

Neue planarchirale [2.2]Phane – Synthese, Struktur und chiroptische Eigenschaften

Kurt Meurer^{*}, Friedhelm Luppertz und Fritz Vögtle^{*}

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

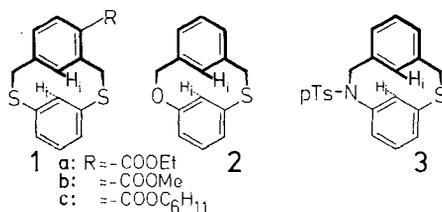
Eingegangen am 31. Januar 1985

Darstellung, Konformationen und chiroptische Eigenschaften der zehngliedrigen planarchiralen Naphthalinophane **4**, **5** (heterocyclisch) und **6–8** (carbocyclisch) werden beschrieben. Die Enantiomeren von **4** und **6** werden mitteldruckchromatographisch an (–)- α -(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure (TAPA) angereichert und polarimetrisch und circular dichrographisch untersucht. ¹H-NMR-Spektren belegen die *anti*-Konformationen für **4** und **6–8**, während sie für **5** eine konformativ flexible *syn*-Konformation nahelegen.

New Planarchiral [2.2]Phanes – Syntheses, Structures, and Chiroptical Properties

Preparation, conformations and chiroptical properties of the ten-membered, planarchiral naphthalinophanes **4**, **5** (heterocyclic) and **6–8** (carbocyclic) are described. **4** and **6** are chromatographically enriched using (–)- α -(2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenylideneaminoxy)propionic acid (TAPA). Optical rotations and circular dichroisms of **4** and **6** are determined. The *anti* conformations are ascertained for **4** and **6–8** by ¹H NMR spectroscopy, whereas a conformational flexible *syn* conformation is supposed for **5**.

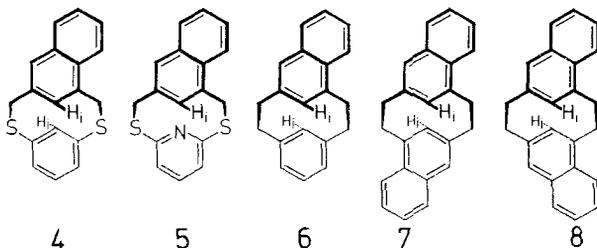
Geeignete carbo-¹⁾ and heterocyclische^{2,3)} [2.2]Phane wie **1–3** haben sich als nützliche Modellstrukturen zur Untersuchung der Planarchiralität⁴⁾ und Helicität⁵⁾ und ihrer Konsequenzen hinsichtlich der Moleküleigenschaften erwiesen.



Die Geometrie einiger Vertreter dieser Verbindungsgruppe im Kristall, ihre Konformation in Lösung sowie ihre chiroptischen Eigenschaften sind inzwischen z. T. gut bekannt^{1–3,6)}. Für vergleichende Betrachtungen von Struktur/Eigenschaften-Beziehungen fehlen jedoch noch weitere Beispiele mit modifiziertem Gerüst. Wir haben daher

^{*} Neue Adresse: Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Bayer AG, D-5090 Leverkusen 1.

die Palette niedermolekularer, geometrisch übersichtlicher, planarchiraler Moleküle durch Synthese der carbo- und heterocyclischen Naphthalinophane^{7,8)} **4**–**8** erweitert.



1. Synthesen

Das heterocyclische⁹⁾ Naphthalinophan **4** wurde aus der vom 1,3-Dimethylnaphthalin abgeleiteten Bis(brommethyl)-Verbindung und *S,S*-Di-Alkalimetallion-1,3-benzoldithiolat unter Verdünnungsbedingungen¹⁰⁾ hergestellt. Der Caesium-Effekt^{11–15)} erweist sich auch hier als äußerst nützlich: Die Ausbeuten von **4** steigen etwa um das Dreifache bei Einsatz der Caesium- anstelle der Natriumsalze.

Alle Caesium-assistierten Cyclisierungen wurden wie früher²⁾ in Ethanol/Benzol-Gemischen vorgenommen. Das Pyridinophan **5** war durch Cyclisierung von 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin und 2,6-Pyridindithiol¹⁶⁾ in Methyläthylketon als Lösungsmittel unter sorgfältiger Anwendung des Verdünnungsprinzips nur in geringen Ausbeuten (ca. 1%) erhältlich. Ein Caesium-Effekt bei gespannten Pyridinophanen wurde bisher nicht gefunden¹⁷⁾. Möglicherweise stört die Beteiligung oder Konkurrenz des Pyridin-Stickstoffs an der Caesiumion-Komplexierung.

Die Kohlenwasserstoffe **6**–**8** können durch Umsetzung von 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin und 1,3-Bis(brommethyl)benzol mit Phenyllithium in Benzol bei Raumtemperatur hergestellt werden. Die Diastereomeren **7**, **8** ließen sich mit üblichen chromatographischen Verfahren bisher nicht voneinander trennen.

Zur Deutung des Caesium-Effekts bei der Cyclisierung zu den hier beschriebenen *gespannten* mittelgliedrigen Ringen scheinen uns die bisherigen Annahmen¹¹⁾, welche die Bevorzugung der intra- gegenüber intermolekularen Reaktionen bei nicht oder wenig gespannten Ringen zu erklären versuchen, nicht ausreichend. Wie in Abb. 1 skizziert, gehen wir davon aus, daß bei der erforderlichen äquimolaren Anwesenheit die Caesium-Ionen wegen ihres größeren Radius eher als andere Alkalimetall-Ionen in der Lage sind, die Reaktionszentren intramolekular zu überbrücken. Dadurch sollte die Bildung sterisch gespannter Produkte wie **4** wegen der Vororientierung der Reaktionszentren im Übergangszustand durch das Caesium-Ion begünstigt werden. Die sterische Abstoßung der intraannularen Wasserstoffatome H_1 , müßte im Falle des vorübergehenden Einbaus eines kleineren Natrium-Ions in die Brücke größer ausfallen (Abb. 1), wodurch *intermolekulare* Reaktionen eher konkurrenzfähig sind. Auf diese Weise kann bei der Caesium-assistierten Cyclisierung zunächst eine weniger gespannte, da elfgliedrige Zwischenstufe durchlaufen werden, aus der durch Extrusion des Caesium-Ions der gespannte Zehnring energie günstig entstehen kann. Eine formale Parallele für solche ausbeutefördernden Vor-Überbrückungen findet man bei Sulfidcyclisierungen mit anschließender Schwefelextrusion¹⁸⁾. Die anderen erörterten Wirkungsweisen der Caesium-Assistenz^{12–15)} können dabei durchaus mitspielen.

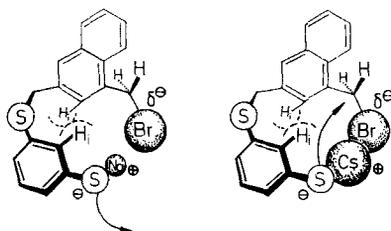


Abb. 1. Zur Deutung des Caesium-Effekts bei intramolekularen Cyclisierungen zu *gespannten* Ringen; Vergleich der möglichen Wirkungsweise von Caesium- gegenüber Natrium-Ionen am Beispiel der Darstellung von **4**. Die sterische Abstoßung der inneren aromatischen Wasserstoffatome ist in beiden Skizzen als gleich weit fortgeschritten angenommen. Die Pfeile deuten auf die anschließende inter- (links) bzw. intramolekulare Reaktion (rechts)

2. Konformationen

Die Protonenresonanz-Spektren erlauben die Zuordnung der *anti*-Konformation für die planarchiralen Naphthalinophane **4** und **6–8** [vgl. **4(a)** in Abb. 2]. Die charakteristischen hochfeldverschobenen Signale der inneren Protonen H_i (i = intraanular) findet man für **4** bei $\delta = 4.66$ (d, $J_m = 2$ Hz) und 5.36 (t, $J_m = 2$ Hz), für **6** bei $\delta = 4.10$ (t, $J_m = 2$ Hz) und 4.19 (d, $J_m = 2$ Hz), für **7, 8** bei $\delta = 4.41$ (d, $J_m = 2$ Hz) und 4.48 (d, $J_m = 2$ Hz). Die stufenartige Konformation der [2.2]Phane **4** und **6–8** wird außerdem durch die AB-Systeme der CH_2 -Gruppen bestätigt, z. B. für **4**: $\delta = 3.30, 4.76$, $J_{AB} = 13$ Hz.

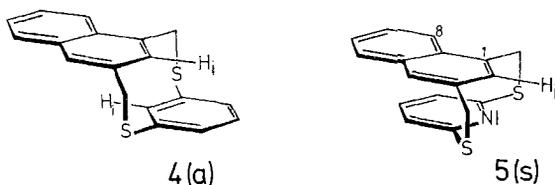


Abb. 2. *anti*-(a) und *syn*-Konformationen (s) am Beispiel von **4** und **5**

Das 1H -NMR-Spektrum des Pyridinophans **5** unterscheidet sich dagegen grundlegend von demjenigen von **4** und **6**. Es wird kein zu hohem Feld verschobenes Signal eines intraanularen Protons (H_i) beobachtet. Für die CH_2 -Protonen erhält man zwei gleich intensive Dublett-Absorptionen bei $\delta = 3.83$ (2H) und 5.06 (2H) mit $J = 13$ Hz (400 MHz).

Das Spektrum von **5** läßt sich eher mit denen derjenigen 1,11-Dithia[3.3]metacyclophane vergleichen, für die die *syn*-Konformation gesichert ist¹⁹⁾. Dagegen wurden früher beschriebenen [2.2]Pyridinophanen¹⁶⁾ aufgrund hochfeldverschobener Protonen und AB-Systeme *anti*-Konformationen zugeordnet. Offenbar begünstigen der große C–S-Bindungsabstand (um 184 pm), der geringere Raumbedarf des Elektronenpaares am Pyridin-Stickstoff, eine denkbare anziehende intramolekulare π -Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen beiden aromatischen Ringen und insbesondere eine sterische Wechselwirkung zwischen 8-ständigen Naphthalin- und 1-ständigen Wasserstoffatomen die Ausbildung einer *syn*-Konformation [**5(s)** in Abb. 2]. Bisher sind nur wenige

syn-Konformationen im [2.2](1,3)Phan-System bekannt²⁰), die nicht durch voluminöse Substituenten¹⁹) und bestimmte Synthesemethoden erzwingen wurden.

Die Röntgenstrukturanalyse von (\pm)-**6** wurde mit aus CDCl_3 gewonnenen Einkristallen versucht²¹). Mit den erhaltenen Daten konnte zwar die stufenförmige Struktur bestätigt werden, jedoch stießen Versuche zur Strukturverfeinerung bislang auf Schwierigkeiten.

3. Racemattrennungen und chiroptische Eigenschaften

4 und **6** sind aufgrund der vorliegenden *anti*-Konformation planarchiral; ihre Racemate lassen sich an ($-$)- α -(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure (TAPA)²²) partiell in die Enantiomeren trennen (s. Exp. Teil). **4** konnte vor kurzem bereits vollständig an (+)-Poly(triphenylmethylmethacrylat)²³) erfolgreich in die Enantiomeren gespalten werden²⁴). Eine Trennung an Triacetylcellulose (Ethanol) war wegen Löslichkeitsproblemen unbefriedigend²⁵). Versuche, **4** und **6** an (*R*)-*N*-(Dinitrobenzoyl)phenylglycin zu trennen²⁶), schlugen fehl. Die bisher gefundenen Drehwerte liegen für **4** bei $[-13]_{436}^{\text{RT}}$ (Toluol/*n*-Heptan), für **6** bei $[+7.2]_{\text{D}}^{\text{RT}}$ (*n*-Heptan). Cotton-Effekte beobachtet man für **6** bei 290 und 225 nm, für **4** bei 243 und 265 nm (s. Exp. Teil).

Experimenteller Teil

1,12-Dithia[2](1,3)benzeno[2](1,3)naphthalinophan (**4**): In einer 2C-VP-Apparatur²⁷) werden zu 1.25 l vorgelegtem, siedendem Benzol aus zwei Präzisionstropftrichtern simultan die Lösungen A und B innerhalb von 8 h getropft. – Lösung A: 0.68 g (4.79 mmol) 1,3-Benzoldithiol²⁸) in 125 ml Ethanol. Lösung B: Es werden 1.50 g (10.0 mmol) Caesiumhydroxid [bzw. 0.40 g (10.0 mmol) Natriumhydroxid] in 3–5 ml Wasser sowie 1.50 g (4.79 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin in 100 ml Benzol gelöst und mit Ethanol auf ein Gesamtvolumen von 140 ml ergänzt. Nach beendeter Zugabe und 2 d Rückflußsieden wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und die vereinigten Filtrate werden über Na_2SO_4 getrocknet. Trockensäulenchromatographie [Silicagel Woelm, 0.063–0.1 mm, Chloroform/Petrolether (40–60°C)/Toluol (2:1:1)] ergibt 98.7 mg (7%) **4** im Falle von NaOH und 310 mg (22%) im Falle von CsOH. Schmp. 180–182°C (Ethanol). – R_F -Wert: 0.85 [CHCl_3 /Petrolether (40–60°C) 1:1]. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, 90 MHz): $\delta = 3.30, 4.76$ (AB, 2H, $J_{\text{AB}} = 13$ Hz), 3.59, 4.08 (AB, 2H, $J_{\text{AB}} = 13$ Hz), 4.66 (d, 1H, $J_m = 2$ Hz, H_i), 5.36 (t, 1H, $J_m = 2$ Hz, H_j), 6.95–8.18 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (294.4) Ber. C 73.43 H 4.79 Gef. C 73.48 H 4.80

Ber. 294.0534 Gef. 294.0516 (M^+ , MS)

1,12-Dithia[2](1,3)naphthalino[2](2,6)pyridinophan (**5**): 1.56 g (5.00 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin²⁹) in 50 ml dest. Methylethylketon sowie 0.715 g (5.00 mmol) 2,6-Pyridindithiol¹⁶) und 0.84 g (15.0 mmol) Kaliumhydroxid in 500 ml 7proz. wäßrigem Ethanol werden während 6 h simultan aus zwei Präzisionstropftrichtern zu 1 l gerührtem, siedendem Methylethylketon, das 1.19 g (10.0 mmol) Kaliumbromid enthält, getropft (2C-VP-Apparatur²⁷). Nach 36 h Rückflußsieden wird heiß filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und in Dichlormethan aufgenommen. Man wäscht zweimal mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und chromatographiert (Silicagel Woelm, 0.032–0.063 mm): 1.46 mg (1%). – R_F -Wert: 0.91 [Petrolether (40–60°C)/ CHCl_3 1:1]. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$, 400 MHz): $\delta = 3.83$ (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, $-\text{CH}_2$), 5.06 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, $-\text{CH}_2$), 6.70 (d, 2 arom. H), 7.20 (t, 1 arom. H), 7.35 (t, 2 arom. H), 7.68 (q, 2 arom. H), 7.84 (m, 2 arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (295.4) Ber. 295.0489 Gef. 295.0453 (M^+ , MS)

[2](1,3)Benzeno[2](1,3)naphthalinophan (6) und [2](1,3)Naphthalino[2](1,3)naphthalinophane (7, 8): 1.50 g (4.78 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)naphthalin²⁹⁾ und 2.51 g (9.56 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol in 150 ml absol. Benzol werden innerhalb von 6 h zu einer Lösung von 10 ml (ca. 21.4 mmol) Phenyllithium in 80 ml Benzol getropft. Man läßt 48 h bei Raumtemp. rühren, wobei nach 1–2 h eine orange Färbung auftritt. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, langsam abgekühlt und mit 80 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Auftrennung des zurückbleibenden Öls an Kieselgel mit Petrolether (40–60 °C)/Benzol (6:1) ergibt 70 mg (5.7%) 6, 417 mg (22%) [2.2]Metacyclophan sowie 28 mg (1.9%) 7,8-Gemisch. Daten von 6: Schmp. 175–177 °C (Ethanol). – *R*_F-Wert: 0.55 [Petrolether (40–60 °C)/Benzol 6:1]. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}, 90 MHz): δ = 2.50, 3.49, 4.05 [ABX, 8H, [CH₂]₂], 4.10 (t, *J*_m = 2 Hz, H_i), 4.19 (d, *J*_m = 2 Hz, H_i), 7.00–8.12 (m, 8 arom. H).

C₂₀H₁₈ (258.2) Ber. C 92.78 H 7.22 Gef. C 92.48 H 7.12
Ber. 258.1408 Gef. 258.1380 (M⁺, MS)

Daten von 7, 8: Säulenchromatographische Auftrennung (Kieselgel Woelm, 0.063–0.1 mm) war nicht möglich. Schmp. ca. 220 °C (CHCl₃). – *R*_F-Wert: 0.66 [Petrolether (40–60 °C)/Benzol 5:1]. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}, 90 MHz): δ = 2.00–2.50 (m, 4H, CH₂), 3.25–3.43 (m, 2H, CH₂), 3.90–4.10 (m, 2H, CH₂), 4.41 (d, H_i), 4.48 (d, H_i), 7.40–8.28 (m, 10 arom. H).

C₂₄H₂₀ (308.4) Ber. C 93.47 H 6.53 Gef. C 92.93 H 6.39
Ber. 308.1565 Gef. 308.1567 (M⁺, MS)

(+)- und (-)-1,12-Dithial[2](1,3)benzeno[2](1,3)naphthalinophan [(+)- und (-)-4]: 50 g Kieselgel (Silicagel Woelm, 0.063–0.1 mm) werden mit 20proz. (-)-α-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure (TAPA, [α]_D²⁵ = 96, Schmp. 190 °C) gut vermischt, in Dichlormethan aufgenommen und 1 h gerührt. Anschließend entfernt man das Dichlormethan und füllt unter Wasserstrahlvakuum eine Säule (Durchmesser 2 cm, Länge 50 cm). 50 mg (±)-4 werden in 3 ml *n*-Heptan/Toluol (4:1) gelöst und auf die Säule gebracht. Schon nach wenigen Sekunden bildet sich am oberen Rand die rote Charge-Transfer-Färbung aus. Die Durchflußrate betrug 3–4 ml/min, der Druck der Pumpe 3 bar. Insgesamt wurden 25 Fraktionen gesammelt. Die ersten fünf Fraktionen (8 mg) zeigten einen negativen Drehwert: [-13]₄₃₆^{RT}, [-5]₄₃₆^{RT} (Toluol/*n*-Heptan 4:1). – CD (CH₃CN): λ_{max} [nm] (Δε): [265] (+0.42), [243] (-3.18). – Die letzten fünf Fraktionen (ca. 6 mg) zeigten positive Drehung: λ_{max} [nm] (Δε): [265] (-0.39), [243] (+3.0). – UV (EtOH): 4.9 × 10⁴ (240 nm), 2.4 × 10⁴ (222 nm), 0.7 × 10⁴ (295 nm).

(+)- und (-)-[2](1,3)Benzeno[2](1,3)naphthalinophan (6): 30 mg (±)-6 werden in 3 ml *n*-Heptan gelöst und auf die obige Säule gebracht. Schon nach wenigen Sekunden bildet sich am oberen Rand die rote Charge-Transfer-Färbung aus. Die Durchflußrate betrug 3–4 ml/min, der Druck der Pumpe 3 bar. Insgesamt wurden 20 Fraktionen gesammelt. Die ersten sechs Fraktionen (2.9 mg) zeigten einen negativen Drehwert: [-5.6]_D^{RT} (*n*-Heptan). – CD (MeOH): λ_{max} [nm] (Δε): [290] (-0.11), [225] (+1.26). – Die letzten fünf Fraktionen (2.5 mg) wiesen positive Drehwerte auf: [+7.2]_D^{RT} (*n*-Heptan). – CD (MeOH): λ_{max} [nm] (Δε): [290] (+0.24), [225] (-2.44). – UV (CHCl₃): 0.91 × 10⁴ (290 nm), 5.8 × 10⁴ (245 nm), 4.5 × 10⁴ (225 nm).

¹⁾ B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Liebigs Ann. Chem. **766**, 16 (1972).

²⁾ F. Vögtle, K. Meurer, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff und R. Sievers, Chem. Ber. **116**, 2630 (1983).

³⁾ K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff und A. Roloff, J. Org. Chem. **49**, 3484 (1984).

⁴⁾ K. Schlögl, Top. Curr. Chem. **125**, 27 (1984).

- 5) K. Meurer und F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **127**, 1 (1985); M. Nakazaki, *Top. Stereochem.* **15**, 199 (1984).
- 6) F. Vögtle, M. Palmer, E. Fritz, U. Lehmann, K. Meurer, A. Mannschreck, F. Kastner, H. Irrgartinger, U. Huber-Patz, H. Puff und E. Friedrichs, *Chem. Ber.* **116**, 3112 (1983).
- 7) ^{7a)} M. Haenel und H. A. Staab, *Chem. Ber.* **106**, 2203 (1973). – ^{7b)} F. Vögtle, R. Schäfer, L. Schunder und P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 102 (1970).
- 8) ^{8a)} R. A. Mitchell, R. J. Carruthers, L. Mazuch und T. W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2544 (1982). – ^{8b)} R. A. Mitchell, J. S. H. Yan und T. W. Dingle, ebenda **104**, 2551 (1982).
- 9) Nomenklatur: F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5847 (1970).
- 10) L. Rossa und F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113**, 1 (1983).
- 11) Überblick: B. Klieser, L. Rossa und F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* **1984** (1), 3.
- 12) B. V. Vriessma, J. Buter und R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **49**, 110 (1984); J. Buter und R. M. Kellogg, ebenda **46**, 4481 (1983).
- 13) F. Vögtle und F. Ley, *Chem. Ber.* **116**, 3000 (1983); F. Vögtle und J. Franke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14) F. Vögtle und W. Kießner, *Chem. Ber.* **117**, 2538 (1984). – F. Vögtle, P. Mayenfels und F. Luppertz, *Synthesis* **1984**, 580.
- 15) G. Illuminati, L. Mandolini und B. Masci, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 555 (1983).
- 16) F. Vögtle und A. H. Effler, *Chem. Ber.* **102**, 3071 (1969).
- 17) K. Meurer und F. Vögtle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18) Übersicht: F. Vögtle und L. Rossa, *Angew. Chem.* **91**, 534 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 515 (1979).
- 19) R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1555; W. Anker, G. W. Bushnell und R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **57**, 3080 (1979); R. H. Mitchell und R. J. Carruthers, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4331.
- 20) F. Bottino, S. Foti, S. Pappalardo, P. Finocchiaro und M. Fernegia, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 198.
- 21) Kristallographische Daten: monoklin, $a = 11.189(9) \text{ \AA}$, $b = 9.173(10) \text{ \AA}$, $c = 14.735(17) \text{ \AA}$, $\beta = 112.25(7)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, Int. Tables), $V = 1399 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. – Wir danken Prof. Dr. H. Puff und Herrn A. Roloff für diese Untersuchung.
- 22) P. Block und M. S. Newman, *Org. Synth.* **48**, 120 (1968).
- 23) Y. Okamoto, H. Urakawa, K. Ohia und H. Yuki, *Macromolecules* **11**, 719 (1978).
- 24) K. Meurer, A. Aigner und F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **3**, 51 (1985).
- 25) Prof. Dr. A. Mannschreck, Univ. Regensburg, persönliche Mitteilung.
- 26) W. H. Pirkle, J. M. Finn, B. C. Hamper, J. Schreiner und J. R. Pribish, in: *Asymmetric Reactions and Processes in Chemistry (E. L. Eliel und S. Otsuka, Hrsg.)*, ACS Symposium Series, Bd. 185, S. 245, Kap. 18, Washington 1982.
- 27) F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972).
- 28) F. Vögtle, R. G. Lichtenhaler und M. Zuber, *Chem. Ber.* **106**, 719 (1973).
- 29) L. Horner und E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **71**, 349 (1959).

[16/85]