

Cyclophane, XXII<sup>1,2)</sup>

## Über das chemische Verhalten von [8]Paracyclophan: Reaktionen der Polymethylenbrücke

Karl-Ludwig Noble<sup>a</sup>, Henning Hopf<sup>\*a</sup> und Ludger Ernst<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg<sup>3)</sup>, und

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung<sup>b</sup>,  
D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 11. April 1983

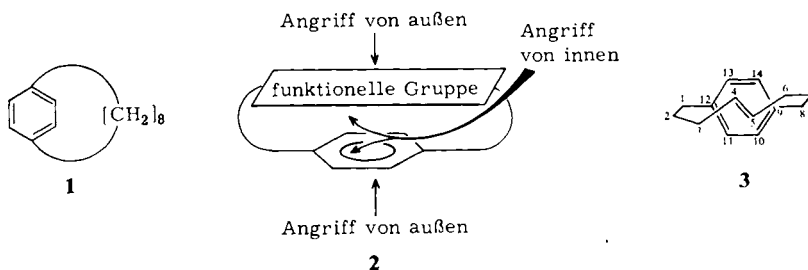
Das Verhalten von [8]Paracyclophanen, die in der Polymethylenbrücke funktionelle Gruppen tragen, wird untersucht. Die Reaktion von *trans*-[8]Paracyclophan-4-en (**3**) mit Dichlor- bzw. Dibromcarben liefert unter ausschließlicher Reaktion der Brückendoppelbindung die Addukte **14** und **15**. Durch Reduktion von **14** mit Natrium/flüssigem Ammoniak wird **16** erhalten, das auch direkt durch Methylenierung von **3** mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid entsteht. Reaktion von **15** mit Methylolithium liefert das Allen **17**. Die *cis*-Hydroxylierung von **3** mit Osmiumtetroxid/Pyridin führt über den Komplex **18** zum *cis*-Diol **19**. Epoxidierung von **3** mit 3-Chlorperbenzoesäure ergibt das Epoxid **20**, das gegenüber basischen Reagenzien stabil ist, jedoch von Lithiumaluminiumhydrid bzw. -deuterid zu **21** und **22** geöffnet wird. Auch die Bromanlagerung an **3** verläuft als *cis*-Addition zu **23**. Die Zuordnung der Stereochemie von **14** – **17** und **19** – **23** erfolgt auf Grund der Kernresonanzspektren bzw. von Spektrenvergleichen. Zersetzung des Bistosylhydrazons **24**, das aus **9** und *p*-Toluolsulfonohydrazid in quantitativer Ausbeute entsteht, mit Natrium-methylat liefert ein Diengemisch, aus dem chromatographisch **26** isoliert werden konnte.

Cyclophanes, XXII<sup>1,2)</sup>

### The Chemical Behavior of [8]Paracyclophane: Reactions of the Polymethylene Bridge

The chemical behavior of [8]paracyclophanes functionalized in the polymethylene bridge has been investigated. The reaction of *trans*-[8]paracyclophan-4-ene (**3**) with dichloro- and dibromocarbene provides under exclusive attack of the bridge double bond the adducts **14** and **15**, respectively. Reduction of **14** with sodium/liquid ammonia yields **16**, which may also be prepared directly by methylenation **3** with diazomethane/copper(I) chloride. Reaction of **15** with methylolithium provides the allene **17**. *cis*-Hydroxylation of **3** with osmium tetroxide/pyridine yields the *cis*-diol **19**, *via* complex **18** as a reaction intermediate. Epoxidation of **3** with 3-chloroperbenzoic acid yields epoxide **20**, which is stable towards basic reagents; it is opened, however, by lithium aluminium hydride and deuteride to **21** and **22**, respectively. The bromine addition of **3** to **23** proceeds as a *cis*-addition as well. The assignment of the stereochemistry of compounds **14** – **17** and **19** – **23** is based on nuclear magnetic resonance spectra as well as spectra comparisons. Decomposition of the bistosylhydrazone **24**, available in quantitative yield from **9** and *p*-toluenesulfonohydrazide, with sodium methoxide provides a diene mixture from which **26** is isolated chromatographically.

Mit dem Ziel, das chemische Verhalten eines [n]Paracyclophanes mit vergleichsweise kurzer Polymethylenbrücke besser kennenzulernen, wurden in der voranstehenden Arbeit neue Reaktionen am Benzolring von [8]Paracyclophan (**1**) vorgestellt<sup>1)</sup>; über Reaktionen im aliphatischen Teil von **1** berichtet die vorliegende Mitteilung. In der Brücke funktionalisierte Derivate des nunmehr bequem zugänglichen **1**<sup>1)</sup> interessieren nicht nur als Ausgangsmaterialien in der Phanchemie, sondern bieten sich auch als Modellsubstanzen zum Studium chemischer und spektroskopischer Wechselwirkungen zwischen der jeweiligen funktionellen Gruppe und dem ihr in sterisch fixierter Anordnung gegenüberliegenden Benzolkern an<sup>4)</sup>. Unter der Voraussetzung, daß sich funktionelle Gruppe und Benzolring in zueinander parallelen Ebenen befinden (**2**), ist bei Reaktionen dieser Derivate mit überraschenden stereochemischen Resultaten zu rechnen, da ein angreifendes Reagenz aus sterischen Gründen nur jeweils eine Seite, die „äußere“, der beiden reaktiven Zentren attackieren dürfte.



Welcher Molekülteil in einer derartigen Konkurrenz obsiegt, ist allerdings schwerer vorhersagbar, da der Benzolring von **1** bzw. **2** durch die im Molekül herrschende Ringspannung aktiviert wird<sup>1)</sup>.

Als Ausgangsmaterial für Derivate mit gerade über dem Benzolring, d. h. in 4- und 5-Position plazierten funktionellen Gruppen bietet sich *trans*-[8]Paracyclophan-4-en (**3**, *trans*-Bicyclo[8.2.2]tetradeca-5,10,12,13-tetraen) an.

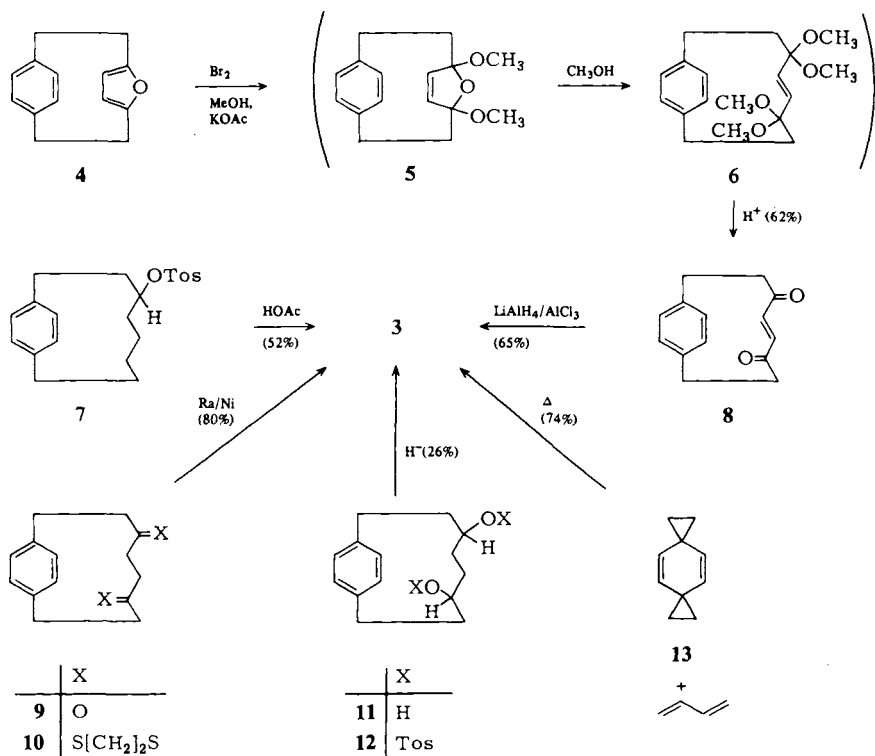
Dieses Olefin läßt sich nach *Cope* und *Pawson*<sup>5)</sup> in guter Ausbeute (65%, Lit.<sup>5a)</sup>: 52%) durch Reduktion mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid (Verhältnis 1:3) aus dem *trans*-Endion **8** herstellen, das wiederum durch oxidative Spaltung des Furanrings von 15-Oxatricyclo[8.2.2.1<sup>4,7</sup>]pentadeca-4,6,10,12,13-pentaen (**4**)<sup>6,7)</sup> *via* **5** bzw. **6** gewonnen wird (62%, Lit.<sup>7)</sup>: 47%; Schema 1).

Laut NMR-Untersuchungen<sup>5b)</sup> bevorzugt das Cyclophan-en die in **3** gezeigte Konformation mit „schräg“ über dem Benzolkern angeordneter Doppelbindung. Die Racematspaltung des chiralen **3** gelang jedoch nicht, da bei einer Rotationsbarriere von  $13.4 \pm 0.7$  kcal/mol ( $\lg A = 12.7 \pm 0.5$  s<sup>-1</sup>) die Halbwertszeit des optisch aktiven Kohlenwasserstoffs bei Raumtemperatur nur maximal 1 min beträgt.

Das Olefin **3** wurde erstmalig von *Cram* und Mitarbb. bei der Acetolyse des Tosylats **7** erhalten (52%)<sup>7)</sup>. Einen sehr eleganten, cycloadditiven Zugang, die Reaktion von Dispiro[2.2.2]deca-4,9-dien (**13**) mit 1,3-Butadien, der neben **3** auch dessen *cis*-Isomeres liefert (74 bzw. 10% Ausbeute), beschrieben in neuerer Zeit *Tsuji* und *Nishida*<sup>8)</sup>. Zwei weitere Methoden, die in Einfachheit und Gesamtausbeuten mit dem ersten Literaturverfahren<sup>5)</sup> jedoch nicht konkurrieren können, wurden im Verlauf der hier beschriebenen Untersuchungen gefunden: [8]Paracyclophan-3,6-

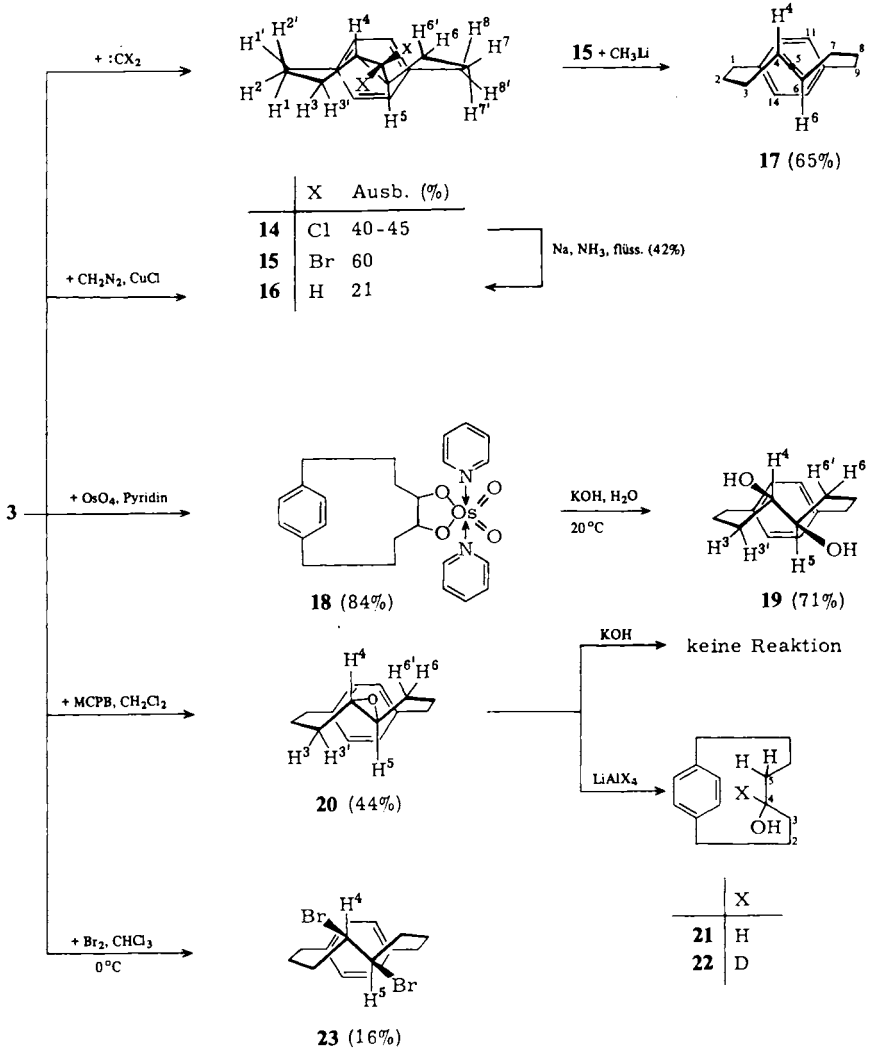
dion (9) liefert mit überschüssigem 1,2-Ethandithiol in Eisessig/Bortrifluorid-etherat in 78proz. Ausbeute das Bis(dithioacetal) 10<sup>7)</sup>, das durch *Mozingo-Reaktion*<sup>9)</sup> in 3 (80%), 1 (12%) und Bicyclo[8.2.2]tetradec-1(12)-en (8%, gaschromatographisch bestimmte Produktzusammensetzung) übergeht. Mit noch mäßigeren Ausbeuten (Versuchsteil) verläuft die Reduktion des Ditosylats 12 mit verschiedenen komplexen Hydriden: das mit Lithiumaluminiumhydrid in maximal 26% erhaltene 3 ist dabei überdies durch sein 3-Isomeres verunreinigt. Als Ausgangsmaterial für 12 diente Diol 11, das seinerseits durch Hydridreduktion aus 9 gewonnen wurde<sup>1)</sup>.

Schema 1. Darstellungsmöglichkeiten von *trans*-[8]Paracyclophan-4-en (3)



Um einen Eindruck von der Reaktivität von 3 zu gewinnen und vor allen Dingen die Frage zu beantworten, ob dieses Olefin bevorzugt in der Brücke oder am Kern angegriffen wird, setzte man den Kohlenwasserstoff mit Reagenzien um, die mit Doppelbindungssystemen aller Art nur gemäß eines *cis*-Additionsmechanismus reagieren können; Schema 2 faßt diese Experimente zusammen.

Die Addition von Dichlorcarben an 3 wurde unter Phasentransferbedingungen mit Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) als Katalysator sowohl nach *Makosza*<sup>10)</sup> (CHCl<sub>3</sub>, NaOH, TEBA) als auch nach *Dehmlow*<sup>11)</sup> (CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na, TEBA, 80 °C) durchgeführt. Beide Varianten liefern ausschließlich das Monoaddukt 14 (45 bzw. 41% Ausbeute), dessen Strukturzuordnung auf den im Versuchsteil wiedergegebenen spektroskopischen Daten beruht. Die orthogonale Anordnung von Benzol- und Cyclopropan-

Schema 2. *cis*-Additionen an *trans*-[8]Paracyclophan-4-en (**3**) und Ringöffnungsreaktionen

ring wird durch *Dreiding*-Modelle nahegelegt und durch die chemische Verschiebung der Protonen  $H^4/H^5$ ,  $\delta = 0.07$ , bestätigt: Gegenüber den entsprechenden Protonen der Referenzsubstanz *trans*-1,1-Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan ( $\delta = 1.1$ )<sup>12</sup> wird eine deutliche Hochfeldverschiebung beobachtet. Die Anlagerung von Dibromcarben ( $CHBr_3$ , NaOH, TEBA; 60%)<sup>13</sup> führt zum analogen Dibromid **15**, das sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften kaum von **14** unterscheidet ( $H^4$ ,  $H^5$  bilden bei 0.29–0 ein komplexes Multiplett; vgl. 1.67 für *cis*-<sup>14</sup>) und 1.10 für *trans*-1,1-Dibrom-2,3-dimethylcyclopropan<sup>15</sup>). Durch Reduktion von **14** mit Natrium in flüssigem Ammoniak wird **16** erhalten (42%), das auch direkt durch Methylierung mit Diazo-

methan/Kupfer(I)-chlorid<sup>16)</sup> gewonnen werden kann (21%). Laut Massen- und <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum wird bei der letzteren Carbenanlagerung auch der Benzolring von **3** angegriffen, leider gelang es jedoch nicht, die dabei in kleinen Mengen anfallenden, instabilen Mehrfachaddukte zu charakterisieren. Erwartungsgemäß sind H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup> von **16** wieder kräftig hochfeldverschoben ( $\delta = -0.67$ , vgl. 0.22 für Cyclopropan<sup>17)</sup>), und selbst auf die Methylengruppe des Dreirings wirkt sich die magnetische Anisotropie des Benzolrings noch deutlich aus ( $\delta = -0.28$ ).

Enthalogenierende Ringöffnung mit Methyllithium in Ether<sup>18)</sup> verwandelt **15** in [9]Paracyclophan-4,5-dien (**17**, 65%), von dem an dieser Stelle gleichfalls nur die chemische Verschiebung der Protonen H<sup>4</sup>/H<sup>6</sup> erwähnt werden soll:  $\delta = 4.64$  (vollständige Daten: Versuchsteil). Verglichen mit dem entsprechenden Signal des Modellkohlenwasserstoffs 2,3-Pentadien (1,3-Dimethylallen,  $\delta = 4.89$ <sup>19)</sup>) fällt der Unterschied in den chemischen Verschiebungen,  $\Delta\delta = 0.25$ , deutlich geringer als zwischen **3** und (*E*)-2-Buten<sup>20)</sup> aus ( $\Delta\delta = 2.28$ ). Während die Olefinprotonen von **3** den abschirmenden Effekt des Benzolkerns auf Grund ihrer großen räumlichen Nähe zu ihm noch voll erfahren, sind die Allenprotonen von **17**, das vermutlich wie **3** (s. o.) als bei Raumtemperatur rasch äquilibrierendes Enantiomerenpaar vorliegt, wegen des sp-hybridisierten Zentralatoms dieser funktionellen Gruppe schon so weit nach außen verlagert, daß sich die hochfeldverschiebende Wirkung des Aromaten<sup>21)</sup> kaum noch auswirken kann.

In einer weiteren *cis*-Addition setzte man **3** nach Criegee<sup>22)</sup> mit Osmiumtetroxid in Pyridin/Ether um. Der dabei in 84% Ausbeute gebildete kristalline, braune<sup>22)</sup> Osmat-Pyridin-Komplex **18** wurde anschließend mit wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung zu dem Paracyclophandiol **19** zersetzt (71%). Dessen *cis*-1,2-Diolgeometrie wurde zwar nicht streng bewiesen; da aber auch andere Pyridinosmate unter den obigen Bedingungen unter Erhalt der Stereochemie hydrolysiert werden<sup>22)</sup>, ist wenig wahrscheinlich, daß sich **18** anders verhält. Überdies spricht wiederum die Hochfeldverschiebung von H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup> ( $\delta = 1.87$ , verglichen mit z. B.  $\delta = 3.8$  für 2,3-Butandiol<sup>23)</sup>) für die „innere“ Position dieser Wasserstoffatome.

Durch Reaktion von **3** mit 3-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan wurde schließlich 4,5-Expoxy[8]paracyclophan (**20**, 44%) dargestellt. Wie im Fall der anderen Dreiringderivate (s. o.) ist auch für **20** die chemische Verschiebung von H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup> erwähnenswert: diese Protonen absorbieren bei 1.65 und damit um rund 1 ppm höher als die Oxiranprotonen von *trans*-2,3-Dimethyloxiran ( $\delta = 2.57$ <sup>24)</sup>). Demnach ist auch für **20** die orthogonale Anordnung des aromatischen und des heterocyclischen Ringsystems wahrscheinlich.

Das Epoxid bietet sich zur Untersuchung der in **2** skizzierten Problematik des „inneren“ bzw. „äußeren“ Angriffs auf funktionelle Gruppen in der Molekülbrücke an. Üblicherweise werden Epoxide durch Nucleophile im Sinne einer S<sub>N</sub>2-Reaktion unter Inversion am attackierten Kohlenstoffatom geöffnet<sup>25)</sup>. Da dieser *trans*-Angriff in **20** aber durch den Benzolring erschwert oder gänzlich vereitelt werden sollte, könnte die in diesem Epoxid bestehende besondere sterische Situation die Reaktion u. U. auf einen retentiven Reaktionspfad zwingen<sup>26a-c)</sup>. Versuche, **20** mit wäßriger Natriumhydroxid-Lösung, dem zur Lösungsvermittlung Toluol zugesetzt war, bei 100°C zu öffnen<sup>27)</sup>, schlugen fehl. Auch eine Erhöhung der Hydroxid-Ionenkonzentration in der organischen Phase durch Zugabe von TEBA als Phasentransfer-Katalysator brachte keinen

Erfolg: in beiden Fällen wurde, wie die spektroskopische bzw. dünnschichtchromatographische Analyse zeigte, **20** quantitativ zurückerhalten. Als eines der wirksamsten Lösungsmittel für die alkalische Hydrolyse von hochsubstituierten und sterisch fixierten Epoxiden wird Dimethylsulfoxid (DMSO) beschrieben. So kann beispielsweise *trans*-4-*tert*-Butyl-1,2-epoxy-1-phenylcyclohexan mit Kaliumhydroxid in DMSO quantitativ in das entsprechende *trans*-Diol umgewandelt werden<sup>28</sup>). Entsprechende Versuche mit **20** blieben jedoch gleichfalls erfolglos. Dabei hätte sich ein 1,2-Diol, gleichgültig welcher Stereochemie, durch den Vergleich mit **19** vermutlich leicht nachweisen lassen. Der „innere“ Angriff wird also durch den schützenden Benzolring unmöglich gemacht, der „äußere“ durch eine unüberwindbare mechanistische Barriere (keine S<sub>N</sub>2-Reaktion unter Retention).

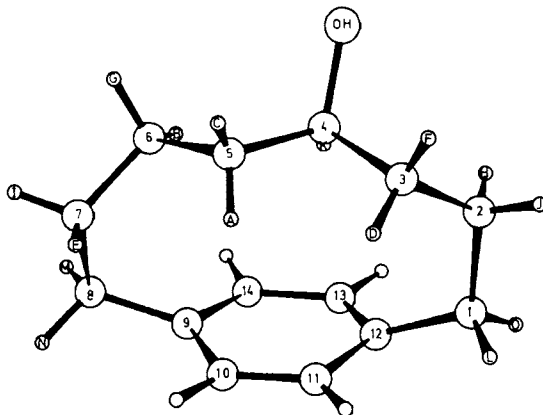
Andererseits gelingt die Ringöffnung mit Lithiumaluminiumhydrid glatt: Unter Standardbedingungen (Ether, 3 h Rückfluß) wird **20** zu [8]Paracyclophan-4-ol (**21**) reduziert (41%). Die Hoffnung, hierbei den Oxiranring unter Retention geöffnet zu haben, zerschlug sich allerdings bei Wiederholung der Reaktion mit Lithiumaluminiumdeuterid rasch: wie insbesondere die 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>29</sup>) zeigen (s. u.), ist die Isotopenmarkierung nicht, wie zunächst erwartet, in die 5-Position von **22** inkorporiert worden, sondern ausschließlich in 4-Stellung, d. h. das funktionalisierte Kohlenstoffatom trägt keinen Wasserstoffsubstituenten mehr.

Die wichtigsten NMR-Parameter von **21** faßt Tab. 1 zusammen.

Die Zuordnung der einzelnen Protonensignale erfolgte durch ausgiebige Doppelresonanz-Experimente und anschließende iterative Analyse. Wie der Spektrenvergleich von **21** und **22** zeigte, muß das <sup>1</sup>H-Multipllett bei  $\delta = 2.07$  dem in **22** durch Deuterium ersetzten Wasserstoffatom zugeschrieben werden. Ein mit selektiver Einstrahlung bei  $\delta_{\text{H}} = 2.07$  aufgenommenes <sup>13</sup>C-Spektrum von **21** zeigte Entkopplung der Resonanz bei  $\delta_{\text{C}} = 75.09$  und bewies damit, daß sich in **22** der Deuteriumsubstituent am Carbinylkohlenstoffatom befindet. Ausgehend von der dadurch gleichfalls bekannten Absorption des Carbinylprotons wurden jeweils die an drei benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Protonen als 5- bzw. 6-Spin-Systeme behandelt. Kopplungen über mehr als drei Bindungen ergaben keine beobachtbaren Signalaufspaltungen und blieben bei der Analyse unberücksichtigt. Für die Iterationsrechnungen wurden die Linienfrequenzen der am mittleren der drei Kohlenstoffatome befindlichen Protonen zugeordnet, am Kettenende gleichzeitig die der benzyllischen Protonen. Mit den Resultaten von sechs derartigen Simulationen konnte das Gesamtspektrum der aliphatischen Kette rekonstruiert werden. Im <sup>13</sup>C-Spektrum von **21** erfolgten die Zuordnungen von C-2, -4, -5 und -6 durch selektive <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Doppelresonanz, die von C-1, -3, -7 und -8 durch Vergleich mit dem Spektrum des [8]Paracyclophans, das ebenfalls durch <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Experimente zugeordnet worden war.

Zur Ermittlung der relativen Orientierung der Protonen anhand der vicinalen H,H-Kopplungen wurde angenommen, daß **21** dieselbe Geometrie besitzt, wie die von Allinger und Mitarbb. röntgenographisch untersuchte [8]Paracyclophan-4-carbonsäure<sup>30</sup>). Aus den in der Literatur angegebenen Atomkoordinaten lassen sich die verschiedenen HCCH-Torsionswinkel berechnen, die bei der getroffenen Zuordnung (Tab. 1) sehr gut mit den experimentellen Kopplungskonstanten in **21** korrelieren. Demnach ragt das am stärksten abgeschirmte Proton A ( $\delta = -0.25$ ) ins Molekülinnere. In der Carbonsäure wurde im übrigen für das entsprechende Proton dieselbe chemische Verschiebung gefunden<sup>30</sup>).

Zur Erklärung dieser Beobachtung wird angenommen, daß **20** in Gegenwart von Lithiumaluminiumhydrid bzw. -deuterid zunächst zu [8]Paracyclophan-4-on isomerisiert, das anschließend auf üblichem Wege zu **21** bzw. **22** reduziert wird. Isomerisierung

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **21**<sup>29)</sup>

| Proton | $\delta^a)$ | Proton | $\delta$ | Proton | $\delta$  |
|--------|-------------|--------|----------|--------|-----------|
| A      | -0.251      | G      | 1.446    | M      | 2.424     |
| B      | 0.668       | H      | 1.505    | N      | 2.907     |
| C      | 0.816       | I      | 1.703    | O      | 2.942     |
| D      | 0.869       | J      | 1.769    | OH     | 0.90      |
| E      | 1.292       | K      | 2.072    | Ar-H   | 7.30–7.20 |
| F      | 1.303       | L      | 2.395    |        |           |

| Protonen | $J(\text{gem})^b)$<br>[Hz] | Protonen | $J(\text{gem})$<br>[Hz] | Protonen | $J(\text{gem})$<br>[Hz] |
|----------|----------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|
| L O      | -13.0                      | A C      | -14.7                   | E I      | -14.0                   |
| H J      | -14.2                      | B G      | -14.6                   | M N      | -13.0                   |
| D F      | -15.0                      |          |                         |          |                         |

| H-C-C-H | $J(\text{vic})$<br>[Hz] | Torsions-<br>winkel [°] <sup>c)</sup> | H-C-C-H | $J(\text{vic})$<br>[Hz] | Torsions-<br>winkel [°] |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------|-------------------------|-------------------------|
| L-1-2-J | 5.3                     | 45                                    | C-5-6-G | 9.3                     | 25                      |
| L-1-2-H | 11.5                    | 159                                   | C-5-6-B | 7.0                     | 146                     |
| O-1-2-J | 3.7                     | -74                                   | A-5-6-G | 7.7                     | 140                     |
| O-1-2-H | 5.1                     | 39                                    | A-5-6-B | 3.7                     | 100                     |
| J-2-3-D | 1.6                     | -95                                   | G-6-7-I | 8.0                     | 22                      |
| J-2-3-F | 9.0                     | 19                                    | G-6-7-E | 1.6                     | -92                     |
| H-2-3-D | 9.4                     | 149                                   | B-6-7-I | 1.7                     | -96                     |
| H-2-3-F | 1.6                     | -98                                   | B-6-7-E | 9.7                     | 150                     |
| D-3-4-K | 3.7                     | -102                                  | I-7-8-N | 4.1                     | -60                     |
| F-3-4-K | 5.8                     | 146                                   | I-7-8-M | 5.3                     | 47                      |
| K-4-5-C | 9.2                     | -163                                  | E-7-8-N | 5.2                     | 52                      |
| K-4-5-A | 2.3                     | 84                                    | E-7-8-M | 11.1                    | 158                     |

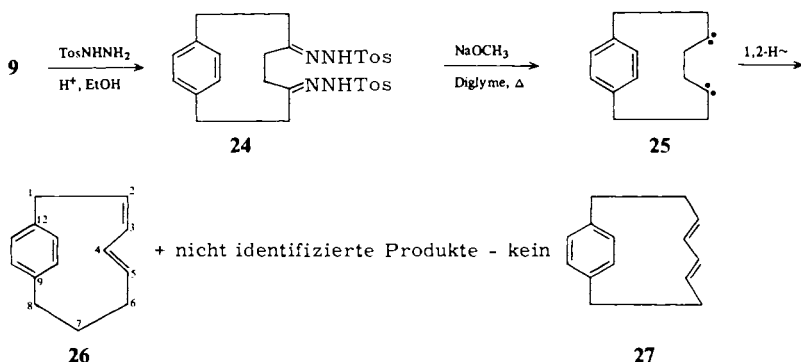
| C-Atom | $\delta^d)$ | C-Atom | $\delta$  | C-Atom | $\delta$  |
|--------|-------------|--------|-----------|--------|-----------|
| 1      | 36.92, t    | 5      | 38.20, t  | 10     | 130.35, d |
| 3      | 35.73, t    | 6      | 24.16, t  | 11     | 130.35, d |
| 8      | 35.48, t    | 7      | 31.05, t  | 13     | 129.70, d |
| 2      | 29.48, t    | 9      | 140.64, s | 14     | 129.66, d |
| 4      | 75.09, d    | 12     | 140.49, s |        |           |

a) Rel. zu int. TMS ( $\delta = 0.000$ ),  $\pm 0.001$  ppm. - b)  $\pm 0.1$  Hz. - c) Berechnet aus den Atomkoordinaten für [8]Paracyclophan-4-carbonsäure<sup>30)</sup>. - d) Rel. zu  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.05$ ).

gen von Epoxiden zu Aldehyden und Ketonen in Gegenwart verschiedener Metallhydride sind in beträchtlicher Zahl bekannt<sup>31a, b)</sup>, allerdings wird in den meisten Fällen dem Reaktionsgemisch zur Beschleunigung der Umlagerung eine Lewis-Säure zugesetzt (Aluminiumtrichlorid, Bortrifluorid).

Die basische Ringöffnung von Epoxiden wird gerne als Modellreaktion für den zweiten Schritt der elektrophilen Bromaddition an Alkene herangezogen. Da sich **20** der Öffnung zum Diol widersetzt (s. o.), war auch zu erwarten, daß **3** nur langsam – oder gar nicht – mit Brom reagiert. Die bei 0°C in Chloroform durchgeführte Reaktion liefert nach 2 Stunden neben 14% Ausgangsmaterial **3** und viel nicht identifizierbarem, polymerem Material in 16proz. Ausbeute 4,5-Dibrom[8]paracyclophan (**23**), dem auf Grund von Modellbetrachtungen und Kernresonanzspektren eine *cisoid*e Anordnung der Bromsubstituenten zugeschrieben wird. Im Habitus und z. T. auch in der Feinaufspaltung der Multipletts gleicht das <sup>1</sup>H-Spektrum von **23** demjenigen des *cis*-Diols **19**. Die chemische Verschiebung der auf den Benzolring weisenden Methinprotonen H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup>,  $\delta = 2.33$ , ist mit den entsprechenden Signalen der Modells substanz 3,4-Dibromhexan, die durch Anlagerung von Brom an (*E*)-3-Hexen hergestellt wurde, zu vergleichen:  $\delta = 4.17$ . Über den detaillierten Mechanismus dieser weiteren *cis*-Addition von **3** sagt der stereochemische Befund jedoch wenig aus: zwar ist die intermediäre Bildung eines symmetrischen Bromonium-Ions unwahrscheinlich, aber statt über ein „offenes“ sekundäres Carbenium-Ion, das mit Bromid-Ionen zu **23** abreagiert, könnte die Reaktion auch unter Beteiligung des Benzolkerns als Nachbargruppe ablaufen (s. entsprechende Beispiele und Produkte in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup>). Möglicherweise dienen die dabei gebildeten  $\sigma$ -Komplexe auch als Vorstufen der erwähnten polymeren Reaktionsprodukte, die bei Bromierung von **3** bei Raumtemperatur im übrigen ausschließlich entstehen.

Nachdem mit dem Olefin **3** bzw. dem Allen **17** zwei Verbindungen vorlagen, die in der Polymethylenbrücke eine isolierte bzw. zwei kumulierte Doppelbindungen besitzen, wurde nach einer Reaktion gesucht, die einen Weg zu konjugierten Dienen bot. Da aus den erwähnten Gründen dabei keine kationischen Zwischenverbindungen durchlaufen werden durften, erschien eine Carbeneinschiebungsreaktion am geeignetsten. Als Ausgangsmaterial bot sich das gut zugängliche<sup>6)</sup> Diketon **9** an, das mit *p*-Toluolsulfonhydrazid in Ethanol in quantitativer Ausbeute (95%) in das Bishydrazon **24** übergeführt wurde.





Zersetzung von **24** mit Natriummethylat in Diglyme bei 155 °C ergab unter Stickstoffentwicklung ein komplexes Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Massenspektrum die höchste Masse bei  $m/e = 184$  ( $C_{14}H_{16}$ ) aufwies. Säulen- und anschließende gaschromatographische Zerlegung lieferte in schlechter Ausbeute (6%) eine spektroskopisch reine Verbindung, der Struktur **26** zugeordnet wird. Der Vergleich des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums von **26** mit demjenigen von **1** legt die Konstitution eines [8]Paracyclophan-2,4-diens nahe. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt Signale von vier olefinischen Protonen. Da von **26** kein Hochfeld- $^1H$ -Spektrum zur Verfügung stand, konnten diese Absorptionen nicht vollständig analysiert werden (s. Exper. Teil). Die vicinalen Kopplungskonstanten des am stärksten entschirmten und des am stärksten abgeschirmten olefinischen Protons deuten jedoch an, daß ersteres an einer *cis*-konfigurierten, letzteres an einer *trans*-konfigurierten Doppelbindung beteiligt ist. Die relative Abschirmung des letztgenannten Protons spricht möglicherweise dafür, daß die mehr über dem Zentrum des aromatischen Ringes gelegene Doppelbindung *trans*-konfiguriert ist. Demnach wäre **26** das [8]Paracyclophan-*cis*-2,*trans*-4-dien. Starke Verbreiterungen bei den Signalen der aromatischen Protonen und Kohlenstoffatome legen mittelschnelle Austauschprozesse bei Raumtemperatur nahe. Versuche, durch Temperaturerhöhung Koaleszenzen zu erreichen, führten zur Zersetzung der Substanz. Wengleich diese Strukturzuordnung keineswegs eindeutig ist, erscheint ausgeschlossen, daß bei der obigen *Bamford-Stevens*-Reaktion das Biscarben **25** in ein Dien wie **27** oder eins seiner geometrischen Isomeren übergeht.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeiten 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. Simulation und iterative Analyse mit einer modifizierten Version des QCPE-Programms Nr. 111 (LAOCOON 3). Mit \* oder \*\* bezeichnete Zuordnungen sind vertauschbar. – IR-Spektren: Beckman Acculab 4 und Beckman IR-4240. – UV-Spektren: Cary 17. – Massenspektren: Varian MAT CH-7. – Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop, unkorrt. – Gaschromatographie: Varian 920 (präparativ), Perkin-Elmer F-11 (analytisch).

*trans*-[8]Paracyclophan-4-*en*-3,6-dion (**8**): Zu 5.30 g (26.8 mmol) **4** und 7.00 g (71.4 mmol) wasserfreiem Kaliumacetat in 120 ml absol. Methanol wurde bei 0 °C unter starkem Rühren während 4 h eine Lösung von 4.80 g (30.4 mmol) Brom in 30 ml absol. Methanol getropft. Dabei fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus. Nach beendeter Bromzugabe wurde das Reaktionsgemisch in 600 ml 2 *N*  $H_2SO_4$  gegeben und 1 d stehengelassen. Anschließend extrahierte man dreimal mit je 200 ml Dichlormethan, wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser und destillierte nach Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel ab. Das feste Rohprodukt wurde i. Vak. ( $10^{-3}$  Torr, 60 °C) sublimiert und aus Ethanol umkristallisiert: 3.56 g **8** (62%, Lit.<sup>5a)</sup> 47%). In den spektroskopischen Eigenschaften stimmte **8** mit den Angaben der Lit.<sup>5a)</sup> überein. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 203.11$  (s; C-3, C-6), 139.53 (s; C-9, C-12), 129.91 und 129.39 (d; C-4, C-5; C-10, C-11, C-13, C-14), 33.20 (t; C-1, C-8), 45.84 (t; C-2, C-7).

*trans*-[8]Paracyclophan-4-en (**3**): Zu einer Suspension von 2.10 g (5.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml absol. Ether wurde unter starkem Rühren bei 0°C vorsichtig eine ebenfalls gekühlte Suspension von 20.60 g (154.8 mmol) Aluminiumtrichlorid in 30 ml absol. Ether gegeben. Nach Zugabe von 1.07 g (5.0 mmol) **8** wurde 3 h unter Rückfluß gekocht und danach unter Eiskühlung mit 40 ml Essigester und 80 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, die wäßrige dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren erhaltene Rohprodukt wurde bei 55°C/10<sup>-3</sup> Torr in einer Kugelrohrdestillationsapparatur fraktioniert: 0.69 g **3** (65%, Lit.<sup>5a</sup>) 52%). Um analysenreines **3** zu erhalten, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch vorgereinigt (Kieselgel, Hexan) und gaschromatographisch getrennt (3 m SE 39, 150°C). – <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, UV- und Massenspektrum stimmen mit den Literaturangaben<sup>5a</sup>) überein. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 140.89 (s; C-9, C-12), 129.36 (d; C-10, C-11, C-13, C-14), 125.37 (d; C-4, C-5), 34.92 (t; C-1, C-8), 32.65\* (t; C-2, C-7), 31.12\* (t; C-3, C-6).

*Reduktion des 3,6-Bis(ethylendithioacetals) 10 zu 3*: Zu einer Lösung von 1.76 g (8.1 mmol) [8]Paracyclophan-3,6-dion (**9**)<sup>7</sup>) in 70 ml Eisessig und 20 ml destilliertem Bortrifluorid-etherat wurden unter Rühren 3.20 g (34.0 mmol) 1,2-Ethandithiol in 20 ml Eisessig getropft: hellbrauner Niederschlag. Nach 1 d wurden nochmals 5 ml Bortrifluorid-etherat zugegeben, der Bodenkörper nach weiteren 2 d abgesaugt, mit viel Eisessig gewaschen und über Kaliumhydroxid i. Hochvak. (10<sup>-3</sup> Torr, 50°C) getrocknet: 2.32 g (78%) **10**.

Eine Probe von 0.2 g (0.54 mmol) **10** wurde in 40 ml Ethylacetat in Gegenwart von 1.5 g Raney-Nickel (Aktivitätsstufe W 2) 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Katalysators über eine kurze Kieselgelsäule wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohgemisch (0.100 g, 98%) durch präparative Gaschromatographie zerlegt (6 m Carbowax 20 M, 130°C): Fraktion 1 (relative Retentionszeit: 0.7; Produktanteil: 8%): Bicyclo[8.2.2]tetradec-1(12)-en<sup>1</sup>); Fraktion 2 (1.0; 12%): [8]Paracyclophan (**1**); Fraktion 3 (1.2; 80%): [8]Paracyclophan-4-en (**3**).

#### *Reduktion von 3,6-Bis(tosyloxy)[8]paracyclophan (12) mit Metallhydriden*

a) *Lithiumaluminiumhydrid*: Zu einer Lösung von 0.75 g (1.4 mmol) **12**<sup>1</sup>) in 100 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff 2.00 g (55.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid gegeben und 4 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde bei -15°C hydrolysiert, mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen (Magnesiumsulfat) und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein halbfestes Rohprodukt erhalten (0.21 g, 80%), das gaschromatographisch fraktioniert wurde (6 m Carbowax 20 M, 150°C): Fraktion 1 (relative Retentionszeit: 1.0; Produktanteil: 24%): [8]Paracyclophan (**1**); Fraktion 2 (1.15; 32%): Gemisch aus [8]Paracyclophan-3-en und [8]Paracyclophan-4-en (**3**). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 3-Isomeren wurde durch Spektrensubtraktion ermittelt: δ = 7.01 (m, 4H, Aromaten), 4.45 (m, 2H, =CH) und 2.82–1.25 (m, 12H, Brücken-CH<sub>2</sub>).

b) *Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)*: Zu einer Lösung von 1.00 g (1.9 mmol) **12** in 50 ml absol. Toluol wurde bei 0°C unter Stickstoff eine Lösung von 1.49 g (10.5 mmol) DIBAH in 5 ml absol. Toluol getropft. Nach 3 h wurde wie unter a) aufgearbeitet; Rohausb. 0.19 g (54%), davon **1** (15%) und [8]Paracyclophan-3-en bzw. [8]Paracyclophan-4-en (**3**, 10%) (GC-Analyse).

c) *Lithiumbortriethylhydrid (Super-Hydrid)*: Zu 0.32 g (0.6 mmol) **12** in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei 0°C unter Stickstoff 2.4 ml (2.4 mmol) einer 1 N Super-Hydrid-Lösung in Tetrahydrofuran (EGA-Chemie) gegeben. Nach 3 h bei Raumtemp. wurde bei 0°C hydrolysiert und mit 2 ml 2 N NaOH und 1.2 ml 35proz. Wasserstoffperoxid-Lösung 1 h behandelt. Aufarbeitung wie oben lieferte 0.096 g (84%) Reduktionsprodukt, davon **1** (13%) und [8]Paracyclophan-Isomerengemisch (23%, GC-Analyse).

*Reaktion von 3 mit Dichlorcarben*

a) *Makosza-Methode*<sup>10)</sup>: Eine Suspension von 0.4 g (2.2 mmol) **3**, 6.2 ml (77.1 mmol) Chloroform, 1.5 ml 50proz. wäßriger Natronlauge und 70 mg (0.3 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt. Das gelbbraune Reaktionsgemisch wurde in 50 ml Wasser gegeben und die anorganische Phase dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das nach Abziehen des Solvens verbleibende Rohprodukt dickschichtchromatographisch (Pentan) gereinigt: 0.26 g (45%) farblose Kristalle (Pentan, Schmp. 60–61 °C) von *6,6-Dichlortricyclo[9.2.2.0<sup>5,7</sup>]pentadeca-1(13),11,14-trien (14)*: IR (KBr): 3050 (w, Ar-H), 3010 (m, Cycloprop.-H), 2930 (vs) und 2859 (s, CH<sub>2</sub>), 1145 (s, CH<sub>2</sub>), 1063 (s, Cycloprop.-H), 815 (s), 808 (s) und 770 cm<sup>-1</sup> (s, Ar-H). – <sup>1</sup>H-NMR\*: δ = 7.23 (dd, J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz, 2H), 7.07 (dd, J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz, 2H), 3.09 (dd, 2H, benzyl. H), 2.29 (dt, 2H), 2.15 (m, 2H), 2.00 (dd, 2H), 1.42 (m, 2H), 0.51 (m, 2H, 3'-H, 6'-H), 0.07 (m, 2H, 4-H, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 138.72 (s, C-9, C-12), 129.98\* (d, C-10, C-13), 128.09\* (d, C-11, C-14), 67.73 (s, C-15), 38.69 (d, C-4, C-5), 35.35 (t, C-8, C-1), 30.93\*\* (t, C-6, C-3), 27.19\*\* (t, C-7, C-2). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 276 (sh, 2.70), 269 (2.74), 263 (sh, 2.67), 223 nm (3.80). – MS (70 eV): m/e = 268 (10%, M<sup>+</sup>), 233 (19), 197 (29), 185 (14), 155 (16), 129 (21), 117 (100), 115 (28), 104 (74), 91 (67). – C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. 268.0776 Gef. 268.0780 (MS)

b) *Dehmlow-Methode*<sup>11)</sup>: Eine Suspension von 0.372 g (2.0 mmol) **3**, 2.5 ml Chloroform, 0.4 g (2.2 mmol) Natriumtrichloracetat und 0.020 g (0.1 mmol) TEBA wurde 6 h bei 80 °C gerührt. Aufarbeitung wie unter a) lieferte 0.219 g (41%) **14**.

*Reaktion von 3 mit Dibromcarben*<sup>13)</sup>: Eine Suspension von 0.150 g (0.81 mmol) **3**, 10.6 g (4.24 mmol) Bromoform, 0.6 ml 50proz. wäßriger Natronlauge und 4 mg (0.02 mmol) TEBA wurde 3 d bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und nach Trocknen (Magnesiumsulfat) das Lösungsmittel und überschüssiges Bromoform i. Vak. entfernt. Dickschichtchromatographische Trennung an Kieselgel (Pentan/Tetrachlormethan = 4:1 v/v) lieferte 0.170 g (60%) *6,6-Dibromtricyclo[9.2.2.0<sup>5,7</sup>]pentadeca-1(13),11,14-trien (15)* als farbloses, halbfestes Produkt, das sich an der Luft rasch verfärbt. – IR (Film): 3095 (w, Ar-H), 3015 (m, Cycloprop.-H), 2935 (vs) und 2860 (s, CH<sub>2</sub>), 1618 (m), 1510 (s, Ar-H), 1445 (m), 1350 (m), 1160 (m, CH<sub>2</sub>), 1055 (s, Cycloprop.-H), 982 (m), 810 (s), 725 (s) und 688 cm<sup>-1</sup> (m, Ar-H). – <sup>1</sup>H-NMR\*: δ = 7.13 (AA'BB'-m, 4H, Aromaten-H), 3.33–2.93 (m, 2H, benzyl. H), 2.57–1.21 (m, 8H), 0.81–0.43 (m, 2H, 3'-H, 6'-H), 0.29–0.00 (m, 2H, 4-H, 5-H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 277 (2.61), 270 (2.68), 222 nm (3.83). – MS (70 eV): m/e = 356 (2%, M<sup>+</sup>), 197 (60), 155 (20), 141 (15), 131 (31), 117 (100), 104 (83), 91 (64), 77 (28), 65 (20). – C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> Ber. 357.9756 Gef. 357.9784 (MS)

*Tricyclo[9.2.2.0<sup>5,7</sup>]pentadeca-1(13),11,14-trien (16)*: In 40 ml flüssigem Ammoniak wurden 0.150 g (6.5 mmol) Natrium gelöst und unter Rühren bei –70 °C innerhalb von 20 min mit 0.268 g (1.0 mmol) **14**, gelöst in 5 ml absol. Ether, versetzt. Zum farblosen Reaktionsgemisch wurden nochmals 0.15 g (6.5 mmol) Natrium gegeben und nach 2 h bei –70 °C mit 0.7 g (7.3 mmol) Ammoniumcarbonat neutralisiert. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der weiß-gelbe Rückstand in Ether/Wasser aufgenommen, mehrfach mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde an einer Mitteldruckapparatur säulenchromatographisch (Petroleumäther 50–70 °C/Ether = 8:2) getrennt: 0.085 g (43%) **16** als farbloses Öl. – IR (Film): 3055 (s, Ar-H), 3015 (s, Cycloprop.-H), 2915 (vs) und 2855 (vs, CH<sub>2</sub>), 1622 (m), 1613 (m), 1511 (m, Ar-H), 1445 (s, CH<sub>2</sub>), 1348 (m), 1220 (m), 1070 (m), 1005 (s, Cycloprop.-H), 889 (s), 804 (s),

\* Gerüstbezeichnung entsprechend der Cyclophan-Nomenklatur.

790  $\text{cm}^{-1}$  (m, Ar-H). –  $^1\text{H-NMR}^*(32)$ :  $\delta = 7.23$  (dd,  $J_1 = 7.8$ ,  $J_2 = 1.7$  Hz, 2H), 7.07 (dd,  $J_1 = 7.8$ ,  $J_2 = 1.7$  Hz, 2H), 3.05 (ddd,  $J_{11'} = J_{88'} = 12.8$ ,  $J_{12} = J_{78} = 5.8$ ,  $J_{12'} = J_{87'} = 2.1$  Hz, 2H, 1-H, 8-H), 2.27 (dt,  $J_{12} = J_{87} = 12.8$ ,  $H_{1'1} = J_{78} = 5.8$  Hz, 2H, 1'-H, 8'-H), 1.90 (m,  $J_{23} = J_{76} = 8.8$ ,  $J_{23'} = J_{76'} = 1.0$  Hz, 2H, 2'-H, 7'-H), 1.40 (m,  $J_{22'} = J_{77'} = 14.5$ ,  $J_{23'} = J_{76'} = 9.5$ ,  $J_{24} = J_{74} = 0.9$ ,  $J_{25} = J_{75} = 0.9$  Hz, 2H), 1.44 (m,  $J_{33'} = J_{66'} = 14.7$ ,  $J_{34} = J_{64} = 2.0$ ,  $J_{35} = J_{65} = 2.0$  Hz, 2H, 3-H, 6-H), 0.49 (m,  $J_{3'4} = J_{6'4} = 4.5$ ,  $J_{3'5} = J_{6'5} = 4.5$  Hz, 2H, 3'-H, 6'-H), –0.28 (m, 2H, 15-H, 15'-H), –0.67 (m, 2H, 4-H, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 139.24$  (s, C-9, C-12), 130.01\* (d, C-11, C-14), 128.48\* (d, C-10, C-13), 35.83 (t, C-1, C-8), 31.99\*\* (t, C-2, C-7), 31.02\*\* (t, C-3, C-6), 22.25 (d, C-4, C-5), 15.46 (t, C-15). – UV (Ethanol)  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 278 (sh, 2.58), 271 (2.63), 265 (sh, 2.43), 224 nm (3.84). – MS (70 eV):  $m/e = 200$  (40%,  $\text{M}^+$ ), 186 (12), 171 (24), 154 (55), 144 (20), 129 (48), 117 (69), 104 (99), 91 (100), 77 (26). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$  Ber. 200.1565 Gef. 200.1570 (MS)

**Methylenierung von 3 mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid**: In eine Suspension von 0.25 g (1.3 mmol) **3** in 10 ml Dichlormethan und 0.020 g Kupfer(I)-chlorid wurde bei Raumtemp. nach Lit.<sup>16)</sup> Diazomethan eingeleitet [aus 2.0 g (19.3 mmol) *N*-Nitrosomethylharnstoff durch Zersetzung mit 40proz. wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung]. Nach Abfiltrieren von polymeren Substanzen und des Katalysators wurde die Reaktionslösung am präparativen Gaschromatographen (6 m SE 30, 150°C) fraktioniert: Fraktion 1 (relative Retentionszeit: 1.0; Produktanteil: 27%): **3**, Fraktion 2 (1.5; 21%): **16**. Weitere Fraktionen enthielten Produkte, die im MS als höchste Massen  $m/e = 200$  (Isomeres von **16**), 214 ( $3 + 2 \times \text{CH}_2$ ) und 228 ( $3 + 3 \times \text{CH}_2$ ) aufwiesen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser instabilen Produkte zeigte Signale im Bereich von  $\delta = 6.9 - 5.8$ .

[9]Paracyclophan-4,5-dien (**17**): Zu 0.73 g (0.5 mmol) **15** in 20 ml absol. Ether wurden bei 0°C langsam 3 ml 2 *N* Methylolithium (6.0 mmol) in Ether gegeben, 2 h bei Raumtemp. belassen und anschließend bei 0°C hydrolysiert. Das nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Pentan dickschichtchromatographisch gereinigt: 0.064 g (65%) **17**, farbloses Öl. – IR (Film): 3007 (m, Ar-H), 2925 (vs) und 2855 (s,  $\text{CH}_2$ ), 1947 (m, –CH=C=CH–), 1443 (s,  $\text{CH}_2$ ), 875 (m), 820 (m) und 802  $\text{cm}^{-1}$  (s, Ar-H). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.09$  (AA'BB'-m, 4H, Ar-H), 4.64 (m, 2H, –CH=C=CH–), 2.92 (m, 2H, Benzyl-H), 2.73 – 1.22 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 202.00$  (s, C-5), 138.78 (s, C-10, C-13), 130.27 (d) und 128.45 (d, C-11, C-12, C-14, C-15), 92.00 (d, C-4, C-6), 35.93 (t, C-1, C-9), 30.31\* (t, C-2, C-8), 25.31\* (t, C-3, C-7). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 277 (2.54), 268 (2.57), 261 (sh, 2.52), 218 nm (3.73). – MS (70 eV):  $m/e = 198$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 186 (26), 176 (53), 169 (65), 155 (68), 142 (42), 141 (52), 129 (48), 128 (31), 115 (45), 104 (42), 91 (22).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$  (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 92.03 H 8.95

**Osmat-Pyridin-Komplex (18)**<sup>22)</sup>: Zu einer Lösung von 0.219 g (1.2 mmol) **3** und 0.19 ml (2.5 mmol) Pyridin in 5 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff 0.2 g (0.8 mmol) Osmiumtetroxid gegeben; die Reaktionsmischung wurde sofort braun und verfestigte sich. Nach 30 min wurde abgesaugt: 0.593 g (84%) **18** als an der Luft kurzzeitig stabiler, kristalliner Komplex, der sofort weiterverarbeitet wurde. – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3070 (w) und 3040 (w, Ar-H), 2922 (s) und 2850 (s,  $\text{CH}_2$ ), 1608 (s), 1483 (m), 1452 (vs), 1343 (m), 1210 (m), 1158 (m), 1066 (s), 828 (vs), 690  $\text{cm}^{-1}$  (s, Ar-H, Pyridin-H). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.66$  (ps-d, 4H, Pyridin-H), 7.96 – 6.76 (m, 6H, Pyridin-H), 7.13 (s, 4H, Aromaten-H), 3.23 – 0.66 (m, 14H, Brücken- $\text{CH}_2$ ).

*cis*-[8]Paracyclophan-4,5-diol (**19**)<sup>22)</sup>: Unter Schütteln wurden 0.562 g (0.94 mmol) **17** mit 1 g Mannit in 20 ml 10proz. wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 d mit Dichlormethan im Flüssig-flüssig-Extraktor extrahiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit

\* Siehe Fußnote S. 484.

Benzol/Essigester/Ethanol (6:1:1) getrennt und nach Umkristallisation (Chloroform) 0.147 g (71%) **19** in Form farbloser Nadeln (Schmp. 89 °C) erhalten. – IR (KBr): 3390 (s, OH), 2918 (s) und 2843 (m, CH<sub>2</sub>), 1438 (m, CH<sub>2</sub>), 1160 cm<sup>-1</sup> (m, C–O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.20 (dd, J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 2H), 7.05 (dd, J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 2H), 2.94 (ps-dt, 2H, benzyl. H), 2.41 (ddd, 2H, benzyl. H), 1.87 (ps-t, 2H, 4-H, 5-H), 1.79 (m, 2H), 1.53 (m, 4H), 1.31 (m, 2H), 1.03 (m, 2H, 3'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 140.41 (s, C-9, C-12), 130.40 (d) und 129.56 (d, C-10, C-11, C-13, C-14), 74.48 (d, C-4, C-5), 35.41 (t, C-1, C-8), 34.52\* (t, C-3, C-6), 29.11\* (t, C-2, C-7). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 280 (sh, 2.66), 272 (2.71), 265 (sh, 2.69), 225 nm (3.83). – MS (70 eV): m/e = 220 (6%, M<sup>+</sup>), 202 (23), 184 (22), 176 (17), 158 (83), 145 (37), 130 (76), 117 (100), 115 (36), 104 (86), 91 (84), 73 (31). – C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. 220.1463 Gef. 220.1478 (MS)

**4,5-Epoxy[8]paracyclophan (20)**: Zu 0.34 g (1.8 mmol) **3** in 15 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung portionsweise 0.480 g (2.8 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure gegeben und 3 d unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:2) säulenchromatographisch getrennt: 0.157 g (44%) **20** als farblose Kristalle (Benzol) vom Schmp. 73 °C. – IR (KBr): 2975 (m) und 2930 (vs, CH<sub>2</sub>), 1445 und 1431 (m, CH<sub>2</sub>), 1215 (m, C–O), 979 (m), 913 (m), 886 (s), 873 (m), 818 (m) und 805 cm<sup>-1</sup> (m, Ar–H). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.14 (dd, J<sub>1</sub> = 7.7, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 2H), 7.06 (dd, J<sub>1</sub> = 7.7, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 2H), 3.06 (ddd, 2H, benzyl. H), 2.26 (ps-dt, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.74 (dd, 2H), 1.65 (ps-d, „J“ = 7.6 Hz, 2H), 1.48 (m, 2H), 0.71 (m, 2H, 3'-H, 6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 138.98 (s, C-9, C-12), 129.91 (d) und 128.58 (d, C-10, C-11, C-13, C-14), 63.97 (d, C-4, C-5), 35.05 (t, C-1, C-8), 30.41\* (t, C-2, C-7), 27.97\* (t, C-3, C-6). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 277 (sh, 2.61), 269 (2.64), 264 (sh, 2.55), 222 nm (3.86). – MS (70 eV): m/e = 202 (27%, M<sup>+</sup>), 158 (72), 145 (67), 143 (25), 131 (92), 117 (100), 115 (53), 104 (79), 91 (81), 77 (32), 67 (21).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97 Gef. C 83.65 H 9.18

**Reaktionen des Epoxids 20 mit Hydroxiden**: a) Ein Gemisch von 0.072 g (0.7 mmol) **20**, 2 ml 50proz. wäßriger Natronlauge und 7 ml Toluol wurde 1 d unter starkem Rühren auf 100 °C erhitzt. Danach wurde 1 d im Flüssig-flüssig-Extraktor mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels anfallenden Feststoff handelt es sich laut spektroskopischen und dünnschichtchromatographischen Untersuchungen um Ausgangsmaterial **20**. – b) Wiederholung des Experiments in Gegenwart von 0.020 g TEBA führte zum gleichen Resultat. – c) In 4 ml Dimethylsulfoxid wurden 0.025 g (0.12 mmol) **20** mit 1 ml 50proz. wäßriger Natronlauge 6 h auf 80 °C erhitzt. Aufarbeitung wie unter a) lieferte **20** quantitativ zurück.

**Reduktion von 20 mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. -deuterid**: In 5 ml absol. Ether wurden 0.075 g (0.37 mmol) **20** und 0.045 g (1.22 mmol) Lithiumaluminiumhydrid 3 h unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges Hydrid wurde bei 0 °C mit Eiswasser zersetzt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Das nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels isolierte Rohprodukt wurde dickschichtchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:2) getrennt: 0.031 g (41%) **[8]Paracyclophan-4-ol (21)**, farblose Nadeln (Hexan) vom Schmp. 73 °C. – IR (KBr): 3250 (m, OH), 2928 (vs) und 2855 (s, CH<sub>2</sub>), 1505 (w), 1453 (m), 1441 (m), 1073 (m, C–O), 972 (m), 859 (w), 803 (m) und 724 cm<sup>-1</sup> (w, Ar–H). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 7.17–6.82 (AA'BB'-m, 4H, Ar-H), 3.13–0.41 (m, 15H, Brücken-CH<sub>2</sub>, –OH), –0.25 (m, 1H, A-H, vgl. Diskussion des 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums im Hauptteil). – MS (70 eV): m/e = 204 (13%, M<sup>+</sup>), 159 (10), 145 (13), 143 (16), 131 (21), 129 (25), 117 (56), 115 (30), 104 (100), 103 (22), 91 (76), 77 (31).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O (204.3) Ber. C 82.30 H 8.87 Gef. C 82.55 H 9.43

Wiederholung der Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid [0.117 g (0.58 mmol) **20**, 0.050 g (1.22 mmol) Deuterid, 10 ml absol. Ether] unter den gleichen Bedingungen wie oben lieferte 0.051 g (43%) 4-Deuterio[8]paracyclophan-4-ol (**22**), farblose Nadeln (Benzol), Schmp. 71 °C. – IR (KBr): 3235 (s, OH), 2930 (vs) und 2868 (s, CH<sub>2</sub>), 1508 (m), 1452 (m), 1182 (m), 1098 (m, C–O), 952 (m), 803 (m), 725 cm<sup>-1</sup> (w, Ar–H). – <sup>1</sup>H-NMR: siehe Hauptteil. – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 279 (sh, 2.18), 272 (2.25), 266 (sh, 2.17), 226 nm (3.58). – MS (70 eV): m/e = 205 (71%, M<sup>+</sup>; Deuterierungsgrad laut MS-Analyse<sup>33</sup>): 187 (19), 176 (12), 159 (20), 144 (33), 133 (42), 117 (71), 104 (100), 91 (83), 78 (15). – C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>DO Ber. 205.1592 Gef. 205.1572 (MS)

**Brom-Addition an 3**: Zu einer Lösung von 0.305 g (1.6 mmol) **3** in 5 ml absol. Tetrachlormethan wurden bei 0 °C 0.260 g (1.6 mmol) Brom in 1 ml Tetrachlormethan gegeben und anschließend 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit Natriumhydrogensulfid-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene ölig-braune Produktgemisch wurde an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (50–70 °C) (1:1) säulenchromatographisch getrennt: Fraktion 1: 0.042 g (14%) **3**; Fraktion 2: 0.091 g (16%) 4,5-Dibrom[8]paracyclophan (**23**), farblose Kristalle (Chloroform), Schmp. 107 °C. – IR (KBr): 3015 (m, =C–H), 2932 (m) und 2855 (m, CH<sub>2</sub>), 1503 (s) und 1443 (vs, CH<sub>2</sub>), 1260 (s), 802 (m, C=C), 655 cm<sup>-1</sup> (m, C–Br). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.26 (dd, J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.7 Hz, 2H), 7.10 (dd, J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.7 Hz, 2H), 2.91 (ps-dt, 2H, benzyl. H), 2.54 (m, 2H, benzyl. H), 2.33 (ps-s, 2H, 4-H, 5-H), 1.98 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.37 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 141.20 (s, C-9, C-12), 130.54 (d) und 129.87 (d, C-10, C-11, C-13, C-14), 60.14 (d, C-4, C-5), 39.46\* (t, C-3, C-6), 35.24\* (t, C-1, C-8), 29.63\* (t, C-2, C-7). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 280 (sh, 2.66), 272 (2.71), 265 (sh, 2.69), 225 nm (3.83). – MS (70 eV): m/e = 348 (0.4%, M<sup>+</sup>), 346 (0.8, M<sup>+</sup>), 344 (0.4, M<sup>+</sup>), 117 (18), 104 (32), 91 (17), 86 (66), 84 (100), 78 (17). – C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> Ber. 345.9757 Gef. 345.9743 (MS)

**Bistosylhydrazon 24 von [8]Paracyclophan-3,6-dion (9)**: Eine Lösung von 4.10 g (19.0 mmol) **9** und 7.34 g (39.5 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 60 ml Ethanol wurde mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 4 h unter Rückfluß gekocht. Dabei fiel schon nach kurzer Zeit ein voluminöser Niederschlag aus. Nach Absaugen und Waschen mit Ethanol isolierte man 10.01 g (96%) Bistosylhydrazon **24**, das aus Ethanol umkristallisiert wurde: farblose Nadeln, Schmp. 226–229 °C (Zers.). – IR (KBr): 3280 (w, NH), 3230 (w, NH), 2920 (w, CH<sub>2</sub>), 1600 (w), 1382 (m), 1330 (m), 1165 (vs), 1028 (m), 910 (m), 808 (m), 783 (m, Ar–H), 680 cm<sup>-1</sup> (s). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, int. TMS): δ = 10.0 (m, 2H, NH), 7.79 (AA'BB'-m, 8H, Tosyl-H), 6.69 (s, 4H, Ar–H), 3.05–2.68 (m, 8H, α-, β-CH<sub>2</sub>-Brücke), 1.25 (ps-s, 4H, δ-CH<sub>2</sub>-Brücke). – MS (70 eV): m/e = 552 (1%, M<sup>+</sup>), 212 (20), 156 (17), 139 (31), 123 (22), 117 (17), 108 (24), 107 (29), 95 (17), 92 (36), 91 (100), 79 (15).

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (552.7) Ber. C 60.84 H 5.84 N 10.14 Gef. C 61.18 H 5.91 N 9.56

**Thermische Zersetzung von 24**: Zu 400 ml absol. Diglyme wurden bei 120 °C 5.10 g (94.4 mmol) Natriummethylat und anschließend 3.56 g (6.5 mmol) **24** gegeben und so lange auf 155 °C erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr feststellbar war (4.5 h). Nach Erkalten wurde dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Auftrennung des nach Entfernen des Lösungsmittels isolierten Rohprodukts mittels präparativer Schicht- (Kieselgel, Hexan) und Gaschromatographie (6 m SE-30, 145 °C) lieferte 0.076 g (6%) [8]paracyclophan-2,4-dien (**26**) als instabiles, farbloses Öl. – IR (Film): 3025 (m) und 3005 (m, =C–H), 2935 (vs) und 2863 (s, CH<sub>2</sub>), 1605 (w, C=C), 1508 (m), 1445 (m), 1415 (w, CH<sub>2</sub>), 982 (s), 815 (s) und 718 cm<sup>-1</sup> (s, C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz): δ = 7.3–6.5 (sehr br. m, 4H), 5.68 (t, J = 10.9 Hz, 1H), 5.22–4.91 (m, 2H), 4.42 (dd, J = 10.3 und 15.4 Hz, 1H), 3.3–1.5 (sehr br. m, 8H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 141.7 (s), 139.8 (s), 132.4 (d), 130.8 (d), 127.4 (d), 130.1, 129.6, 129.0, 127.4 (breite Signale), 36.8 (t), 36.3 (t), 36.0

(t), 32.9 (t). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 284 (sh, 2.45), 247 (sh, 3.55), 219 nm (4.07). – MS (70 eV):  $m/e$  = 184 (82%, M<sup>+</sup>), 169 (100), 155 (34), 154 (26), 153 (27), 141 (44), 129 (21), 128 (31), 115 (22). – Die Elementaranalyse scheiterte an der Unbeständigkeit von **26**.

- 1) XXI. Mitteil.: K.-L. Noble, H. Hopf und L. Ernst, Chem. Ber. **117**, 455 (1984), vorstehend.
- 2) XX. Mitteil.: S. El-tamany, F. W. Raulfs und H. Hopf, Angew. Chem. **95**, 631 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 633 (1983).
- 3) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig.
- 4) R. Gleiter, H. Hopf, M. Eckert-Maksić und K.-L. Noble, Chem. Ber. **113**, 3401 (1980).
- 5) <sup>5a</sup>) A. C. Cope und B. A. Pawson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 636 (1968). – <sup>5b</sup>) G. M. Whitesides, B. A. Pawson und A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. **90**, 639 (1968).
- 6) D. J. Cram und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2204 (1961).
- 7) D. J. Cram, C. S. Montgomery und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **88**, 515 (1966); vgl. D. J. Cram und M. Goldstein, ebenda **85**, 1063 (1963).
- 8) T. Tsuji und S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7519 (1973).
- 9) M. Nagazaki, K. Yamamoto und S. Tanaka, J. Org. Chem. **41**, 4081 (1976).
- 10) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659; vgl. E. V. Dehmlo, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974).
- 11) E. V. Dehmlo und T. Remmler, J. Chem. Res. (S) **1977**, 72; (M) **1977**, 0766; vgl. E. V. Dehmlo und S. S. Dehmlo, Phase-Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 12) K. A. Holbrook und K. A. W. Parry, J. Chem. Soc. B **1970**, 1019.
- 13) L. Skattebøl, G. A. Abskharoun und T. Greibrokk, Tetrahedron Lett. **1973**, 1367.
- 14) D. C. Duffey, J. P. Minyard und R. H. Lane, J. Org. Chem. **31**, 3865 (1966).
- 15) Wir danken Prof. Dr. C. B. Reese (King's College, London) für die Überlassung des NMR-Spektrums dieser Modellsubstanz.
- 16) P. Blicke, H. Hopf, M. Bloch und T. B. Jones, Chem. Ber. **112**, 3691 (1979).
- 17) E. Preisch, J. Seibl, W. Simon und Th. Clerc, Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1981.
- 18) L. Skattebøl, Tetrahedron **23**, 1107 (1967).
- 19) D. F. Koster und A. Danti, J. Phys. Chem. **69**, 486 (1965).
- 20) H. G. Hecht und B. L. Victor, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3333 (1968).
- 21) C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).
- 22) R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius, Liebigs Ann. Chem. **550**, 99 (1942).
- 23) Ch. J. Pouchert und J. R. Campbell, The Aldrich Library of NMR-Spectra, Vol. I, Spektrum Nr. 96D.
- 24) L. M. Jackman und S. Sternhell, NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Ed., S. 224, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 25) R. E. Parker und N. S. Isaacs, Chem. Rev. **59**, 737 (1959).
- 26) <sup>26a</sup>) T. El Gomati, D. Lenoir und I. Ugi, Angew. Chem. **87**, 66 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 59 (1975). – <sup>26b</sup>) T. El Gomati, J. Gasteiger, D. Lenoir und I. Ugi, Chem. Ber. **109**, 826 (1976). – <sup>26c</sup>) R. W. Gray, C. B. Chapleo, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner und D. Seebach, Helv. Chim. Acta **59**, 1547 (1976). – <sup>26d</sup>) H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H. J. Lindner, M. Braun, R. Dammann, M. Liesner, H. Naumann und D. Seebach, Chem. Ber. **109**, 1589 (1976). – <sup>26e</sup>) W. Kirmse und T. Engbert, Angew. Chem. **91**, 240 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 228 (1979).
- 27) F. A. Long und J. G. Pritchard, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2663, 2667, 6008 (1956).
- 28) G. Berti, B. Macchia und F. Macchia, Tetrahedron Lett. **1965**, 3421.
- 29) Für die Messung einiger dieser Hochfeldkernresonanzspektren danken wir Herrn Dr. W. Hull (Bruker Physik, Karlsruhe).
- 30) M. G. Newton, T. J. Walter und N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5652 (1973).
- 31) <sup>31a</sup>) H. O. House, Modern Synthetic Reactions, S. 103 ff. W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, Calif., 1972. – <sup>31b</sup>) S. S. Pizey, Synthetic Organic Reagents, Vol. 1, S. 115 ff., E. Horwood Ltd., Chichester 1974.
- 32) Die Zuordnung der einzelnen Protonensignale im 400-MHz-<sup>1</sup>H-Spektrum von **16** gelang durch Entkopplungsexperimente und wurde durch rechnerische Simulation nach einem modifizierten LAOCOON II-Programm überprüft. Wir danken Herrn Dr. D. Scheutzw (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) für die Durchführung dieser Rechnungen.
- 33) K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, S. 223, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1962.

[127/83]