

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 7 · SEITE 2293 – 2546

Dieses Heft wurde am 4. Juli 1984 ausgegeben.

Synthese mittlerer und großer Ringe, IX¹⁾

[10]Paracyclophane aus Cyclododecanon²⁾

*Werner Tochtermann** und *Margret Haase*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel

Eingegangen am 8. September 1983

Ein neuer Zugang zum [10]Paracyclophan-System, ausgehend von Cyclododecanon, wird beschrieben. Schlüsselschritte sind die Diels-Alder-Reaktion des 3,4-Decanofurans **1** mit Acetylenedicarbonsäure-dimethylester zu **2**, die Belichtung von **2** zum Oxaquadricyclan **3** und dessen Thermolyse zu **4A/4B**. Das β,β' -decanoüberbrückte Oxepin **4A** steht im Valenztautomerie-Gleichgewicht mit **4B**, dem Arenoxid des [10]Paracyclophans **5a**.

Synthesis of Medium and Large Rings, IX¹⁾

[10]Paracyclophanes from Cyclododecanone²⁾

A new approach to the [10]paracyclophane system starting from cyclododecanone is described. Key steps of this synthesis are the Diels-Alder reaction of 3,4-decanofuran **1** with dimethyl acetylenedicarboxylate, the irradiation of the cycloadduct **2** to the oxaquadricyclane **3** and the thermolysis of the latter to give **4A/4B**. The β,β' -decano-bridged oxepin **4A** is in a valence tautomeric equilibrium with **4B**, the arene oxide of the [10]paracyclophane **5a**.

In vorangegangenen Mitteilungen^{1,3)} haben wir über einen neuen Zugang zum [6]Paracyclophan-System berichtet. Dabei wurde ein alkanooanelliertes Oxanorbodien des Typs **2** mit Hexano- statt Decanokette⁴⁾ einer *Prinzbach*-Reaktionsfolge⁵⁾ zu einem **4A**-analogen Oxepin unterworfen und dieses Oxepin in zwei Stufen^{3,6)} in ein [6]Paracyclophan übergeführt. Da unser Verfahren die Herstellung wünschenswerter Mengen zur Erschließung der Chemie^{1,7)} dieser bootförmigen Benzolderivate³⁾ erlaubt, stellte sich die Frage nach seiner Anwendbarkeit zur Gewinn-

Chem. Ber. 117, 2293 – 2299 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009 – 2940/84/0707 – 2293 \$ 02.50/0

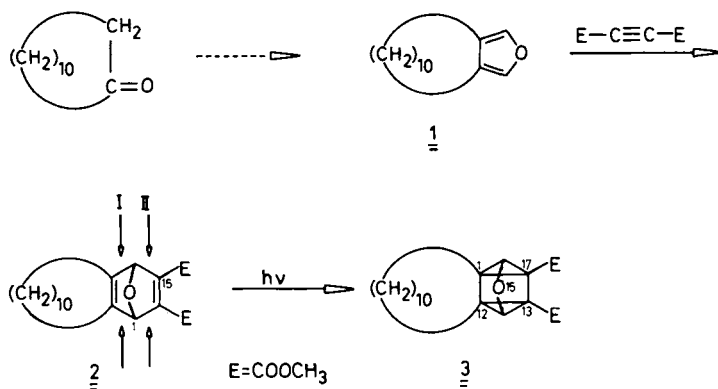
nung anderer Ansaverbindungen und Phane. Hierbei zeigte sich, daß unser ursprüngliches Syntheseprinzip (Weg I in Formel 2), die Umsetzung eines Cycloalkins mit Furanen, anscheinend auf achtgliedrige Ringe^{4, 8)} beschränkt ist: Cycloheptin⁹⁾ ließ sich nicht mit 3,4-Furandicarbonsäurediethylester abfangen¹⁰⁾; Cyclononin¹¹⁾ reagierte mit gleichem Dien nur in präparativ unbrauchbaren Ausbeuten¹²⁾.

Eine Lösung dieses Problems ergab sich aus dem Vorschlag⁸⁾, die benötigten Oxanorborna-diene durch eine variierte Cycloaddition, nämlich die Umsetzung von 3,4-alkanoanierten Furanen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Weg II in Formel 2) herzustellen. Dieses Konzept¹³⁾ erschien besonders aussichtsreich, da 1973 *Garst* und *Spencer*¹⁴⁾ eine allgemein anwendbare Synthese von 3,4-anellierten Furanen aus Cycloalkanonen beschrieben hatten.

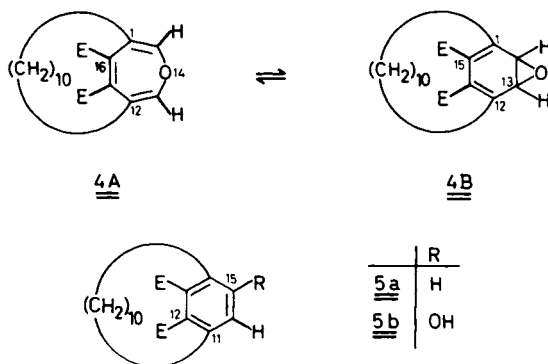
Im Rahmen unserer Arbeiten über Phane und große Ringe^{1, 3, 4, 6-8)} waren wir an einem Beispiel mit möglichst langer Alkanokette interessiert und berichten hier über die Synthese von [10]Paracyclophanen aus dem technisch zugänglichen Cyclododecanon.

Die Herstellung des 3,4-Decanofurans **1** verläuft im Prinzip nach dem in Lit.¹⁴⁾ beschriebenen Weg. Auf die Hydroxymethylenierung des Cyclododecanons¹⁵⁾ mit anschließender Überführung in ein 2-(*n*-Butylthio)methylen-Derivat folgt dessen Reaktion mit Dimethylsulfonium-methylid an der Carbonylgruppe. Das zunächst entstehende Epoxid¹⁴⁾ isomerisiert anscheinend direkt zu einem Dihydrofuran, aus dem noch *n*-Butanthiol abgespalten werden muß.

Im Experimentellen Teil wird eine gegenüber Lit.¹⁴⁾ variierte Vorschrift beschrieben, die sich für unser Vorhaben und die benötigten Mengen bewährt hat. **1** kann danach in 45proz. Ausbeute, bezogen auf 2-[(*n*-Butylthio)methylen]cyclododecanon, erhalten werden.



Die Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu **2** und dessen Belichtung zu **3** verliefen erwartungsgemäß problemlos mit 77- bzw. 70proz. Reinausbeute. Bei der Thermolyse von **3** in siedendem Xylol erfolgt wiederum^{4, 5)} eine bevorzugte (62proz. Reinausbeute) Spaltung der Cyclopropanbindungen zwischen den Ether-C-Atomen und den zur Esterfunktion α -ständigen C-Atomen, was dann letztlich¹⁶⁾ zur Ansaverbindung **4** mit einer Maleinester-Partial-Struktur führt. Wir haben auch hier keinen Anhaltspunkt für die Bildung des zweiten möglichen isomeren Cyclodecano-oxepins^{5, 16)}.



Von besonderem Interesse sind die chemischen Verschiebungen der zwei zum Ring-sauerstoff benachbarten CH-Gruppen von **4**. Sowohl die Lage der Signale für die Protonen bei $\delta = 4.99$ als auch diejenige der Kohlenstoffe bei $\delta = 94.76$ zeigen eindeutig das Vorliegen eines sich schnell einstellenden Oxepin/Arenoxid-Gleichgewichtes¹⁷⁾ **4A/4B**, für das sich mit Hilfe der in Lit.¹⁷⁾ angegebenen Formel und der für die Grundkörper aus den Tieftemperaturspektren ermittelten chemischen Verschiebungen^{17,18)} ein **4A/4B**-Verhältnis von 1 : 1 (± 0.2) in CDCl_3 bei ca. 25–30 °C abschätzen läßt. Der Befund, daß **4A** als β,β' -decanüberbrücktes, γ,γ' -bis(methoxycarbonyl)substituiertes Oxepin ebenso wie der Grundkörper das obengenannte Valenztautomerie-Gleichgewicht¹⁷⁾ eingeht, erhärtet unsere frühere Erklärung^{4,6)} des Verhaltens eines analogen β,β' -hexanüberbrückten Vertreters. Die dort festgestellte Nichtexistenz eines solchen Gleichgewichtes ist nur auf die kurze Kette und die daraus folgende Ringspannung eines [6]Paracyclophanoxids zurückzuführen. Das valenztautomere System **4A/4B** sollte nun auch die für Arenoxide typischen Reaktionen^{6,17)} eingehen: In der Tat ließ sich **4A/4B** sowohl mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zum Phan **5a** (Ausbeute 74%) desoxygenieren als auch mit Trifluoressigsäure zum entsprechenden Phenol **5b** (Ausbeute 51%) isomerisieren.

Diskussion

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen am Beispiel einer [10]Paracyclophan-Synthese und unter Berücksichtigung unserer früheren Arbeiten^{3,4,6)} einen neuen, präparativen Weg zu vicinalen [n]Paracyclophandicarbonsäure-dialkylestern mit $n \geq 6$ und verwandten Ansverbindungen auf.

Die meisten der früheren Wege zum [10]Paracyclophan-System und verwandten Verbindungen mit einer zehngliedrigen Kette^{19–22)} gehen von einem substituierten Benzolderivat aus und schließen dann den Macrocyclus¹⁹⁾; jedoch sind auch Beispiele bekannt, in denen der Benzolring erst im letzten Schritt gebildet wird^{20–22)}. So führt die Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cyclotetradecadien mit Maleinsäureanhydrid und die nachfolgende Dehydrierung zu dem zu **5a** analogen Phthalsäureanhydrid²⁰⁾. Eine andere Synthese beginnt mit der Umsetzung von Cyclododecen mit Propionsäure-methylester und Aluminiumtrichlorid. Das dabei resultierende Produktgemisch enthält unter anderem zwei Dihydrophane, die zu den zu **5a** isomeren [10]Paracyclophanen mit *para*- bzw. *meta*-ständigen Methoxycarbonylgruppen dehydriert werden²¹⁾. Eine neuere Möglichkeit stellt die Cycloaddition von 3,6-Bis(dicyanmethylen)-1,4-cyclohexadien (TCNQ) an Dicyclopropylethene dar²²⁾.

Unser Verfahren hat neben der leichten Zugänglichkeit aller Edukte den Vorteil, daß mit dem uns ohnehin wegen seiner Valenztautomerieverhältnisse interessierenden Oxepin/Arenoxid-System **4A/4B** ein vielseitig abwandelbares Zwischenprodukt durchlaufen wird. So bietet sich **4A/4B** möglicherweise als Edukt für funktionalisierte monocyclische vierzehngliedrige Ringe an⁴⁾. Mit dem hier aus **4A/4B** hergestellten Phan **5a** liegen nun auch drei völlig analog substituierte [10]-, [8]-²³⁾ und [6]Paracyclophane³⁾ für ein vergleichendes Studium der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften verschieden stark deformierter Benzolderivate vor. Hierüber werden wir im Zusammenhang mit unseren [6]Paracyclophan-Arbeiten^{1,3)} berichten.

De: *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* möchten wir für die gewährte Förderung danken. Herrn Dr. *Ch. Wolff* schulden wir Dank für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390; ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90-R (δ -Skala gegen TMS als inneren Standard). – Massenspektren (70 eV): Atlas CH4B.

1. Synthese von 3,4-Decanofuran (14-Oxabicyclo[10.3.0]pentadeca-1(15),12-dien) (1)

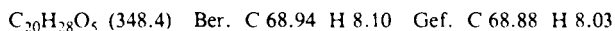
a) 2-(Hydroxymethylen)cyclododecanon¹⁵⁾: Ein Gemisch aus 4.6 g (0.20 mol) in Stücke geschnittenem Natrium, 36.5 g (0.20 mol) Cyclododecanon²⁴⁾, 20.3 ml (0.30 mol) über Kaliumcarbonat getrocknetem Ameisensäure-ethylester und 400 ml trockenem Ether wird unter Rühren mit 1.5 ml Ethanol versetzt. Der Ansatz wird über Nacht und nach Zugabe von 7 ml Ethanol noch eine weitere Stunde unter Wasserkühlung gerührt. Anschließend hydrolysiert man mit 40 ml Wasser, trennt die wäßrige alkalische Phase ab und wäscht diese mehrmals mit Ether, um noch vorhandenes Edukt zu entfernen. Nach Neutralisation der wäßrigen Phase mit 5 N HCl wird mit Ether extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird der Rückstand i. Ölpumpenvak. über eine Vigreux-Kolonnen destilliert, wobei das Hydroxymethylenketon als farbloses Öl, welches im Kühler teilweise erstarrt, bei 105°C/10⁻² Torr übergeht. Ausb. 18.9 g (42%) vom Schmp. 50–51°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25–2.00 (m; 16 H, 8 CH₂), 2.13–2.50 (m; 4 H, 2 CH₂), 8.56 (d; 1 H, = CHOH), 15.26 (d; 1 H, = CHOH, austauschbar).

b) 2-[(n-Butylthio)methylen]cyclododecanon: 62.44 g (0.28 mol) des unter a) beschriebenen Ketons, 34.4 ml (0.32 mol) n-Butanthiol²⁵⁾, 50 mg p-Toluolsulfonsäure und 200 ml Toluol werden unter Stickstoff am Wasserabscheider solange erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht. Man versetzt mit 25 g festem Kaliumcarbonat, rührt 2 h und entfernt den Feststoff wieder. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der feste, gelbliche Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Die farblosen Nadeln des Thiomethylenketons vom Schmp. 75°C werden mit Petrolether (30–60°C) gewaschen. Ausb. 57.31 g (72%). – IR (KBr): 1565, 1630 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 294 nm (4.29). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80–1.87 (m; 20H, 10 CH₂), darin bei 0.94 (t; 3H, CH₃), 2.34–2.94 (m; 6H, 3 CH₂), 7.27 (s; 1H, = CHSR). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.58 (q; CH₃), 21.54 (t; CH₂), 23.18 (t; CH₂), 23.33 (t; CH₂), 24.11 (t; CH₂), 24.31 (t; CH₂), 24.37 (t; CH₂), 24.79 (t; CH₂), 26.19 (t; CH₂), 26.35 (t; CH₂), 27.39 (t; CH₂), 32.66 (t; C-3), 34.44 (t; CH₂), 37.86 (t; C-12), 137.55 (s; C-2), 143.95 (d; = CHSR), 199.49 (s; C=O). – MS (70 eV): m/e = 284 (21%, M⁺), 227 (100%, M – C₄H₉), 195 (25%, M – SC₄H₉), 113 (6%), 95 (7%), 81 (9%), 69 (9%), 67 (10%), 57 (9%), 55 (25%).

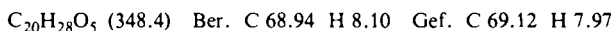
C₁₇H₃₀OS (282.5) Ber. C 72.28 H 10.70 S 11.35 Gef. C 72.61 H 10.53 S 11.08

c) **3,4-Decanofuran (14-Oxabicyclo[10.3.0]pentadeca-1(15),12-dien) (1)**: 7.9 g (0.16 mol) frisches Natriumhydrid in einer 50proz. Mineralöldispersion werden viermal mit trockenem *n*-Pentan unter Stickstoff gewaschen und *n*-Pentanreste i. Vak. entfernt. Man gibt 50 ml über Calciumhydrid getrocknetes Dimethylsulfoxid hinzu und rührt 1.5 h bei 55–65°C. Nach Zugabe von 40 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter kräftigem Rühren auf –5°C abgekühlt. Dann tropft man innerhalb von 30 min 37.1 g (0.18 mol) Trimethylsulfonium-iodid²⁶⁾ in 140 ml trockenem Dimethylsulfoxid hinzu, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Temperatur nicht über –2°C steigt, und läßt noch eine weitere Stunde bei –1°C rühren. Anschließend gibt man bei 0 bis –5°C 28.3 g (0.10 mol) des unter b) beschriebenen Thiomethylenketons portionsweise zu, rührt 1 h unter Eiswasserkühlung und dann noch 1 h bei Raumtemp. Die Lösung wird auf 250 g Eis gegossen, mit Petrolether (30–60°C) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das ölige gelbe Rohprodukt wird in 240 ml Ether gelöst, mit 14 g (50 mmol) Quecksilber(II)-chlorid und 60 g basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) versetzt, 30 min gerührt, dann filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Danach trennt man eventuell ausgefallenes Edukt ab, bevor das verbleibende orangefarbene Öl i. Vak. über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert wird. **1** geht als farblose Flüssigkeit bei 63°C/5 · 10⁻³ Torr über. Ausb. 9.41 g (45%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23–1.90 (m; 16H, 8 CH₂), 2.26–2.53 (m; 4H, 2 CH₂), 7.14 (s; 2H, 2-H, 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.28 (t; 2 CH₂), 23.72 (t; 2 CH₂), 25.41 (t; 2 CH₂), 25.87 (t; 2 CH₂), 29.57 (t; C-2, C-11), 125.69 (s; C-1, C-12), 139.44 (d; C-13, C-15)²⁷⁾.

2. **17-Oxatricyclo[12.2.1.0^{2,13}]heptadeca-2(13),15-dien-15,16-dicarbonsäure-dimethylester (2)**: Zu 1.84 g (8.9 mmol) **1** in 20 ml trockenem, siedendem Toluol werden unter Rühren 1.30 ml (10 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester²⁸⁾ in 5 ml trockenem Toluol getropft und das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Toluol i. Wasserstrahlvak., filtriert mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus Petrolether (30–60°C) um. Ausb. 2.37 g (77%) **2** als schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 108–109°C. – IR (KBr): 1730, 1700 (C=O), 1625 cm⁻¹ (C=C). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (log ε) = 204 (3.70), 238 nm (3.09). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–1.78 (m; 16H, 8 CH₂), 1.98–2.62 (m; 4H, 2 CH₂), 3.80 (s; 6H, 2 CH₃), 5.44 (s; 2H, 1-H, 14-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.93 (t; 2 CH₂), 23.10 (t; 2 CH₂), 24.66 (t; 2 CH₂), 24.73 (t; 2 CH₂), 25.05 (t; 2 CH₂), 52.09 (q; 2 CH₃), 87.12 (d; C-1, C-14), 148.57 (s; C-15, C-16), 153.15 (s; C-2, C-13), 163.45 (s; 2 C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (12%, M⁺), 287 (100).



3. **15-Oxapentacyclo[10.5.0.0^{1,16}.0^{2,14}.0^{13,17}]heptadecan-13,17-dicarbonsäure-dimethylester (3)**: Eine Lösung von 3.83 g (11.0 mmol) **2** in 100 ml trockenem Ether wird unter Stickstoff mit einer Labortauchlampe Hanau TQ 150 21 h belichtet. Nach Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer filtriert man mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus Petrolether (30–60°C) um. Ausb. 2.68 g (70%) farbloses Oxaquadracyclan **3** vom Schmp. 82.5°C. – IR (KBr): 1685 cm⁻¹ (C=O). – UV (C₂H₅OH): Endabsorption. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18–1.63 (m; 16H, 8 CH₂), 1.67–2.24 (m; 4H, 2 CH₂), 3.69 (s; 6H, 2 CH₃), 4.71 (s; 2H, 14-H, 16-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.21 (t; 2 CH₂), 23.98 (t; 2 CH₂), 25.25 (t; 2 CH₂), 26.22 (t; 2 CH₂), 26.94 (t; 2 CH₂), 33.92 (s; C-1, C-12), 44.19 (s; C-13, C-17), 51.50 (q; 2 CH₃), 75.23 (d; C-14, C-16), 168.32 (s; 2 C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (4%, M⁺), 287 (100).



4. **14-Oxabicyclo[10.3.2]heptadeca-1(15),12,16-trien-16,17-dicarbonsäure-dimethylester (4A)/13,14-Epoxybicyclo[10.2.2]hexadeca-1(15),12(16)-dien-15,16-dicarbonsäure-dimethylester (4B)**:

1.4 g (4.0 mmol) **3** werden in 20 ml trockenem Xylol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Xylols filtriert man mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), zieht das Lösungsmittel ab und läßt aus *n*-Pentan kristallisieren. Ausb. 0.86 g (62%) **4A/4B**, hellgelbe rhomboedrische Kristalle vom Schmp. 55 °C. – IR (KBr): 1735, 1720 cm⁻¹ (C=O). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 213 (4.00), 286 nm (3.56). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90–1.73 (m; 16H, 8 CH₂), 2.20–2.55 (m; 2H, 2 HCH), 2.63–2.92 (m; 2H, 2 HCH), 3.75 (s; 6H, 2 OCH₃), 4.99 (s; 2H, 2 CHO). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.22 (t; 2 CH₂), 26.52 (t; 2 CH₂), 27.26 (t; 2 CH₂), 27.88 (t; 2 CH₂), 30.84 (t; 2 CH₂), 52.06 (q; 2 OCH₃), 94.76 (d; 2 CHO), 132.68 (s; 2 =CCO₂CH₃), 136.77 (s; C-1, C-12), 167.38 (s; 2 C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (34%, M⁺), 317 (100).

C₂₀H₂₈O₅ (348.4) Ber. C 68.94 H 8.10 Gef. C 69.06 H 8.16

5. [10]Paracyclophan-12,13-dicarbonsäure-dimethylester (Bicyclo[10.2.2]hexadeca-1(14),12,15-trien-13,14-dicarbonsäure-dimethylester) (**5a**): 311 mg (0.89 mmol) **4A/4B** und 108 mg (0.28 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂²⁶ in 35 ml getrocknetem Dichlormethan werden unter Stickstoffatmosphäre 17 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels reinigt man mit Ether/Petrolether (30–60 °C) (1:1) an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) und kristallisiert aus Ether/Petrolether um. Ausb. 221 mg (74%) farbloses **5a** vom Schmp. 71–73 °C. – IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 211 (4.56), 291 nm (3.30). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.1–2.0 (m; 16H, 8 CH₂), 2.30–2.66 (m; 2H, 2 HCH), 2.96–3.40 (m; 2H, 2 HCH), 3.86 (s; 6H, 2 OCH₃), 7.26 (s; 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.02 (t; 2 CH₂), 26.94 (t; 2 CH₂), 28.04 (t; 2 CH₂), 28.11 (t; 2 CH₂), 33.47 (t; 2 CH₂), 52.15 (q; 2 OCH₃), 132.25 (s; C-12, C-13), 132.94 (d; C-15, C-16, ¹J_{CH} = 159.6 Hz)²⁹, 139.21 (s; C-11, C-14), 168.55 (s; 2 C=O)³⁰. – MS (70 eV): *m/e* = 332 (10%, M⁺), 301 (100, M – OCH₃).

C₂₀H₂₈O₄ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.58 H 8.34

6. 15-Hydroxy[10]paracyclophan-12,13-dicarbonsäure-dimethylester (15-Hydroxybicyclo[10.2.2]hexadeca-1(14),12,15-trien-13,14-dicarbonsäure-dimethylester) (**5b**): 516 mg (1.5 mmol) **4A/4B** in 20 ml trockenem Dichlormethan werden mit 5 ml (0.03 mol) Trifluoressigsäure²⁴ versetzt, über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann mit 26 ml 2 N Na₂CO₃ neutralisiert. Man trennt die Dichlormethanphase ab, extrahiert die wäßrige Lösung zweimal mit Dichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels läßt man aus Ether/*n*-Pentan kristallisieren. Ausb. 261 mg (51%) farbloses **5b** vom Schmp. 137.5 °C. – IR (KBr): 3320 (O–H), 1700 cm⁻¹ (C=O). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 219 (4.25), 257 (3.72), 296 nm (3.36). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.42–1.95 (m; 16H, 8 CH₂), 2.10–3.46 (m; 4H, 2 CH₂), 3.80 (s; 3H, OCH₃), 3.84 (s; 3H, OCH₃), 6.01 (s; 1H, OH, austauschbar), 6.70 (s, 16-H)²⁹. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.79 (t; CH₂), 25.41 (t; 2 CH₂), 26.61 (t; CH₂), 26.97 (t; CH₂), 27.13 (t; CH₂), 28.21 (t; CH₂), 28.30 (t; CH₂), 28.50 (t; CH₂), 33.92 (t; CH₂), 52.22 (q; OCH₃), 52.41 (q; OCH₃), 119.74 (d; C-16), 122.64 (s; C-12), 125.43 (s; C-14)³⁰, 135.96 (s; C-13)³⁰, 142.39 (s; C-11), 156.76 (s; C-15), 168.62 (s; C=O), 169.88 (s; C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (23%, M⁺), 317 (100, M – OCH₃).

C₂₀H₂₈O₅ (348.4) Ber. C 68.94 H 8.10 Gef. C 68.90 H 8.16

¹⁾ VIII. Mittel.: J. Liebe, W. Tochtermann und J. Weiss, Tetrahedron Lett. **24**, 2549 (1983).

²⁾ Aus der Diplomarbeit M. Haase, Univ. Kiel 1983.

³⁾ J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. **23**, 171 (1982); C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann, ebenda **24**, 707 (1983). Die ausführlichen Veröffentlichungen sollen in dieser Zeitschrift erscheinen.

⁴⁾ W. Tochtermann und P. Rösner, Chem. Ber. **114**, 3725 (1981).

⁵⁾ H. Prinzbach, M. Arguelles und E. Druckrey, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1039 (1966); H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **16**, 18 (1968); W. Eberbach, M. Perraud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).

- 6) P. Rösner, Ch. Wolff und W. Tochtermann, Chem. Ber. **115**, 1162 (1982).
- 7) J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. **23**, 2439 (1982); W. Tochtermann, Vortrag auf dem VII Meeting on Organic Chemistry, Roskilde, Dänemark, 26. – 28. 8. 1983, Abstract S. 25.
- 8) J. Jessen, Diplomarbeit, Univ. Kiel 1982, und geplante Dissertation, Univ. Kiel 1984.
- 9) G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. **711**, 65 (1968).
- 10) U. Vagt, Diplomarbeit, Univ. Kiel 1981.
- 11) V. Prelog, K. Schenker und W. Küng, Helv. Chim. Acta **36**, 471 (1953).
- 12) J. Hunger, Diplomarbeit, Univ. Kiel 1983.
- 13) Dieses Konzept wurde erstmals in Lit.⁸⁾ am Beispiel der Synthese eines zu **2** analogen pentanoanellierten Oxanorbornadiens verwirklicht, worüber wir in einem anderen Zusammenhang berichten werden.
- 14) M. E. Garst und Th. A. Spencer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 250 (1973).
- 15) V. Prelog, L. Ruzicka und O. Metzler, Helv. Chim. Acta **30**, 1883 (1947). Wir arbeiteten analog zur Herstellung von 2-(Hydroxymethylen)cyclohexanon: C. Ainsworth, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 2. Aufl., S. 536, Wiley, New York 1967.
- 16) Zum Mechanismus siehe H. Prinzbach und H. Babsch, Angew. Chem. **87**, 772 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 753 (1975); R. Huisgen, Angew. Chem. **92**, 979 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 947 (1980).
- 17) E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
- 18) H. Günther, Tetrahedron Lett. **1965**, 4085; R. Wehner und H. Günther, Chem. Ber. **107**, 3149 (1974).
- 19) D. J. Cram und H. U. Daeniker, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2743 (1954); R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und I. Glogger, Liebigs Ann. Chem. **586**, 52 (1954); W. M. Schubert, W. A. Sweeney und H. K. Latourette, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5462 (1954); D. J. Cram und M. Cordon, ebenda **77**, 1810, 4090 (1955); A. T. Blomquist und B. H. Smith, ebenda **82**, 2073 (1960); D. J. Cram und D. I. Wilkinson, ebenda **82**, 5721 (1960); A. T. Blomquist, R. E. Stahl, Y. C. Meinwald und B. H. Smith, J. Org. Chem. **26**, 1687 (1961); D. J. Cram und M. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1063 (1963); A. T. Blomquist und B. H. Smith, J. Org. Chem. **32**, 1684 (1967); T. Matsuoka, Y. Sakata und S. Misumi, Tetrahedron Lett. **1970**, 2549; T. Matsuoka, T. Negi, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 1825 (1972); H. Eberhardt und K. Schlögl, Liebigs Ann. Chem. **760**, 157 (1972); S. Hagishita und K. Kuriyama, Chem. Pharm. Bull. **24**, 1724 (1976); M. Nakazaki, K. Yamamoto und S. Tanaka, J. Org. Chem. **41**, 4081 (1976); M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Ito und S. Tanaka, ebenda **42**, 3468 (1977); T. Otsubo und S. Misumi, Synth. Commun. **8**, 285 (1978); R. B. Bates und C. A. Ogle, J. Org. Chem. **47**, 3949 (1982); Übersicht über [10]Paracyclophane mit Acetylen-Partialstrukturen: S. Misumi und T. Kaneda, in The Chemistry of Functional Groups (S. Patai, Ed.), The chemistry of the carbon-carbon triple bond, Part 2, S. 713, Wiley, New York 1978.
- 20) R. B. Ingraham, D. M. MacDonald und K. Wiesner, Can. J. Res., Sect. B **28**, 453 (1950); K. Wiesner, D. M. MacDonald, R. B. Ingraham und R. B. Kelly, ebenda **28**, 561 (1950).
- 21) B. B. Snider und N. J. Hrib, Tetrahedron Lett. **1977**, 1725.
- 22) F. Kataoka, S. Nishida, T. Tsuji und M. Murakami, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6878 (1981).
- 23) H. Hogeveen und B. J. Nusse, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3110 (1978).
- 24) Handelsprodukt der Fa. Merck-Schuchardt, D-8011 Hohenbrunn.
- 25) Handelsprodukt der Fa. Fluka AG, Buchs/Schweiz.
- 26) Handelsprodukt der Fa. Ventron GmbH, D-7500 Karlsruhe 1.
- 27) Bezifferung nach der Bicyclen-Nomenklatur.
- 28) Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie GmbH, D-7924 Steinheim/Albuch.
- 29) Phan-Bezifferung nach F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron **26**, 5847 (1970).
- 30) Die Zuordnungen der Aromatensingulets können vertauscht sein. NMR-Spektren von [10]Paracyclophan: A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fleicher, M. J. McGlinchey und B. G. Sayer, Can. J. Chem. **55**, 2575 (1977); T. Kaneda, T. Otsubo, H. Horita und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1015 (1980).