere Zeit nur unter Kühlung oder in Pyridin stabil. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 8.47–8.24 (4H) und 8.06–7.54 (8H, 2AA'BB'-m, Aromaten-H), 4.71–4.17 (m, 2H, 3-H, 6-H), 3.51 (m) und 3.33–2.94 (m, 4H, 1-H, 8-H), 3.06 (s, 6H, Methyl), 2.94–1.40 und 0.88–0.54 (m, 8H, 2-H, 4-H, 5-H, 7-H). – IR (KBr): 1600 (m), 1350 (s), 1176 (s), 896 cm^{-1} (vs). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 272 (sh, 3.12), 266 (sh, 3.20), 261 (3.26), 255 (sh, 3.30), 224 nm (4.38).

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}_2$ (528.7) Ber. C 63.61 H 6.10 S 12.13 Gef. C 63.45 H 6.09 S 12.31

c) *Pyrolyse von 27*: Eine Probe von 0.180 g (0.34 mmol) **27** wurde in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei 10^{-3} Torr auf 80°C erhitzt. Dabei destillierten 30 mg eines farblosen Öls über, das gaschromatographisch (6 m Carbowax LOM, 155°C) fraktioniert wurde: 18 mg (29%) *2a,3,4,4a-Tetrahydropyrazen (31)*, Schmp. 45–47°C (Lit.³²⁾ 46–47°C). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.04 (s, 2H, Aromaten-H), 3.24–0.73 (m, 14H, aliph. Protonen). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 141.71* (s, C-6a, C-8a), 138.85* (s, C-9, C-10), 121.47 (d, C-7, C-8), 40.22 (d, C-2a, C-4a), 39.19, 32.62, 30.54 (alle t, C-1–C-6). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 270 (sh, 2.89), 263 (sh, 3.02), 255 nm (3.10).

d) *Acetolyse von 27*: Eine Lösung von 0.75 g (1.4 mmol) **27** in 80 ml Eisessig wurde 20 h auf 70°C erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde hydrolysiert, mehrfach mit Ether extrahiert und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert. Reinigung wie unter c) lieferte 80 mg (31%) **31**.

Katalytische Hydrierung von **1b**

a) *In Eisessig*: Eine Probe von 64 mg (0.34 mmol) **1b** in 5 ml Eisessig wurde bei Raumtemp. über Platin während 7 h erschöpfend hydriert. Präparative Gaschromatographie (6 m SE 30, 140°C) lieferte 60 mg (91 %) *Bicyclo[8.2.2]tetradecan* (**10**), farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 1.48 (br. s). – ¹³C-NMR: Tab. 1. – IR (Film): 2915 (s), 2865 (s), 1476 (m), 1468 (m), 1460 (m), 1450 (m), 1440 cm⁻¹ (m).

C₁₄H₂₆ (194.4) Ber. C 86.51 H 13.49 Gef. C 86.38 H 13.62

b) *In Ethylacetat*: Eine Probe von 70 mg (0.37 mmol) **1b** wurde in 10 ml Ethylacetat über Platin bei Raumtemp. während 10 h hydriert (Aufnahme von 2 Äquiv. H₂). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde gaschromatographisch (6 m SE-30, 140°C) als einziges Produkt *Bicyclo[8.2.2]tetradec-1(12)-en* (**32**) abgetrennt, farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 5.41 (m, 1H, Olefinproton), 2.53–0.78 (m, 23H, aliph. Protonen). – IR (CDCl₃): 3035 (vw), 2915 (vs), 2845 (s), 1443 (m), 818 cm⁻¹ (w). – C₁₄H₂₄ Ber. 192.1878 Gef. 192.1874 (MS)

Eine Probe **32** (56 mg, 0.29 mmol) wurde wie unter a) hydriert: einziges Produkt war **10** (GC-Analyse).

Birch-Reduktion von 1b: Zu 1.0 g (5.6 mmol) **1b** in 200 ml absol. Tetrahydrofuran und 250 ml flüssigem Ammoniak wurden abwechselnd in Portionen 2.0 g (87 mmol) Natrium und 15 ml absol. Ethanol gegeben und die nach Beendigung der Zugabe tiefblaue Lösung noch 3 h gerührt. Das entfärbte Reaktionsgemisch ließ man nach Hinzufügen von 8.0 g (0.15 mol) Ammoniumchlorid zur Verdampfung des Ammoniaks über Nacht stehen. Die verbleibende organische Phase wurde mit Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das ölige Produktgemisch enthielt laut GC-Analyse (6 m Carbowax 20 M, 150°C) vier Fraktionen: Fraktion 1 (relative Retentionszeit = 1.0, Produktanteil 32 %): Edukt **1b**; Fraktion 2 (0.84, 22 %): *10,13-Dihydro[8]paracyclophan* (**33**), farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 5.60 (m, 2H, Olefinprotonen), 2.62 (m, 4H, Sechsring-CH₂), 1.87–0.36 (m, 16H, Brücken-CH₂). – IR (CDCl₃): 3000 (w), 2925 (vs), 2855 (s), 1443 (m), 862 cm⁻¹ (w). – MS (70 eV): *m/e* = 190 (33 %, M⁺), 147 (18), 133 (15), 119 (21), 106 (30), 105 (46), 93 (48), 92 (79), 91 (100), 78 (42); Fraktion 3 (relative Retentionszeit = 0.76, Produktanteil 25 %): *9,12-Dihydro[8]paracyclophan* (**34**), farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 5.61 (ps-d, *J* ≈ 1 Hz, 4H, Olefinprotonen), 3.01 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 1.87–1.19 (m, 16H, Brücken-CH₂). – IR (Film): 3005 (s), 2928 (vs), 2875 (s), 1470 (s), 1454 (s), 886 (m), 711 cm⁻¹ (m). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 228 (2.85), 208 nm (3.35). – C₁₄H₂₂ Ber. 190.1721 Gef. 190.1721 (MS); Fraktion 4 (relative Retentionszeit = 0.72, Produktanteil 21 %): *Bicyclo[8.2.2]tetradec-1(12)-en* (**32**), spektroskopische Daten: s. oben.

Eine Mischung aus **33** und **34** (30 mg, 0.15 mmol) in Deuteriochloroform wurde in einem NMR-Rohr mit einem Überschuß an Tetracyanethylen versetzt. Nach 7 d bei 50°C hatte sich die Lösung durch Bildung des π-Komplexes **36** (s. u.) tiefrot gefärbt.

[2 + 4]-Cycloadditionen mit **1b**

a) *Addition von Perfluor-2-butin* (**35**, R = CF₃): In einer Ampulle wurden auf 0.18 g (0.95 mmol) **1b** 1.5 g (9.2 mmol) Perfluor-2-butin kondensiert und nach Entgasen und Abschmelzen 24 h auf 160°C erhitzt. Das nach Abdampfen des überschüssigen Dienophils erhaltene ölige Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert (Pentan): 0.25 g (77 %) *2,3-Bis(trifluormethyl)-5,7-octamethylenbarrelen* (**37a**), farblose Nadeln (Petrolether 50–70°C), Schmp. 53°C. – ¹H-NMR: δ = 6.45 (m, 2H, Olefinprotonen), 4.59 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 2.25 (ps-t, 4H, allylische CH₂), 1.7–0.8 (m, 12H, Brücken-CH₂). – IR (CCl₄): 2937 (s), 2860 (m), 1460 (w), 1350 (m), 1294 (s), 1255 (m), 1183 (s), 1145 (s), 980 cm⁻¹ (w). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) =

275 (1.80), 232 (sh, 2.54), 225 nm (sh, 2.59). – Im ^{19}F -NMR ($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_3\text{F}$) weist **37a** bei $\delta = -62.3$ ein Singulett auf.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_6$ (350.4) Ber. C 61.71 H 5.75 Gef. C 62.08 H 5.90

b) *Addition von Dicyanacetylen (35, R = CN)*: Dicyanacetylen wurde nach Lit.⁴⁶⁾ hergestellt und 0.52 g (6.8 mmol) in eine Ampulle kondensiert, die 0.15 g (0.8 mmol) **1b**, 1.5 ml *o*-Dichlorbenzol und 15 mg (0.11 mmol) Aluminiumtrichlorid enthielt. Das nach 24 h bei 120°C erhaltene Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol/Essigester = 95:5) und durch Umkristallisation (Benzol/Essigester) gereinigt: 52 mg (25%) *5,7-Octamethylenbarrelen-2,3-dicarbonitril (37b)*, hellgelbe Nadeln, Schmp. 186°C. – ^1H -NMR: $\delta = 6.45$ (m, 2H, Olefinprotonen), 4.58 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 2.27 (ps-t, 4H, allylische CH_2), 1.7–0.8 (m, 12H, Brücken- CH_2). – IR (CCl_4): 2935 (s), 2860 (m), 2212 (s), 1597 (m), 1462 (m), 1450 (s), 1180 (m), 865 (w), 800 cm^{-1} (s). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 337 (2.59), 246 (sh, 3.70), 238 nm (3.75).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (262.4) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.59 Gef. C 81.47 H 7.64 N 10.46

c) *Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (35, R = CO_2CH_3)*: Eine Mischung aus 0.15 g (0.81 mmol) **1b**, 0.53 g (3.73 mmol) **35** (R = CO_2CH_3), 10 mg Aluminiumtrichlorid und 7.2 ml *o*-Dichlorbenzol wurde in einer Ampulle 24 h auf 200°C erhitzt. Obwohl im Massenspektrum des Rohprodukts der für **37c** erwartete Peak gefunden wurde ($m/e = 330$, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$), gelang es nicht, ausreichende Mengen des 1:1-Addukts zu isolieren.

Addition von Tetracyanethylen an 1b: Eine Lösung von 0.19 g (1.0 mmol) **1b** und 0.1 g (0.8 mmol) Tetracyanethylen in 5 ml absol. Dichlormethan wurde 7 d bei Raumtemp. belassen. Laut UV-Spektrum (qualitat., Dichlormethan) enthielt die tiefrote Lösung den π -Komplex **36** von **1b**: $\lambda_{\text{max}} = 499$ und 422 nm (Lit.³⁹⁾; $\lambda_{\text{max}} = 491$ nm). Bei der versuchten Isolierung zerfällt **36** in die Ausgangsmaterialien.

Photoisomerisierung von 37a: Eine Lösung von 51 mg (0.15 mmol) **37a** in 1 ml Cyclohexan/Aceton (4:1) wurde in einem NMR-Rohr nach Entgasen und Abschmelzen mit einer 450-W-Hanovia-Lampe bei 20°C bestrahlt. Wie periodisch aufgenommene Kernresonanzspektren zeigten, war die Isomerisierung nach 2.5 h beendet. Zur Aufarbeitung wurde an Kieselgel chromatographiert (Pentan/Tetrachlormethan = 1:1): 16 mg (29%) *1,5-Bis(trifluormethyl)-3,7-octamethylensemibullvalen (39)*, farbloses Öl. – ^1H -NMR: siehe Hauptteil. – IR (CDCl_3): 2930 (s), 2800 (m), 1355 (m), 1300 (s), 1200 (vs), 1140 (vs). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (6%, M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_6$), 95 (62), 81 (94), 80 (67), 67 (85), 55 (93), 41 (100).

Versuchte Isomerisierung von 1b: In einem Quarz-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 90 mg (0.48 mmol) **1b** in 1.5 ml Deuteriochloroform nach Entgasen und Abschmelzen 16 h bei 25°C bestrahlt (450-W-Hanovia-Lampe). In der nach Abfiltrieren eines polymeren Bodenkörpers erhaltenen Reaktionslösung konnte gaschromatographisch (SE 30, 130°C) und NMR-spektroskopisch nur Edukt **1b** nachgewiesen werden. Unter sonst gleichen Bedingungen reagiert **1b** bei -30°C gar nicht mehr.

¹⁾ XX. Mitteil.: S. El-tamany, F.-W. Raulfs und H. Hopf, *Angew. Chem.* **95**, 631 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 633 (1983).

²⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig.

³⁾ Neuere Zusammenfassungen: ^{3a)} V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **13**, 65 (1980). – ^{3b)} H. Hopf und J. Kleinschroth, *Angew. Chem.* **94**, 485 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 469 (1982). – ^{3c)} H. Hopf, *Naturwissenschaften* **70**, 349 (1983).

- 4) Neuere Zusammenfassungen: ^{4a)} A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, Academic Press, S. 153 ff., New York 1978. – ^{4b)} S. Rosenfeld, in S. Rosenfeld und P. M. Keehn (Hrsg.), Cyclophanes, Academic Press, in Vorbereitung. Die ältere Literatur ist zusammengefaßt in B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, New York 1964.
- 5) V. V. Kane, A. D. Wolf und M. Jones jr., J. Am. Chem. Soc. **96**, 2643 (1974).
- 6) Das noch unbekannte [5]Paracyclophan (1e) tritt möglicherweise bei der thermischen Isomerisierung von 1,4-Pentamethylen-Dewarbenzol als Intermediat auf: J. W. van Straten, I. J. Landheer, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. **1975**, 4499; vgl. K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. **109**, 793 (1976).
- 7) ^{7a)} A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin und M. Jones jr., J. Am. Chem. Soc. **95**, 1680 (1973). – ^{7b)} J. W. van Straten, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **96**, 88 (1977). – ^{7c)} N. L. Allinger und T. J. Walter, J. Am. Chem. Soc. **94**, 9267 (1972); vgl. N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton, ebenda **96**, 4588 (1978).
- 8) ^{8a)} D. J. Cram und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2204 (1961). – ^{8b)} N. L. Allinger und L. A. Freiberg, J. Org. Chem. **27**, 1490 (1982). – ^{8c)} N. L. Allinger, L. A. Freiberg, R. B. Hermann und M. A. Miller, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1171 (1963). – ^{8d)} D. J. Cram, C. S. Montgomery und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **88**, 515 (1966).
- 9) ^{9a)} T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki und S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1806 (1978); vgl. F. Kataoka und S. Nishida, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 865. – ^{9b)} P. G. Gassman, T. F. Bailey und R. C. Hoye, J. Org. Chem. **45**, 2923 (1980), und zit. Lit.
- 10) Wie wichtig gerade diese Voraussetzung ist, zeigen neuere Arbeiten von Tochtermann und Mitarbb., denen erstmalig eine bequeme Synthese von Derivaten von **1d** gelang: J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. **23**, 171 (1982); vgl. J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann, ebenda **23**, 2439 (1982); J. Liebe, W. Tochtermann und J. Weiss, Tetrahedron Lett. **24**, 2549 (1983).
- 11) ^{11a)} N. L. Allinger, M. G. Newton und T. J. Walter, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5652 (1973). – ^{11b)} N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4588 (1974).
- 12) N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5100 (1974). Kraftfeldberechnungen überbewerten möglicherweise auch in anderen Fällen die Ringdeformationswinkel: der für [6]Paracyclophan (**1d**) berechnete Winkel beträgt 22.4° ¹¹⁾; gefunden wird für [6]Paracyclophan-8,9-dicarbon säure-dimethylester 19.5° (C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. **24**, 707 (1983)). Laut einer MNDO-Berechnung beträgt in **1d** der Winkel α sogar 25.3° : H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel und M. Jones jr., Chem. Ber. **111**, 1958 (1978).
- 13) K.-L. Noble, H. Hopf und L. Ernst, Chem. Ber. **117**, 474 (1984), nachstehend.
- 14) T. Otsubo und S. Misumi, Synth. Commun. **8**, 285 (1978).
- 15) P. G. Gassman, S. R. Korn und R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6948 (1974).
- 16) H. Hogeveen und B. J. Nusse, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3110 (1978).
- 17) Ähnliche Resultate haben uns die Arbeitsgruppen von S. Misumi und M. Nakazaki (Osaka) privat mitgeteilt.
- 18) E. Vedejs, Org. React. **22**, 401 (1975); vgl. E. L. Martin, ebenda **1**, 155 (1942).
- 19) Die Reduktion von 3,6-Bis(tosyloxy)[8]paracyclophan (**27**) mit verschiedenen Hydriden und des Bisthioacetals von **9** mit Raney-Nickel (Mozingo-Reaktion) ist in der nachstehenden Arbeit beschrieben¹³⁾.
- 20) Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit erfuhren wir, daß Nakazaki und Mitarbb. **1b** auf gleichem Wege aus **9** hergestellt haben (Privatmitteilung von Prof. Nakazaki).
- 21) Die u. W. umfangreichste Untersuchung über die Kernresonanzspektren von [n]Paracyclophanen stammt von T. Kaneda, T. Otsubo, H. Horita und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1015 (1980).
- 22) ^{22a)} L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 94 – 98, Pergamon Press, Oxford 1969. – ^{22b)} E. Kleinpeter und R. Borsdorf, ¹³C-NMR-Spektroskopie in der Organischen Chemie (WTB Band 258), S. 57 – 60, Akademie-Verlag, Berlin 1981. Diese Hochfeldverschiebung tritt auch in [9]- und [11]Paracyclophan auf: N. Mori und T. Takemura, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1978**, 1259.
- 23) R. H. Levin und J. D. Roberts, Tetrahedron Lett. **1973**, 135.
- 24) ^{24a)} M. Hansen und H. J. Jakobsen, J. Magn. Reson. **20**, 520 (1975). – ^{24b)} L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 76 ff., Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980 (UTB-Taschenbuch Nr. 1061).
- 25) G. Maier, Chem. Unserer Zeit **9**, 131 (1975).
- 26) G. Wittig und L. Pohmer, Chem. Ber. **89**, 1334 (1956).

- 27) A. J. Hubert und J. Dale, J. Chem. Soc. **1963**, 86.
28) J. Dale, A. J. Hubert und G. S. D. King, J. Chem. Soc. **1963**, 73.
29) I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, Chem. Ber. **111**, 523 (1978).
30) Vergleichbare Experimente wurden während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit mit [7]-**(1c)** und [6]Paracyclophan (**1d**) durchgeführt: **1c** isomerisiert in Gegenwart von Fluorsulfonsäure/*p*-Toluolsulfonsäure zu [7]Metacyclophan (K. L. Noble, H. Hopf, M. Jones jr. und S. L. Kammula, Angew. Chem. **90**, 629 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 602 (1978)) und **1d** lagert sich unter Einfluß von Silber-tetrafluoroborat zum *ortho*-Produkt Benzocycloocten um (J. W. van Straten, Dissertation, Freie Universität, Amsterdam 1978). – Die einzige bekannt gewordene Reaktion, in der die *para*-Anordnung der Polymethylenkette von **1b** erhalten bleibt, ist die Brommethylierung, die mit guter Ausbeute (65 %) abläuft: M. Nakazaki, K. Yamamoto und S. Tanaka, J. Org. Chem. **41**, 4081 (1976).
31) A. Roeding, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/4, S. 249 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
32) A. G. Anderson jr. und R. H. Wade, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2274 (1952).
33) H. O. House, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., S. 195 ff., W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park 1972.
34) T. Nishiguchi, A. Ohki, H. Sakakibara und K. Fukuzumi, J. Org. Chem. **43**, 2803 (1978).
35) H. Hopf, A. E. Murad und J. Kleinschroth, Angew. Chem. **92**, 388 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 389 (1980).
36) ^{36a)} R. Helder und H. Wynberg, Tetrahedron Lett. **1973**, 4321. – ^{36b)} F. Vögtle und Ph. Koo Tze Mew, Angew. Chem. **90**, 58 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 60 (1978). – ^{36c)} K. Wiberg und M. J. O'Donnell, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6660 (1979).
37) R. S. H. Liu und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **34**, 1271 (1969).
38) Hinweise auf die Bildung von **37c** ließen sich nur dem Massenspektrum entnehmen: Peak bei $m/e = 330$, $C_{20}H_{26}O_4$.
39) M. Sheehan und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3553 (1969).
40) H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc. **88**, 183 (1966).
41) Zusammenfassung: D. Döpp und H. E. Zimmerman, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/5a, S. 413 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
42) H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald und M. A. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3316 (1969).
43) S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones jr., J. W. van Straten, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5815 (1977).
44) P. M. Dean und W. I. Wolf, J. Am. Chem. Soc. **58**, 332 (1936).
45) G. F. Hennion und L. A. Auspos, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1603 (1943).
46) A. T. Blomquist und E. C. Winslow, J. Org. Chem. **10**, 149 (1945).

[126/83]