

Synthese mittlerer und großer Ringe, XIV¹⁾**Synthese von β,β' -Hexanooxepinen und [6]Paracyclophanen mit Sauerstoff-Funktionen in der Hexanobrücke**

Jörg Lorenz Jessen, Christian Wolff und Werner Tochtermann*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel 1

Eingegangen am 20. Mai 1985

Die Synthese der β,β' -Hexanooxepine **3** und [6]Paracyclophane **5** mit Sauerstoff-Funktionen in der Hexanobrücke wird beschrieben. Edukte sind 4-Cyclooctin-1-ol und 3,4-Furandicarbonsäure-diethylester. Die Stereochemie der Hydroxyoxepine **3b** und Phane **5b** wird ausführlich diskutiert.

Synthesis of Medium and Large Rings, XIV¹⁾**Synthesis of β,β' -Hexanooxepins and [6]Paracyclophanes with Oxygen Functions in the Hexano Bridge**

The synthesis of β,β' -hexanooxepins **3** and [6]paracyclophanes **5** with oxygen functions in the hexano bridge is described. Starting materials are 4-cyclooctyn-1-ol and diethyl 3,4-furandicarboxylate. The stereochemistry of the hydroxyoxepins **3b** and cyclophanes **5b** is discussed in detail.

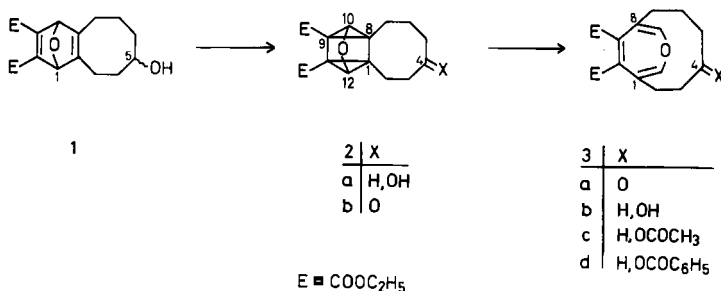
In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über zwei Möglichkeiten zur Synthese von β,β' -alkanouüberbrückten Oxepinen und [n]Paracyclophanen ($n = 6, 10$) berichtet^{2–6)}. Die Verwendung von Cyclooctin und von einfachen Cycloalkanen als Edukte führte dabei zwangsläufig zu Ansaverbindungen mit nicht-funktionalisierten Polymethylenbrücken. Für unsere Arbeiten über monocyclische Zehnringe²⁾ und Phane^{3–6)} war nun der Einbau von funktionellen Gruppen in die Alkanokette wünschenswert. Das Interesse an brückenfunktionalisierten Phanen wird auch durch entsprechende Studien bei den homologen [7]–[10]Paracyclophanen belegt^{7–10)}. Analoge [6]Phane waren bisher nicht bekannt³⁾.

Wir berichten hier über eine präparative Synthese von Oxepinen des Typs **3** und deren Überführung in die Cyclophane **5**¹¹⁾.

1) Synthese des Ketooxepins 3a

Als Edukt mit einer bereits vorhandenen Sauerstoff-Funktion bot sich das 1978 von Meier und Petersen¹²⁾ beschriebene 4-Cyclooctin-1-ol an, zumal sich der 1980 von Hanack und Spang angegebene Ansatz¹³⁾ noch weiter vergrößern läßt (Einzelheiten im experimentellen Teil). Die in Analogie zu Lit.²⁾ durchgeführte Um-

setzung dieses Hydroxycycloalkins mit 3,4-Furandicarbonsäure-diethylester lieferte in 59% Ausb. das Oxanorbornadien **1**, welches bei Belichtung¹⁴⁾ mit quantitativer Rohausbeute in das Oxaquadricyclan **2a** überging. Die als Öle anfallenden Substanzen **1** und **2a** liegen als Diastereomeren-Gemische vor, wobei ein Stereoisomeres von **2a** kristallin abgetrennt werden konnte. Da sich **2a** nicht zu einem einheitlichen Folgeprodukt thermolysieren ließ¹⁵⁾, oxidierten wir es mit Standard-Jones-Lösung¹⁶⁾ zum Keton **2b** (Ausb. 77%), welches durch 2stdg. Erhitzen in siedendem Xylol mit 72% Ausb. in das Ketooxepin **3a** überging.



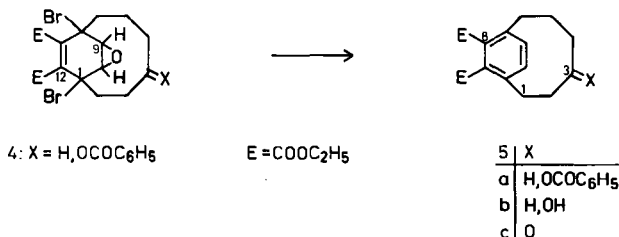
Bei der Oxidation **2a** → **2b** verschwindet ein Chiralitätszentrum; demzufolge fielen **2b** (Schmp. 85°C) und **3a** (Schmp. 65°C) als kristalline Racemate an. Die Konstitutionen **1**–**3a** folgen aus den im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten sowie aus dem Vergleich mit früher²⁾ beschriebenen Verbindungen (**1**–**3a**, H statt OH bzw. CH₂ statt C=O). Für **3a** existiert außerdem eine Röntgenstrukturanalyse, über die wir in anderem Zusammenhang berichten werden¹⁷⁾. Mit dem im 40-g-Maßstab zugänglichen Ketooxepin **3a** liegt eine für zahlreiche Synthesen überaus nützliche Verbindung vor, deren Abwandlungen zu den Cyclophanen **5** hier besprochen werden sollen.

2) Überführung von **3a** in die [6]Paracyclophane **5**

Bei der Herstellung eines für unsere [6]Paracyclophan-synthese³⁾ benötigten Dibromids **4** ergaben sich verschiedene Probleme: **3a** selbst lieferte mit Brom kein Dibromid des Typs **4**, ein nach Acetalisierung von **3a** mit 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol und nachfolgender Bromaddition gewonnenes Acetal [**4**, O–CH₂–C(CH₃)₂–CH₂O statt H, OCOC₆H₅ an C-4] führte bei der anschließenden McMurry-Reaktion nur zu undefinierten Produkten. Gleiches gilt für ein über dieses Acetal gewonnenes Dibromid **4** (X = O statt H, OCOC₆H₅ an C-4)¹¹⁾.

Da die Reaktionsfolge **4** → **5** nach unseren Erfahrungen³⁾ Estergruppen toleriert, führten wir die Ketogruppe in **3a** durch Reduktion und anschließende Veresterung in die Acetate **3c** bzw. Benzoate **3d** über. Bei der Natriumborhydrid-Reduktion von **3a** in Ethanol entstanden in 97% Gesamtausb. zwei diastereomere Hydroxoxepine **3bA** und **3bB** im Verhältnis von ca. 2:1, die sich glatt zu den entsprechenden Diastereomeren-Gemischen **3cA/3cB** und **3dA/3dB** acetylieren bzw. benzoylelieren ließen.

Durch Verwendung des sperrigen (2,6-Di-*tert*-butylphenoxy)diisobutylaluminiums¹⁸⁾ zur **3a**-Reduktion konnte das **3bA**:**3bB**-Verhältnis auf 8:1 gesteigert werden. **3bA** und **3bB** können chromatographisch getrennt und dann in die korrespondierenden Acetate **3cA** und **3cB** übergeführt werden (Einzelheiten im experimentellen Teil).



Die Konstitutionen der als Öle anfallenden Verbindungen **3b–d** sind durch die üblichen Daten gesichert; ihre Stereochemie wird in Abschnitt 3) besprochen.

Während die Reaktion eines aus **3cA**/**3cB** erhältlichen Dibromids **4** mit dem modifizierten McMurry-Reagenz³⁾ nicht einheitlich verlief, führte die Umsetzung des aus **3dA**/**3dB** mit Brom in Dichlormethan bei 0°C erhältlichen Dibromids **4** (Diastereomeren-Gemisch) mit desaktiviertem Titan(III)-chlorid und Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran in 51% Ausb. zu einem dünn-schichtchromatographisch einheitlichen Produkt, dessen UV-, ¹H-NMR- und Massen-Spektren das Vorliegen der [6]Paracyclophane **5aA**/**5aB** sehr wahrscheinlich machten.

Nach Abspalten der Benzoatgruppe mit Natriummethylat in Ethanol erhielt man hieraus die säulenchromatographisch trennbaren Hydroxyphane **5bA** und **5bB**. Die danach immer noch öligen Phane **5bA** (Ausb. 30%) und **5bB** (Ausb. 10%) enthielten laut ¹H-NMR-Spektrum ca. 10% der Hydroxyoxepine **3bA**/**3bB**. Aus Ether/Pentan ließ sich jedoch das Isomere **5bB** oxepinfrei rein kristallisieren (Schmp. 82–83°C). Die Konformationsanalyse dieses Isomeren wird unter 3) diskutiert.

Die Oxidation der beiden Hydroxyphane **5bA** und **5bB** mit Standard-Jones-Lösung oder Pyridinium-chlorochromat zum gleichen Ketophan **5c** belegt schließlich, daß **5bA** und **5bB** Diastereomere sind, die sich nur durch die Konfiguration an C-3 unterscheiden.

3) Zur Stereochemie der Hydroxyoxepine **3bA**/**3bB** und der Hydroxy[6]paracyclophane **5bA** und **5bB**

a) Zuordnung der diastereomeren Hydroxyoxepine **3bA** und **3bB**

In den ¹H-NMR-Spektren von **3bA** findet man zwei verbreiterte Singulets für die Oxepinprotonen bei $\delta = 6.37$ und 6.55 , während die entsprechenden Signale von **3bB** bei $\delta = 6.43$ und 6.47 auftreten. Diese Signale dienen auch zur Bestimmung der bei verschiedenen Reduktionsversuchen anfallenden **3bA**/**3bB**-Gemische. Analoge Verhältnisse liegen bei den Acetaten vor: Auch dort wird für **3cA** ($\delta = 6.40$ und 6.57) die größere Verschiebungsdifferenz im Vergleich zu **3cB** ($\delta = 6.50$ und 6.58) beobachtet.

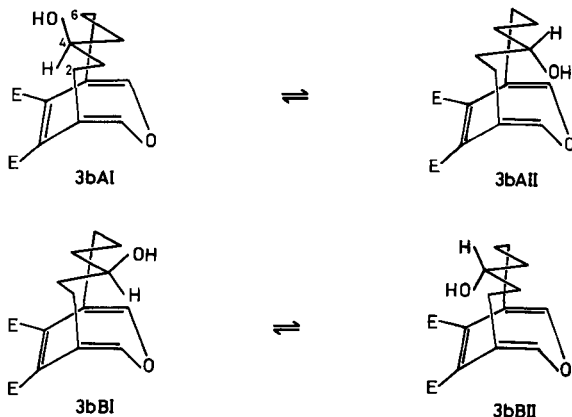
Nach Modellbetrachtungen ist in den beiden Vorzugskonformationen¹⁹⁾ I und II von **3bB** die Hydroxygruppe jeweils relativ weit von den Vinylprotonen entfernt, so daß man für **3bB** ähnliche Lagen wie im 3,6-Hexanooxepin-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**3b**, H statt OH an C-4; $\delta = 6.44$) erwarten sollte. Die größere Verschiebungsdifferenz in **3bA** läßt sich durch einen aus der Nähe des Oxepinprotons 11-H und der Hydroxygruppe an C-4 in Konformation **3bAII** resultierenden van-der-Waals-Effekt erklären²⁰⁾. Diese Zuordnung wird auch durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe der hydroxylierten Hexanokette von **3bA/3bB** und **3cA/3cB** mit denjenigen des unsubstituierten Hexanoderivates (**3b**, H statt OH) gestützt.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Signale der Brückenkohlenstoffatome von β,β' -Hexanooxepinen (δ -Werte; Lösungen in CDCl₃)

	3b (H statt OH)	3bA	3bB	3cA	3cB
C-7	28.76	28.92	28.84	28.53	27.98
C-6	25.96	22.68	22.91	23.07	24.50
C-5	25.74	31.72	33.66	28.76	31.46
C-4	25.74	71.88	70.03	74.80	72.14
C-3	25.96	34.22	34.38	31.88	32.59
C-2	28.76	23.59	26.52	23.46	26.45

In **3bA** erscheint nur ein, einem Allylkohlenstoff (C-7) zuzuordnendes Triplet bei ca. $\delta = 29$, während das andere für C-2 eine deutliche Hochfeldverschiebung zu $\delta = 23.59$ ertährt. In **3bB** ist dieser Effekt deutlich weniger ausgeprägt. Auch die Signale für C-6 der Isomeren **A** und **B** treten bei relativ höherer Feldstärke auf. Derartige Hochfeldverschiebungen kann man auf sterische Wechselwirkungen der Hydroxygruppe mit den Wasserstoffen der γ -Kohlenstoffe, hier C-2 und C-6, zurückführen (γ -Effekt)²¹⁾. Die Modelle zeigen, daß in **3bAII** und **3bBII** jeweils ein Methylenproton an C-2 und C-6 in der Nähe des Sauerstoffs an C-4 liegt. Diese Nachbarschaft tritt in **3bAI** und **3bBI** nur zu einem Methylenproton an C-6 auf. Somit ist für die Konformationen **3bAII** und **3bBII** mit zwei stärkeren γ -Effekten, für **3bAI** und **3bBI** nur mit einem in dieser Größenordnung zu rechnen. Im Unterschied zu **3bA**, bei dem sowohl **3bAI** als auch **3bAII** günstig sein dürften, erscheint für **3bB** die Konformation **3bBII** aufgrund der Nähe der Hydroxygruppe zur tetrasubstituierten γ,γ' -Oxepindoppelbindung benachteiligt. Diese Annahme erklärt das Ausbleiben einer stärkeren Hochfeldverschiebung für C-2 in **3bB** (vgl. Tab. 1). Entsprechendes gilt auch für die Acetate **3cA** und **3cB**. Demnach sollte in **A** das Enantiomerenpaar *4S,P*-/*4R,M*-**3b**, in **B** dagegen *4R,P*-/*4S,M*-**3b**²²⁾ vorliegen. Unsere Spektreninterpretation erlaubt auch eine Deutung der Diastereomerenverhältnisse bei der Reduktion von **3a**. Im kristallinen **3a** liegt die Keto-Gruppe oberhalb des Oxepinkohlenstoffes C-11¹⁷⁾. Die Dominanz dieser Konformation auch in Lösung folgt aus der Abschirmung eines Vinylprotons (11-H, $\delta =$

6.13) im Vergleich zum entsprechenden Hexanooxepin (**3a**, CH₂ statt CO, $\delta = 6.44$). Die bevorzugte Bildung von **3bA** läßt sich danach am einfachsten durch einen Hydridangriff von „oben“, d. h. von der ungehinderten Seite der Ebene O, C-3, C-5 dieser Vorzugskonformation von **3a** erklären, was nach Hydrolyse zu **3bAII** führt (vgl. Formelbild).



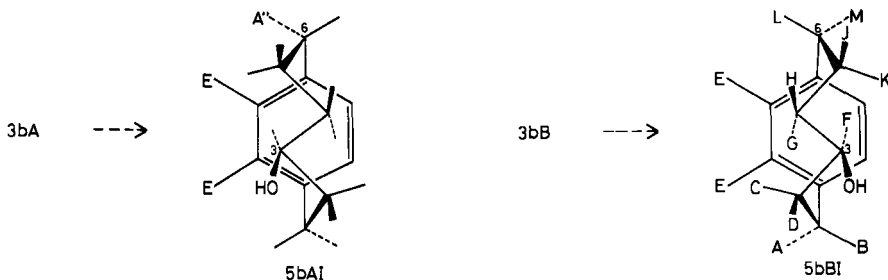
Die Benachteiligung von **3bB**, besonders bei Verwendung eines sperrigen Reduktionsmittels, kann folgende Ursachen haben: Ein zu **3bBII** führender Eintritt des Nucleophils „von oben“ erfordert eine **3a**-Konformation, in der die Keto-Gruppe zu den Estergruppen hin gewandt ist. Ein zu **3bBII** führender Weg könnte außerdem durch die erforderliche Komplexierung des Ketosauerstoffs mit den Bor- bzw. Aluminiumreagenzien sterisch benachteiligt sein (Häufung von großen Gruppen im „linken Molekülteil“; vgl. Formelbild). Die hier abgeleiteten Zuordnungen für die Diastereomeren **3bA** und **3bB** werden auch durch die nachfolgende Konformationsanalyse der Phane **5bA** und insbesondere **5bB** bestätigt.

b) Konformation der Hydroxyphane **5bA** und **5bB**

Für [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**, H statt OH, E = COOCH₃) liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor²³; außerdem konnten durch eingehende ¹H- und ¹³C-NMR-Studien unter Verwendung von verschiedenen 2D-NMR-Techniken sowohl die Konformation in Lösung als auch die Aktivierungsparameter des Umlapppvorganges der Hexanobrücke bestimmt werden²³). Dabei zeigte sich, daß die Konformation in Lösung derjenigen im Kristall stark ähnelt.

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5bA** und **5bB** zeigen nun im Unterschied zum nicht hydroxylierten Phanester scharfe Signale, wobei die ¹H-NMR-Spektren eine starke Ähnlichkeit mit denjenigen des einfachen Phanesters (**5b**, H statt OH an C-3, E = COOCH₃)²³ bei tiefen Temperaturen aufweisen. Die Spektren von **5bA** zeigen zwischen -50 und +70 °C, insbesondere beim AB-System der Aromatenprotonen, keine signifikante Veränderung. Beim Vorliegen nachweisbarer Konformationsgleichgewichte in **5bA** und

5bB wären in der Nähe der Koaleszenztemperatur²³⁾ Linienverbreiterungen oder darunter Signalverdopplungen zu erwarten gewesen. Somit folgt allein aus dem Erscheinungsbild der **5bA**- und **5bB**-Spektren, daß diese Phane ganz überwiegend in einer Vorzugskonformation vorliegen dürften. Aus den Spektren läßt sich auch ableiten, daß es sich hierbei um die gezeichneten Konformationen¹⁹⁾ **5bAI** und **5bBI** handelt, in denen die Hydroxygruppe nach oben steht, d. h. vom Benzolring abgewandt ist. Sowohl in **5bA** als auch **5bB** muß man das bei höchster Feldstärke erscheinende Signal (**5bA**: $\delta = 0.20$; **5bB**: $\delta = 0.03$) demjenigen Proton zuordnen, welches „nach unten“, d. h. auf den Benzolring hinweist²³⁾ (Proton G in **5bBI**). Diese Protonen zeigen nun in **5bA** Aufspaltungen von ${}^2J = 15$ Hz und ${}^3J = 7.5$ Hz, in **5bB** von ${}^2J = 17$ Hz, ${}^3J = 6.8, 2.0$ und 0.8 Hz. Die Beobachtung, daß jeweils nur *eine* 3J -Kopplung um 7 Hz auftritt, ist darauf zurückzuführen, daß in den Konformationen **5bAI** und **5bBI** die anticlinalen Positionen an C-3 mit der Hydroxygruppe besetzt sind und somit eine Vicinalkopplung entfällt. Stünde die Hydroxygruppe nach unten, so wären dem jeweiligen Hochfeldproton zwei andere annähernd anticlinale Protonen (Torsionswinkel ca. 140° bzw. 130°) an C-3 und C-5 benachbart und zwei 3J -Kopplungen um 7 Hz zu erwarten. Diese werden im [6]Paracyclophan-8,9-diester (**5b**, H statt OH) auch zu jeweils 7.4 Hz gefunden²³⁾.



Zahlreiche Entkopplungsexperimente ermöglichen nun eine weitgehende Zuordnung aller Methylenprotonen des rein vorliegenden Isomeren **5bB**. Aus den 2J -Kopplungen ergeben sich die Paare A/B, G/H, J/K und L/M; das fünfte Paar C/D ergibt sich aus dem 4. Experiment, durch das das Signal bei $\delta = 3.44$ beide 3J -Kopplungen verliert. Die am meisten entschirmten Paare A/B und L/M gehören aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen zu den Benzylprotonen an C-1 und C-6²³⁾. Für Proton M konnte dies zusätzlich durch den Nachweis einer Kopplung von 0.6 Hz mit einem Aromaten-H bewiesen werden. Dabei kommt aufgrund der nachstehenden Argumente dem am stärksten entschirmten Proton A die in **5bBI** gezeichnete Lage zu, wodurch letztlich die Konformation der gesamten Kette festgelegt wird.

Bei allen [6]Paracyclophan-8,9-diestern^{3,23)} des Typs **5** ist nämlich eine beträchtliche Tieffeldverschiebung eines Benzylprotons (in **5bB** $\delta = 3.44$) im Vergleich zum [6]Paracyclophan selbst²⁴⁾ zu beobachten, die danach eindeutig auf die Estergruppen zurückzuführen ist. Dieses Signal gehört daher zu einem zu diesen Gruppen *syn*-ständigen Proton A oder L. Aufgrund der ermittelten 3J -Werte von 2.8 und 5.0 Hz kommt A eine Anordnung mit zwei etwa *syn*-ständigen Nachbarn C

Tab. 2. ^1H -NMR-Signale (δ -Werte) der Brückenprotonen von **5bB** mit gemessenen ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten

Nr.	Einstrahlung bei ^{a)}	Proton	G	K	H	C	D	J	B	F	L	M	A	Ar-H
1	0.03	G	0.03	0.96	1.17	1.54–1.65	1.94	2.42–2.51	2.58	2.88	3.44	7.43		
2	0.96	K	17.0	13.9	16.7		15.2	13.0	13.0	13.0	12.5	8.2		
3	1.17	H	6.8	11.6	10.5		9.7	11.4	7.0	7.0	5.0	0.6		
4	1.54–1.65	C	2.0	7.0	6.2	m	5.7	6.3	1.0	1.0	2.8			
5	1.94	D	0.8	7.0	1.8		1.0	1.0	1.0	1.0				
6	2.42–2.51	J												
		B	7.0	13.9	10.5	?								
		F	2.0	11.6	6.2	b)								
7	2.58	L				b)								
8	2.88	M					5.7	13.0						
9	3.44	A					1.0	12.5						
									2.0	6	11.4	7.0		
									b)	b)			5.0	
													2.8	
													12.5	

a) Bei Einstrahlung mit der in der 2. Spalte aufgeführten Resonanzfrequenz verschwinden die jeweils kursiv gedruckten Kopplungen. Die Experimente 1–5 wurden nach D_2O -Austausch mit der getrockneten Lösung durchgeführt. – b) Quantitativ nicht auswertbarer Effekt.

und D zu. Dies entspricht einer der in **5bBI** gestrichelt gezeichneten, „nach unten weisenden“ Lage. Auch M zeigt zwei ähnliche 3J -Kopplungen (7.0 und 1 Hz). Hingegen weist L, das angenähert in der Zeichenebene liegt, eine große 3J -Kopplung von 11.4 Hz zu einem etwa antiperiplanar liegenden Proton K und eine kleinere zum synclinalen Proton J (ca. 6.3 Hz) auf⁽²⁵⁾. Aus dem 4. Entkopplungsexperiment von Tab. 2 (Wegfall der Kopplungen von 2.8 und 5.0 Hz) folgt somit die Anordnung des Protons A an C-1, die nur mit der Konformation **5bBI**, nicht aber mit **5bAI** vereinbar ist. Damit sind die beiden Diastereomeren festgelegt. In **5bAI** ist das mit A'' gekennzeichnete Tieffeldproton an C-6 zu erwarten. Beim gleichen Versuch (Nr. 4, Tab. 2) werden die Signale von G/H, die aufgrund der starken Abschirmung von G an C-4 lokalisiert sein müssen, nicht beeinflusst. Dies schließt wiederum eine Vicinalstellung von C/D und G/H aus, d. h. auf das die Protonen C/D tragende C-2 muß der Hydroxymethinkohlenstoff C-3 folgen. Die daraus folgende Vicinalanordnung der Paare G/H und J/K bzw. J/K und L/M ließ sich durch weitere Versuche (Nr. 2, 5, 7) belegen. Auch das noch fehlende Signal des Hydroxymethinprotons F konnte aufgefunden werden: Durch Einstrahlung im Bereich zwischen $\delta = 2.42$ und 2.51 (Versuch Nr. 6) wird eine 3J -Kopplung von Proton H an C-4 eliminiert, d. h. das obige Zweiprotonenmultiplett muß neben B auch noch F enthalten. Die hier abgeleitete Anordnung der Hexanokette von **5bB** stimmt mit derjenigen des [6]Paracyclophan-8,9-dimethylester im Kristall und in Lösung gut überein^(3,23). Tab. 3 zeigt die Verwandtschaft der Vicinalkopplungen in beiden Phasen auf.

Tab. 3. Vergleich der vicinalen $^1H,^1H$ -Kopplungskonstanten 3J [Hz] in [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (**5bB**, H statt OH; $COOCH_3$ statt $COOC_2H_5$) und in dem 3-Hydroxy-Derivat **5bB**

Protonen	5bB (H statt OH; $COOCH_3$ statt $COOC_2H_5$)	5bB ^{a)}
A—C	5.8	5.0
A—D	1.3	2.8
B—C	12.2	— ^{c)}
B—D	5.6	— ^{c)}
D—F	— ^{c)}	— ^{c)}
C—F	<1.0	— ^{c)}
F—G	7.4	2.0 ^{b)}
F—H	— ^{c)}	6.2
G—J	0.8	0.8—1.0
G—K	7.4	6.8—7.0
H—J	— ^{c)}	9.7—10.5
H—K	1.5	1.8—1.9
J—L	6.0	5.7—6.3
J—M	<1.0	ca. 1
K—L	12.9	11.4—11.6
K—M	6.5	7.0

^{a)} Wenn beide Multiplikts ausgewertet wurden, sind beide Ergebnisse angegeben, Fehler ± 0.4 Hz. — ^{b)} Diese Abweichung ist auf die die Kopplung verringernde Hydroxygruppe zurückzuführen. — ^{c)} Diese Werte wurden nicht ermittelt.

Wegen der noch nicht ausreichenden Reinheit von **5bA** (Verunreinigung durch ca. 5–10% Hydroxyoxepin **3b**) waren bislang außer der bereits bestimmten Lage (siehe oben) der Hydroxygruppe keine detaillierten NMR-Studien möglich.

Die abgeleiteten Zuordnungen für die Diastereomeren von **3b** und **5b** sind auch mit dem anzunehmenden Verlauf unserer Phansynthese³⁾ im Einklang. Aus dem überwiegenden Hydroxyoxepin **3bA** bildet sich stereospezifisch das Hydroxyphan **5bA**; das im Unterschub vorliegende **3bB** liefert dementsprechend **5bB**, da bei allen Abwandlungen die planare und zentrale Chiralität erhalten bleibt⁵⁾.

Im Unterschied zu **5bA** und **5bB** zeigen die ¹H-NMR-Spektren des Ketophans **5c** zwischen –40°C und Raumtemperatur ein temperaturabhängiges Verhalten. Dies weist hier wieder auf dynamische Konformationsgleichgewichte^{3,23)} hin, die noch nicht analysiert werden konnten. Das UV-Spektrum von **5c** ist demjenigen des [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylesters (**5c**, CH₂ statt CO) sehr ähnlich und enthält somit wie bei anderen Ketophanen⁷⁾ keine Hinweise auf eine Wechselwirkung des Carbonylchromophors mit dem Benzolteil.

4) Schluß

Die hier vorgelegte Studie zeigt, daß sich unser Weg zu den [*n*]Paracyclophanen^{3,4)} auch zur Einführung funktioneller Gruppen in die Alkanokette eignet. Eine weitere Bedeutung des leicht zugänglichen Ketooxepins **3a** besteht in dessen Verwendung zur Synthese hochfunktionalisierter Zehnringe, worüber wir gesondert berichten werden¹⁷⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung. Frau Karin Stein sei für geschickte experimentelle Mitarbeit herzlich gedankt. Herrn Prof. Dr. Harald Günther, Siegen, danken wir für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und 283 B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AM 300, TMS als innerer Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 R (22.63 MHz) und AM 300 (75.469 MHz), TMS als innerer Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die ¹J_{C,H}-Kopplung. – Massenspektren: Atlas CH 4 B. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak. Weitere Einzelheiten siehe Lit.¹¹⁾. – Gaschromatogramme: Hewlett-Packard 5840 A mit Flammenionisationsdetektor. Als Trennsäulen dienten Glasrohre von 150 cm Länge und 0.2 cm Innendurchmesser. Stationäre Phase: Gaschrom Q (125–150 mesh) mit einer 3proz. Belegung an OV-101. Eine Vorbehandlung der Glassäulen und die Belegung des Trägers erfolgte nach Lit.²⁶⁾. Bedingungen: A: Trägergasgeschwindigkeit 30 ml N₂/min; Temperaturprogramm: 1 min 40°C isotherm, 10°C/min, 5 min 250°C isotherm. HPLC-Trennungen: Waters PrepLC/System 500 A, Kartusche PrepPAKTM –500/Silica mit 316 g Kieselgel 125 (0.055–0.105 mm); Flußrate 0.1 l/min; 2 Recyclingschritte. – Belichtungen: Photoreaktor Modell 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, mit Labortauchlampe Hanau TQ 150 unter Stickstoff. Zur Kühlung der Lampe diente Leitungswasser, wenn nichts anderes angegeben wird. – Die Schmelzpunkte (Fa. Büchi, Gerät nach Dr. Tottoli) sind unkorrigiert. – Trockenes Tetrahydrofuran wurde vor Gebrauch über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol-7-ol: Zur Suspension von 184 g (0,93 mol) 5-Hydroxycyclooctanon-semicarbazol^{12,13} in 1,8 l über Natrium destilliertem Dioxan tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 1 h 212 g (1,9 mol) Selendioxid in 550 ml Wasser und rührt weitere 14 h. Man filtriert den roten Niederschlag ab, engt i. Vak. bei 30°C ein, nimmt mit 600 ml Wasser auf und extrahiert dreimal mit 500 ml Dichlormethan. Die organischen Phasen werden zweimal mit 300 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft; Ausb. 163 g (76%) Selenadiazol als rotes Öl, das ohne weitere Reinigung zur Darstellung des 4-Cyclooctin-1-ols verwendet wird.

4-Cyclooctin-1-ol¹³: 137 g (0,59 mol) zuvor beschriebenes Selenadiazol in 800 ml trocknem Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff bei -60 bis -70°C innerhalb von 1,5 h mit 775 ml einer 1,6 N Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei -60°C läßt man - zunächst sehr vorsichtig - 111 ml (1,2 mol) Methylidiodid innerhalb von 30 min bei -70°C zutropfen und rührt anschließend 30 min bei Raumtemp. Nach Zersetzen mit 1,5 l Eis/Wasser extrahiert man die wäßrige Phase noch dreimal mit 500 ml Dichlormethan, wäscht die organischen Phasen mit Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und engt i. Vak. ein; Ausb. 41,8 g (57%) 4-Cyclooctin-1-ol als farbloses Öl vom Sdp. 63-67°C/10⁻³ Torr (Lit.¹³) 86°C/2,25 Torr.

5-Hydroxy-13-oxatricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-2(9),11-dien-11,12-dicarbon säure-diethylester (1): Zur siedenden Lösung von 108 g (505 mmol) 3,4-Furandicarbon säure-diethylester in 440 ml trockenem Xylol tropft man unter Rühren innerhalb von 2 h 41,8 g (337 mmol) 4-Cyclooctin-1-ol in 100 ml trockenem Xylol und kocht weitere 2 h unter Rückfluß. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird in 200 ml trockenem Ether gelöst und mit 200 g Aluminiumoxid (Aktivität II-III) umgeschüttelt. Die erhaltene Suspension wird über 2,6 kg Aluminiumoxid (Aktivität II-III) filtriert. Mit ca. 9 l Petrolether (Sdp. 30-60°C)/Essigester (5:1) eluiert man überschüssigen Furanester, aus den mit Essigester (ca. 7 l) gewonnenen Fraktionen mit $R_F = 0,3$ oder 0,75 (Ether oder Essigester/Aluminiumoxid) erhält man 67,0 g (59%) **1** als gelbes Öl. - IR (Film): 3460 (O-H), 1715 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 233 sh (3,86), 280 (2,92), 315 nm (2,75). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,33 (t, J = 7 Hz, 6H, 2CH₃), 1,47-3,0 (m, 11H, 1H austauschbar, 5CH₂, OH), 3,5-4,0 (m, 1H, CH-OH), 4,27 (q, J = 7 Hz, 4H, 2CH₂-O), 5,30 (s, 2H, 2CH-O). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,14 (q, 2CH₃), 21,22/21,80 (t, CH₂), 23,04/23,53 (t, CH₂), 25,31/25,74 (t, CH₂), 32,79 (t, CH₂), 33,05 (t, CH₂), 61,29 (t, O-CH₂), 61,35 (t, O-CH₂), 70,84/71,23 (d, CH-OH), 89,65 (d, CH-O), 90,17 (d, CH-O), 145,35 (s, =C-), 145,74 (s, =C-), 148,47/148,99 (s, =C-), 152,63/152,69 (s, =C-), 163,22 (s, C=O), 163,42 (s, C=O). **1** liegt als Diastereomerenmischung vor. Durch Schrägstrich getrennte Signale gehören möglicherweise zu verschiedenen Diastereomeren. - MS (70 eV): m/z = 336 (4%, M⁺), 261 (100%).

C₁₈H₂₄O₆ (336,4) Ber. C 64,27 H 7,19 Gef. C 64,61 H 7,47

4-Hydroxy-11-oxapentacyclo[6.5.0.0^{1,12}.0^{8,10}.0^{9,13}]tridecan-9,13-dicarbon säure-diethylester (2a): 70,0 g (0,21 mol) **1** in 1 l trockenem Tetrahydrofuran werden bei -20°C unter Stickstoff bis zum ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten vollständigen Umsatz belichtet (ca. 16 h). Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man in quantitativer Ausbeute das blaßgelbe, ölige Oxaquadricyclan **2a**. Aus Ether lassen sich bis zu 10% eines Diastereomeren von **2a** kristallin erhalten; Schmp. 103-104°C (aus Essigester/Ether). - IR (KBr): 3400 (O-H), 3075 (Cyclopropan-H), 1680 cm⁻¹ (C=O). - UV (Ethanol): Endabsorption. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,27 (t, J = 7,5 Hz, 6H, 2CH₃), 1,4-2,2 (m, 11H, 1H austauschbar, 5CH₂, OH), 3,6-3,95 (m, 1H, CH-OH), 4,15 (q, J = 7,5 Hz, 4H, 2CH₂-O), AB-Signal (δ_A = 4,77, δ_B = 4,67, J = 1,8 Hz, 2H, 2CH-O). Das Rohprodukt enthält ein zusätzliches Signal bei 4,73 (s, 2H, 2CH-O). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,36 (q, 2CH₃), 18,46 (t, CH₂), 19,95

(t, CH₂), 24.53 (t, CH₂), 33.63 (s, C-1 oder C-8), 34.31 (s, C-1 oder C-8), 35.81 (t, CH₂), 36.82 (t, CH₂), 42.86 (s, C-9 oder C-13), 44.03 (s, C-9 oder C-13), 60.47 (t, O-CH₂), 60.54 (t, O-CH₂), 72.01 (d, C-4), 75.06 (d, C-10 oder C-12), 75.91 (d, C-10 oder C-12), 167.87 (s, C=O), 168.00 (s, C=O). – MS (70 eV): m/z = 336 (4%, M⁺), 216 (100%).

C₁₈H₂₄O₆ (336.4) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.21 H 7.02

4-Oxo-11-oxapentacyclo[6.5.0.0^{1,12}.0^{8,10}.0^{9,13}]tridecan-9,13-dicarbonsäure-diethylester (2b): Zu 40.0 g (120 mmol) **2a** in 1.5 l über Kaliumpermanganat dest. Aceton tropft man innerhalb von 15 min bei –15 bis –10°C 28.25 ml Standard-Jones-Lösung¹⁶). Nach 15 min Rühren bei –10°C wird durch 800 g Kieselgel (0.063–0.2 mm) filtriert, mit Ether gewaschen und die Reinheit der gewonnenen Fraktionen überprüft (DC). Nach Einengen und Trocknen mit Magnesiumsulfat isoliert man 30.5 g (77%) farbloses **2b** vom Schmp. 85°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 3080 (Cyclopropan-H), 1690 cm⁻¹ (C=O). – UV (Ethanol): Endabsorption. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.28 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.5–2.1 (m, 4H, 2CH₂), 2.1–2.8 (m, 6H, 3CH₂), 4.16 (q, J = 7.5 Hz, 2H, O-CH₂), 4.19 (q, J = 7.5 Hz, 2H, O-CH₂), AB-Signal (δ_A = 4.88, δ_B = 4.80, J = 1.5 Hz, 2H, 2CH-O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.33 (q, 2CH₃), 19.33 (t, CH₂), 20.93 (t, CH₂), 24.96 (t, CH₂), 34.28 (s, C-8), 39.38 (t, 2CH₂), 42.41 (s, C-1), 42.80 (s, C-9 oder C-13), 43.41 (s, C-9 oder C-13), 60.67 (t, O-CH₂), 60.77 (t, O-CH₂), 75.39 (d, CH-O), 75.52 (d, CH-O), 167.58 (s, O-C=O), 167.64 (s, O-C=O), 214.63 (s, C=O). – MS (70 eV): m/z = 334 (7%, M⁺), 260 (100%).

C₁₈H₂₂O₆ (334.4) Ber. C 64.66 H 6.63 Gef. C 64.81 H 6.66

4-Oxo-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbonsäure-diethylester (3a): 61 g (0.18 mol) **2b** werden in 610 ml trockenem Xylol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols i. Vak. filtriert man mit Ether über 1 kg Kieselgel (0.063–0.2 mm), entfernt das Lösungsmittel und bringt den Rückstand mit Ether/Pentan zur Kristallisation; Ausb. 43.5 g (72%) farbloses **3a** vom Schmp. 65°C. – IR (KBr): 3030 (=C-H), 1715 (C=O), 1700 (C=O), 1635, 1605, 1542 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 203 sh (4.12), 277 nm (3.56). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (t, J = 7.5 Hz, 6H, 2CH₃), 1.5–2.3 (m, 6H, 3CH₂), 2.3–3.0 (m, 4H, 2CH₂), 4.26 (q, J = 7.5 Hz, 2H, O-CH₂), 4.29 (q, J = 7.5 Hz, 2H, O-CH₂), 6.13 (s, 1H, =CH-O), 6.35 (s, 1H, =CH-O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.01 (q, 2CH₃), 25.64 (t, CH₂), 27.07 (t, 2CH₂), 41.43 (t, CH₂), 42.86 (t, CH₂), 61.48 (t, O-CH₂), 61.64 (t, O-CH₂), 124.62 (s, C-1 oder C-8), 126.15 (s, C-1 oder C-8), 134.17 (s, t, ³J_{C,H} = 6 Hz, C-12 oder C-13), 141.45 (s, C-12 oder C-13), 145.94 (d; t, ¹J_{C,H} = 194 Hz, ³J_{C,H} = 7 Hz, =CH-O), 148.18 (d; t, ¹J_{C,H} = 193 Hz, ³J_{C,H} = 7 Hz, =CH-O), 165.04 (s; t, ³J_{C,H} = 3 Hz, O-C=O), 166.34 (s; t, ³J_{C,H} = 3 Hz, O-C=O), 211.54 (s, C=O). – MS (70 eV): m/z = 334 (76%, M⁺), 55 (100%).

C₁₈H₂₂O₆ (334.4) Ber. C 64.66 H 6.63 Gef. C 64.79 H 6.64

Diastereomere 4-Hydroxy-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbonsäure-diethylester (3bA und 3bB): 5.00 g (15 mmol) **3a** in 50 ml trockenem Ethanol läßt man mit 0.57 g (15 mmol) Natriumborhydrid 15 h bei Raumtemp. rühren. Man entfernt das Ethanol, nimmt den Rückstand mit 60 ml Natriumchloridlösung und 150 ml Essigester auf, wäscht die Essigesterphasen noch zweimal mit Natriumchloridlösung und trocknet mit Magnesiumsulfat. Durch Einengen werden 4.90 g (97%) Hydroxyoxepingemisch **3bA** und **3bB** als farbloses, viskoses Öl im Verhältnis 2.2:1 (¹H-NMR) gewonnen. Durch Säulenchromatographie an 500 g Kieselgel (0.063–0.2 mm, Säulendurchmesser 3 cm, Länge 150 cm) mit Ether/*tert*-Butylalkohol (99:1) läßt sich 1 g Gemisch in 0.46 g **3bA** mit R_F = 0.38, 0.26 g Gemisch und 0.13 g **3bB** mit R_F = 0.32 (Ether/*tert*-Butylalkohol (99:1)/Kiesel-

gel) trennen. Durch präparative HPLC im gleichen Laufmittel gewinnt man aus 2.0 g Gemisch 1.0 g **3bA**, 0.22 g Gemisch und 0.5 g **3bB**.

3bA: IR (Film): 3400 (O—H), 3015 sh (=C—H), 1720 (C=O), 1630, 1610, 1580 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 210 sh (3.90), 275 nm (3.28). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.7–2.2 (m, 9H, 1H austauschbar, 4 CH_2 , OH) darin bei 1.30 (t, J = 7.0 Hz, 6H, 2 CH_3), 2.2–2.8 (m, 2H, 2 Allyl-H), 3.5–3.9 (m, 1H, CH—OH), 4.26 (q, J = 7 Hz, 4H, 2 CH_2O), 6.37 (s, verbreitert, 1H, =CH—O), 6.55 (s, verbreitert, 1H, =CH—O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.01 (q, 2 CH_3), 22.68 (t, CH_2), 23.59 (t, CH_2), 28.92 (t, CH_2), 31.72 (t, CH_2), 34.22 (t, CH_2), 61.51 (t, O— CH_2), 61.64 (t, O— CH_2), 71.88 (d, C-4), 126.08 (s, C-1 oder C-8), 128.39 (s, C-1 oder C-8), 136.12 (s, C-12 oder C-13), 139.63 (s, C-12 oder C-13), 147.50 (d, =CH—O), 147.63 (d, =CH—O), 165.37 (s, C=O), 166.05 (s, C=O). — MS (70 eV): m/z = 336 (7%, M^+), 215 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (336.4) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.22 H 7.59

3bB: IR (Film): 3410 (O—H), 3030 (=C—H), 1720 (C=O), 1630, 1610, 1580 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 210 sh (4.05), 275 nm (3.46). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8–2.2 (m, 9H, 1H austauschbar, 4 CH_2 , OH) darin bei 1.30 (t, J = 7.0 Hz, 6H, 2 CH_3), 2.2–2.8 (m, 2H, 2 Allyl-H), 3.6–3.9 (m, 1H, CH—OH), 4.26 (q, J = 7.0 Hz, 4H, 2 CH_2O), 6.43 (s, leicht aufgespalten, 1H, =CH—O), 6.47 (s, leicht aufgespalten, 1H, =CH—O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.97 (q, 2 CH_3), 22.91 (t, CH_2), 26.52 (t, CH_2), 28.84 (t, CH_2), 33.66 (t, CH_2), 34.38 (t, CH_2), 61.55 (t, 2 $\text{CH}_2\text{—O}$), 70.03 (d, C-4), 127.19 (s, C-1 oder C-8), 127.54 (s, C-1 oder C-8), 137.06 (s, C-12 oder C-13), 138.49 (s, C-12 oder C-13), 147.37 (d, =CH—O), 147.98 (d, =CH—O), 165.40 (s, C=O), 165.59 (s, C=O). — MS (70 eV): m/z = 336 (7%, M^+), 57 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (336.4) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.42 H 7.59

Reduktion von **3a** mit (2,6-Di-*tert*-butylphenoxy)diisobutylaluminium¹⁸: 20.6 g (100 mmol) 2,6-Di-*tert*-butylphenol werden unter Stickstoff in 50 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und bei 0–5°C mit 52 ml (50 mmol) einer Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan²⁷ versetzt. Diese Mischung rührt man 2 h bei 0°C, tropft sie unter Stickstoff zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 1.67 g (5 mmol) **3a** in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran und hält weitere 29 h bei dieser Temperatur. Nach sehr vorsichtiger Zersetzung mit 50 ml 2 N HCl läßt man auf Raumtemp. kommen, trennt die organische Phase ab, sättigt die wäßrige Phase mit Ammoniumchlorid und extrahiert noch zweimal mit 80 ml Essigester. Die organischen Phasen werden zweimal mit Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf ca. 50 ml eingengt. Bei einer Säulenfiltration durch 400 g Kieselgel (0.063–0.2 mm) eluieren ca. 1.2 l Essigester/Cyclohexan (1:4) das eingesetzte Phenol, während mit reinem Essigester 1.54 g (90%) eines (8:1)-Hydroxyoxepingemisches **3bA** und **3bB** gewonnen werden ($^1\text{H-NMR}$).

Diastereomere 4-Acetoxy-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbon-säure-diethylester (**3cA** und **3cB**): 1.15 g (3.42 mmol) Hydroxyoxepingemisch **3bA** und **3bB** werden mit 10 ml trockenem Pyridin und 8 ml Acetanhydrid 3 h auf 50°C erwärmt. Nach Einengen i. Vak. wird in 50 ml Ether aufgenommen, je zweimal mit 5 ml 2 N HCl und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet; Ausb. 1.27 g (96%) Acetatgemisch **3cA/3cB** als hellgelbes Öl. Analog gewinnt man aus 2.5 g **3bA** 2.6 g (92%) öliges **3cA** mit R_F = 0.43 und aus 474 mg **3bB** 480 mg (90%) öliges **3cB** mit R_F = 0.52 (Ether/Pentan (1:1)/Kieselgel).

3cA: IR (Film): 3020 sh, (=C—H), 1720 (C=O), 1630, 1610, 1575 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 210 sh (4.02), 275 nm (3.41). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8–1.9 (m, 8H, 4 CH_2)

darin bei 1.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH₃), 2.00 (s, 3H, COCH₃), 2.3–2.8 (m, 2H, 2 Allyl-H), 4.25 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, O–CH₂), 4.28 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, O–CH₂), 4.5–4.85 (m, 1H, CH–O), 6.40 (s, 1H, =CH–O), 6.57 (s, 1H, =CH–O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.88$ (q, 2CH₂CH₃), 21.09 (q, COCH₃), 23.07 (t, CH₂), 23.46 (t, CH₂), 28.53 (t, CH₂), 28.76 (t, CH₂), 31.88 (t, CH₂), 61.32 (t, O–CH₂), 61.43 (t, O–CH₂), 74.80 (d, C-4), 126.08 (s, C-1 oder C-8), 128.10 (s, C-1 oder C-8), 136.48 (s, C-12 oder C-13), 139.27 (s, C-12 oder C-13), 147.56 (d, 2 =CH–O), 165.07 (s, C=O), 165.56 (s, C=O), 169.82 (s, OCOCH₃). – MS (70 eV): $m/z = 378$ (45%, M⁺), 244 (100%).

C₂₀H₂₆O₇ (378.4) Ber. C 63.48 H 6.93 Gef. C 63.90 H 7.25

3cB: IR (Film): 3025 sh (=C–H), 1720 (C=O), 1630, 1610, 1580 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 210 sh (4.03), 275 nm (3.44). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.7$ –2.3 (m, 8H, 4CH₂) darin bei 1.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH₃) und 1.97 (s, 3H, COCH₃), 2.3–2.8 (m, 2H, 2 Allyl-H), 4.26 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2CH₂–O), 4.8–5.2 (m, 1H, 4-H), 6.50 (s, 1H, =CH–O), 6.58 (s, 1H, =CH–O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.81$ (q, 2CH₂CH₃), 20.89 (q, COCH₃), 24.50 (t, CH₂), 26.45 (t, CH₂), 27.98 (t, CH₂), 31.46 (t, CH₂), 32.59 (t, CH₂), 61.25 (t, 2CH₂–O), 72.14 (d, C-4), 126.24 (s, C-1 oder C-8), 127.54 (s, C-1 oder C-8), 136.58 (s, C-12 oder C-13), 138.92 (s, C-12 oder C-13), 147.56 (d, 2 =CH–O), 165.17 (s, C=O), 165.43 (s, C=O), 170.37 (s, OCOCH₃). – MS (70 eV): $m/z = 378$ (48%, M⁺), 244 (100%).

C₂₀H₂₆O₇ (378.4) Ber. C 63.48 H 6.93 Gef. C 64.06 H 7.25

Diastereomere 4-Benzoyloxy-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-7(11),8,12-trien-12,13-dicarbon-säure-diethylester (3dA und 3dB): 4.7 g (14 mmol) Hydroxyoxepingemisch **3bA** und **3bB** werden mit 1.97 g (14 mmol) Benzoylchlorid und 4.5 ml trockenem Pyridin in 100 ml an basischem Aluminium gereinigtem Dichlormethan 4 h unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit 300 ml Ether, wäscht zweimal mit 50 ml 2 N HCl und einmal mit 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Einengen verbleiben 6.0 g (97%) Benzoatgemisch **3dA/3dB** als hellgelbes Öl. – IR (Film): 1710 (C=O), 1610, 1595, 1580, 900 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.0$ –2.3 (m, 8H, 4CH₂) darin bei 1.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH₃), 2.3–2.9 (m, 2H, 2 Allyl-H), 4.28 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2CH₂–O), 4.75–5.10 und 5.10–5.45 (je m, 1H, CH–O von **3dA** bzw. **3dB**), 6.41 und 6.55–6.7 (s bzw. s + m, 2H, 2CH–O), 7.3–7.6 (m, 3H, 3 Ar-H), 7.85–8.15 (m, 2H, 2 Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.68$ (q, 2CH₃), 22.84 (t, CH₂), 23.40 (t, CH₂), 24.13 (t, CH₂), 26.32 (t, CH₂), 27.82 (t, CH₂), 28.30 (t, CH₂), 28.56 (t, CH₂), 31.20 (t, CH₂), 31.65 (t, CH₂), 32.27 (t, CH₂), 61.19 (t, OCH₂), 61.32 (t, OCH₂), 72.63 (d, CH–O), 75.16 (d, CH–O), 125.82 (s, C-1 oder C-8), 126.15 (s, C-1 oder C-8), 127.38 (s, C-1 oder C-8), 127.84 (s, C-1 oder C-8), 128.03 (d, 2 Ar-C), 129.14 (d, 2 Ar-C), 130.31 (s, Ar-C), 130.50 (s, Ar-C), 132.48 (d, 1 Ar-C), 136.15 (s, C-12 oder C-13), 136.48 (s, C-12 oder C-13), 138.75 (s, C-12 oder C-13), 139.21 (s, C-12 oder C-13), 147.43 (d, 2 =CH–O), 147.53 (d, 2 =CH–O), 164.85 (s, C=O), 165.17 (s, C=O), 165.43 (s, C=O), 165.79 (s, C=O). Die kursiv gedruckten Werte sind von geringerer Intensität und werden dem Isomeren **3dB** zugeordnet. – MS (70 eV): $m/z = 440$ (15%, M⁺), 105 (100%, C₆H₅CO⁺).

Diastereomere 4-Benzoyloxy-1,8-dibrom-10-oxatricyclo[6.3.2.0^{9,11}]tridec-12-en-12,13-dicarbon-säure-diethylester (4): Zu 2.0 g (4.55 mmol) Benzoyloxyoxepingemisch **3dA/3dB** in 50 ml an basischem Aluminiumoxid gereinigtem Dichlormethan tropft man bei 0°C 0.24 ml (4.65 mmol) Brom in 25 ml Dichlormethan und läßt weitere 3 h bei 0°C rühren. Durch Einengen und Filtrieren in Dichlormethan über 200 g neutrales Aluminiumoxid (Aktivität III) gewinnt man 1.85 g (68%) **4** als hellgelbes Öl, das häufig zu einem voluminösen Schaum erstarrt. – IR (KBr): 3060 (Ar-H), 1715 (C=O), 1600, 1580, 900, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR

(CDCl₃): $\delta = 1.0-3.3$ (m, 10H, 5 CH₃) darin bei 1.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2 CH₃), 3.95 (s, 2H, 2 Oxiran-H), 4.29 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2 CH₂-O), 4.75-5.15 und 5.15-5.45 (je m, 1H, 4-H, in **4A** bzw. **4B**), 7.3-7.6 (m, 3H, 3 Ar-H), 7.85-8.15 (m, 2H, 2 Ar-H). — MS (70 eV): $m/z = 598$ (0.9%, M⁺), 105 (100%).

Diastereomere 3-Benzoyloxy[6]paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester (5aA und 5aB): In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 4.62 g (30 mmol) Titantrichlorid²⁸⁾ 20 h der trockenen Luft ausgesetzt. Nun gibt man unter Stickstoffatmosphäre vorsichtig 100 ml trockenes Tetrahydrofuran und portionsweise 300 mg (7.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid hinzu und rührt 15 min bei Raumtemp. Man versetzt mit 1.80 g (3 mmol) Dibromid 4 in 50 ml Tetrahydrofuran und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird mit 150 ml Wasser versetzt und dreimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die Etherphasen werden dreimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand (1.85 g, gelbes Öl) löst man in wenig Dichlormethan und filtriert mit Petrolether (Sdp. 30-60°C)/Ether (1:1) über 300 g Kieselgel (0.063-0.2 mm), wodurch eine gelbe, im UV-Licht fluoreszierende Verunreinigung entfernt wird; Ausb. 0.58 g (51%) Cyclophangemisch **5aA/5aB** als hellgelbes Öl, das 5-10% Oxepin **3dA/3dB** enthält (¹H-NMR). — UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 229 (4.34), 267 sh (3.56), 280 sh (3.38), 325 nm (3.05). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.2$ bis +0.5 (m, 1H, 1H an C-4), 0.5-3.8 (m, CH₂, 1H an C-4) darin bei 1.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2 CH₃), 4.20 und 4.23 (je q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2 CH₂-O), 7.1-7.6 (m, 5H, 5 Ar-H), 7.65-8.15 (m, 2H, 2 Ar-H). — MS (70 eV): $m/z = 424$ (25%, M⁺), 105 (100%, C₆H₅CO⁺).

Diastereomere 3-Hydroxy[6]paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester (5bA und 5bB): 576 mg (1.35 mmol) Cyclophangemisch **5aA/5aB** werden in 50 ml trockenem Ethanol mit 5 ml einer 1 M Lösung von Natriumethylat in Ethanol 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen engt man ein, versetzt mit 70 ml Kaliumcarbonatlösung und extrahiert dreimal mit 50 ml Essigester. Die organischen Phasen werden dreimal mit 30 ml Kaliumcarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das verbleibende braune Öl chromatographiert man mit Ether an 175 g Kieselgel (0.043-0.06 mm, Säulendurchmesser 2.5 cm, Länge 65 cm). Nach einem Vorlauf von 181 mg (1.21 mmol) Benzoesäure-ethylester [$R_F = 0.68$, Ether/Pentan (1:1)/Kieselgel] und 25 mg einer nicht identifizierten Verunreinigung mit $R_F = 0.33$ (Ether/Kieselgel) gewinnt man 131 mg (30%) Hydroxyphan **5bA** mit $R_F = 0.30$ (Ether/Kieselgel), 21 mg (5%) **5bA/5bB**-Gemisch und 44 mg (10%) Hydroxyphan **5bB** mit $R_F = 0.18$ (Ether/Kieselgel). Die farblosen, öligen Hydroxyphane **5bA** und **5bB** sind mit ca. 10% der Hydroxyoxepine **3bA** und **3bB** verunreinigt (¹H-NMR). Durch Kristallisation aus Ether/Pentan läßt sich das Isomere **5bB** oxepinfrei gewinnen; Ausb. 34 mg (6%) vom Schmp. 82-83°C.

5bA: IR (Film): 3450 (O-H), 1720 (C=O), 1555, 1545 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 233 (4.09), 262 sh (3.46), 328 nm (3.07). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 21°C): $\delta = 0.20$ (dd, $J = 15$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 1H, 1H an C-4), 1.1-1.45 (m, 2H) darin bei 1.36 und 1.37 (je t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2 CH₃), 1.5-1.95 (m, 4H), 2.10-2.30 (m, 2H), 2.75-3.0 (m, 2H), 3.51 (dd, $J = 13$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H, 1H an C-6), 4.34 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2 CH₂-O), AB-Signal ($\delta_A = 7.43$, $\delta_B = 7.34$, $J_{AB} = 8$ Hz, A-Signale zusätzlich leicht aufgespalten: „d“, $J = 0.8$ Hz, 2H, 2 Ar-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 28°C): $\delta = 14.00$ (q, CH₃), 14.04 (q, CH₃), 32.15 (t, CH₂), 33.09 (t, dd, CH₂), 36.50 (t, dd, CH₂), 38.70 (t, dd, CH₂), 46.10 (t, CH₂), 61.39 (t, O-CH₂), 61.65 (t, O-CH₂), 72.95 (d, ¹J_{C,H} = 136 Hz, CH-OH), 130.52 (s; t, m, ³J_{C,H} = 7 Hz, C-8 oder C-9), 132.12 (d; d, d, ¹J_{C,H} = 163 Hz, ³J_{C,H} = 8 Hz, ³J_{C,H} = 3 Hz, Ar-CH), 135.62 (s; t, d, ³J_{C,H} = 8 Hz, ³J_{C,H} = 4 Hz, C-8 oder C-9), 135.62 (d; d, d, ¹J_{C,H} = 163 Hz, ³J_{C,H} = 8 Hz, ³J_{C,H} = 5 Hz, Ar-CH), 142.61 (s; d, d, d, d, d, ²J_{C,H} = 8 Hz, ²J_{C,H} = 8 Hz,

$^3J_{C,H} = 8$ Hz, $^3J_{C,H} = 6$ Hz, $^2J_{C,H} = 1.5$ Hz, C-7 oder C-10), 145.16 (s; d, d, d, d, $^2J_{C,H} = 8$ Hz, $^2J_{C,H} = 8$ Hz, $^3J_{C,H} = 8$ Hz, $^3J_{C,H} = 6$ Hz), 167.00 (s; t, $^3J_{C,H} = 3$ Hz, C=O), 168.26 (s; t, $^3J_{C,H} = 3$ Hz, C=O). – MS (70 eV): $m/z = 320$ (49%, M^+), 188 (100%). Folgende Peaks sind auf die Verunreinigung durch **3b** zurückzuführen: $m/z = 336$ (M^+), 308 ($M - C_2H_4$), 290 ($M - C_2H_5OH$).

5bB: IR (KBr): 3625 (O–H), 1725 (C=O), 1695 (C=O), 1560, 1545 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 233 (4.34), 263 sh (3.77), 328 nm (3.34). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 21°C): $\delta = 0.03$ (dddd, $J = 17.0$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $J = 2.0$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H, H_C an C-4), 0.96 (dddd, $J = 13.9$ Hz, $J = 11.6$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 1H, H_K an C-5), 1.17 (dddd, $J = 16.7$ Hz, $J = 10.5$ Hz, $J = 6.2$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1H, H_H an C-4), 1.35 und 1.36 (je t, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2 CH_3), 1.54–1.65 (m, 3H, 1H austauschbar, H_C und H_D an C-2, OH), 1.94 (dddd, $J = 15.2$ Hz, $J = 9.7$ Hz, $J = 5.7$ Hz, $J = 1$ Hz, $J = 1$ Hz, 1H, H_I an C-5), 2.42–2.51 (m, 2H, H_B an C-1, 3- H_F), 2.58 (ddd, $J = 13.0$ Hz, $J = 11.4$ Hz, $J = 6.3$ Hz, 1H, H_L an C-6), 2.88 (dddd, $J = 13.0$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 1$ Hz, $J = 1$ Hz, 1H, H_M an C-6), 3.44 (ddd, $J = 12.5$ Hz, $J = 5.0$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1H, H_A an C-1), 4.34 und 4.35 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, 2 CH_2 -O), AB-Signal ($\delta_A = 7.43$, $\delta_B = 7.32$, $J_{AB} = 8.2$ Hz, A-Signale zusätzlich leicht aufgespalten, „d“, $J = 0.6$ Hz, 2H, 2 Ar-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 28°C): $\delta = 14.16$ (q, CH_3), 14.23 (q, CH_3), 33.92 (t, CH_2), 34.68 (t, CH_2), 35.01 (t, CH_2), 36.97 (t, CH_2), 44.69 (t, CH_2), 61.58 (t, O- CH_2), 61.68 (t, O- CH_2), 75.83 (d, $^1J_{C,H} = 142$ Hz, CH-OH), 130.18 (s; d, d, d, $^3J_{C,H} = 9$ Hz, $^3J_{C,H} = 7$ Hz, $^3J_{C,H} = 2$ Hz, C-8 oder C-9), 132.87 (d; d, d, $^1J_{C,H} = 163$ Hz, $^3J_{C,H} = 9$ Hz, $^3J_{C,H} = 3$ Hz, Ar-CH), 134.54 (d; d, d, $^1J_{C,H} = 164$ Hz, $^3J_{C,H} = 8$ Hz, $^3J_{C,H} = 6$ Hz, Ar-CH), 136.75 (s; m, C-8 oder C-9), 144.16 (s; m, C-7 oder C-10), 144.48 (s; m, C-7 oder C-10), 167.27 (s; t, $^3J_{C,H} = 4$ Hz, C=O), 167.99 (s; t, $^3J_{C,H} = 3$ Hz, C=O). – MS (70 eV): $m/z = 320$ (27%, M^+), 201 (100%).

$C_{18}H_{24}O_5$ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.55 H 7.45

3-Oxo[6]paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester (5c). – A) Durch Jones-Oxidation von **5bA** und **5bB**: Eine Lösung von 80 mg (0.25 mmol) Hydroxyphan **5bA** in 5 ml über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton wird bei $-5^\circ C$ bis $0^\circ C$ tropfenweise mit Standard-Jones-Lösung¹⁶⁾ versetzt, bis ein brauner Farbton überschüssiges Reagens erkennen läßt. Nach Filtration in Ether über 10 g Kieselgel (0.063–0.2 mm) erhält man 52 mg (65%) Ketophan **5c** als farbloses Öl. Analog gewinnt man aus 30 mg **5bB** 17 mg (57%) des Ketons **5c**. Die aus **5bA** und **5bB** erhaltenen Produkte sind identisch (DC, 1H -NMR).

B) Durch Pyridinium-chlorochromat-Oxidation von **5bA**: Man löst 48 mg (0.15 mmol) Hydroxyphan **5bA** in 15 ml mit basischem Aluminiumoxid gereinigtem Dichlormethan, gibt 22.5 mg (0.275 mmol) wasserfreies Natriumacetat und 71.3 mg (0.33 mmol) Pyridinium-chlorochromat²⁷⁾ hinzu und läßt 4 h bei Raumtemp. rühren. Man verdünnt mit 15 ml trockenem Ether und filtriert mit Ether durch 50 g Kieselgel (0.063–0.2 mm); Ausb. 46 mg (97%) **5c** als farbloses Öl. Zur Entfernung von restlichem Ketooxepin **3a** wird in Cyclohexan/Essigester (3:1) an 100 g Kieselgel (0.063–0.2 mm) chromatographiert. Man eluiert 29 mg (61%) oxepinfreies **5c** mit $R_F = 0.24$ vom Schmp. $74^\circ C$ (aus Pentan) und 8 mg Ketooxepin **3a** mit $R_F = 0.16$ [Cyclohexan/Essigester (3:1)/Kieselgel]. – IR (KBr): 1715 (C=O), 1705 (C=O), 1692 (C=O), 1560, 1545 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 228 (4.50), 262 sh (3.93), 324 nm (3.49). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 21°C): $\delta = 1.2$ –1.3 (m, 1H), 1.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 CH_3), 1.6–1.9 (m, 3H), 2.05–2.17 (m, 1H), 2.4–2.6 (m, breit, 2H), 2.7–2.95 (m, breit, 2H), 3.6–3.75 (m, breit, 1H), 4.37 und 4.38 (je q, $J = 7.2$ Hz, 4H, 2 CH_2 -O), 7.0–7.1 („B“-Teil eines AB-Systems, verbreitert, 1H, Ar-H), 7.33 („A“-Teil eines AB-Systems, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 28°C): $\delta = 14.10$ (q, CH_3), 14.16 (q, CH_3), 29.37 (t, breit, CH_2), 32.31 (t, breit, CH_2), 35.52 (t, breit, CH_2), 40.32 (t,

breit, CH₂), 47.34 (t, breit, CH₂), 61.61 (t, O—CH₂), 61.71 (t, O—CH₂), 131.0 (s, sehr breit, C-8 oder C-9), 131.96 (s, sehr breit, C-8 oder C-9), 134.25 (d, breit, Ar—CH), 136.08 (d, breit, Ar—CH), 142.23 (s, C-7 oder C-10), 142.21 (s, C-7 oder C-10), 166.90 (s, O—C=O), 168.08 (s, O—C=O), 212.96 (s, C=O). — MS (70 eV): *m/z* = 318 (97%, M⁺), 175 (100%).

- ¹⁾ XIII. Mittel.: G. Beitz, U. Vagt, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26**, 721 (1985).
- ²⁾ W. Tochtermann und P. Rösner, *Chem. Ber.* **114**, 3725 (1981).
- ³⁾ J. Liebe, Chr. Wolff und W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **23**, 171 (1982); C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann, ebenda **24**, 707 (1983); J. Liebe, Chr. Wolff, C. Krieger, J. Weiss und W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118**, 4144 (1985).
- ⁴⁾ W. Tochtermann und M. Haase, *Chem. Ber.* **117**, 2293 (1984).
- ⁵⁾ W. Tochtermann, U. Vagt und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **118**, 1996 (1985).
- ⁶⁾ J. L. Jessen, G. Schröder und W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118**, 3287 (1985).
- ⁷⁾ D. J. Cram und H. U. Daeniker, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2743 (1954); D. J. Cram und M. F. Antar, ebenda **80**, 3109 (1958); D. J. Cram und M. Goldstein, ebenda **85**, 1063 (1963); D. J. Cram, C. S. Montgomery und G. R. Knox, ebenda **88**, 515 (1966).
- ⁸⁾ N. L. Allinger und T. J. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9267 (1972); N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton, ebenda **96**, 4588 (1974).
- ⁹⁾ S. M. Rosenfeld und K. A. Choe in *Cyclophanes* (P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld, Hrsg.), Bd. 1, S. 312ff., Academic Press, New York 1983.
- ¹⁰⁾ H. Hopf, K.-L. Noble und L. Ernst, *Chem. Ber.* **117**, 455, 474 (1984).
- ¹¹⁾ Aus der Diplomarbeit und Dissertation, J. L. Jessen, Univ. Kiel 1982 und 1984.
- ¹²⁾ H. Meier und H. Petersen, *Synthesis* **1978**, 596; H. Petersen und H. Meier, *Chem. Ber.* **111**, 3423 (1978).
- ¹³⁾ M. Hanack und W. Spang, *Chem. Ber.* **113**, 2015 (1980).
- ¹⁴⁾ Zur Synthese und Thermolyse von Oxaquadricyclanen siehe H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968); W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971); R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980).
- ¹⁵⁾ Auch früher hatten wir ähnliche Probleme bei einem anderen hydroxylierten System: H. Köhn, Dissertation, Univ. Kiel 1980.
- ¹⁶⁾ A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones und A. J. Lemin, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2548.
- ¹⁷⁾ W. Tochtermann, J. L. Jessen, K. Luttmann, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, in Vorbereitung.
- ¹⁸⁾ S. Iguchi, H. Nakai, M. Hayashi und H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **44**, 1363 (1979).
- ¹⁹⁾ In allen Formelbildern ist jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet.
- ²⁰⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983.
- ²¹⁾ E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1977.
- ²²⁾ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966); V. Prelog und G. Helmchen, ebenda **94**, 614 (1982); **21**, 567 (1982).
- ²³⁾ H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe und Chr. Wolff, *Helv. Chim. Acta* **68**, 801 (1985). — Vorläufige Mitteilung zur Konformation und Dynamik von [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester: Chr. Wolff, J. Liebe und W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1143 (1982).
- ²⁴⁾ J. W. van Straten, Dissertation, Freie Univ. Amsterdam 1978; J. W. van Straten, L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **104**, 89 (1985). Herrn Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Amsterdam, möchten wir für diese Informationen herzlich danken.
- ²⁵⁾ Die hier vorgenommene Zuordnung der Benzylprotonen ist auch in Übereinstimmung mit der Analyse des ¹H-NMR-Spektrums des [8]Paracyclophanols in Lit.¹⁰⁾
- ²⁶⁾ R. J. Leibrand und L. L. Dunham, *Res. Dev.* **24**, 32 (1973); H. Hüllebrand, Dissertation, Univ. Kiel 1982.
- ²⁷⁾ Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- ²⁸⁾ Wasserstoffreduzierte Form; Hersteller in Lit.²⁷⁾.