

Synthese mittlerer und großer Ringe, XVI¹⁾

Bootförmige Arene – Synthese, Struktur und Eigenschaften von [7]Paracyclophanen und [7](1,4)Naphthalinophanen

Jürgen Hunger^a, Christian Wolff^a, Werner Tochtermann^{*a},
Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 17. März 1986

Eine präparative Synthese der Titelverbindungen **2**, **5**, **7** und **11**, ausgehend von Cyclononanon, wird beschrieben. Schlüsselschritte sind die Überführung von 5,6,7,8,9,10-Hexahydro-4*H*-cyclonona[*c*]furan in die β,β' -Heptanooxepine **1**, die sich desoxygenieren lassen. Die NMR-Spektren der neuen Cyclophane werden eingehend diskutiert. Röntgenstrukturanalysen von **5** und **11** liefern Deformationswinkel α zwischen 13,6° und 15,9° für die bootförmigen heptanoüberbrückten Benzolringe. Heptanoüberbrückte Ansaverbindungen stellen in verschiedener Hinsicht interessante Grenzfälle dar: Für die Oxepine **9** und **15** konnte ein Valenztautomeriegleichgewicht mit den entsprechenden [7]Cyclophanoxiden **10** und **16** sehr wahrscheinlich gemacht werden. Das Bis(acetoxymethyl)[7]paracyclophan **2c** addiert unter milden Bedingungen Chlor. **12** liegt nicht als β -Naphthol, sondern als „nicht-enolisertes“ Keton vor.

Synthesis of Medium and Large Rings, XVI¹⁾

Boat-shaped Arenes – Synthesis, Structure, and Properties of [7]Paracyclophanes and [7](1,4)Naphthalinophanes

A preparative synthesis of the compounds **2**, **5**, **7**, and **11** starting from cyclononanone is described. Key steps are the conversion of 5,6,7,8,9,10-hexahydro-4*H*-cyclonona[*c*]furan to the β,β' -heptanooxepines **1**, which can be desoxygenated. The NMR spectra of the new cyclophanes are discussed in detail. The deformation angles α of the boat-shaped heptano-bridged benzene rings were determined for **5** and **11** by X-ray analysis. Values between 13,6° and 15,9° are found. In several respects heptano-bridged ansa compounds are interesting borderline cases: The oxepines **9** and **15** probably exist in a valence tautomeric equilibrium with the corresponding [7]cyclophane oxides **10** and **16**. The bis(acetoxymethyl)[7]paracyclophane **2c** still adds chlorine under mild conditions. **12** does not exist as β -naphthol but as “non-enolized” ketone.

In den vergangenen Jahren haben wir uns eingehend mit der Synthese, Struktur und Chemie von [*n*]Paracyclophanen beschäftigt^{2–4)}. Die für [6]Paracyclophane gefundene Deformation des Benzolringes zu einem Boot mit Abknickwinkeln von

nahezu 20° bewirkt einerseits einen Wechsel von der Aren- zu einer typischen Alken- und Alkadien-Reaktivität. Andererseits sind [6]Paracyclophane und auch die in jüngster Zeit von *Bickelhaupt, Tobe* und Mitarbb.⁵⁾ untersuchten [5]Paracyclophane nach dem Ringstromkriterium eindeutig den Aromaten zuzurechnen.

Nach Studien von *Hopf* und Mitarbb.⁶⁾ geht in der Reihe der einfachen [*n*]Paracyclophane⁷⁾ die Additionsbereitschaft des Benzolringes bei den [8]Paracyclophanen (Deformationswinkel ca. 9°)⁸⁾ größtenteils wieder verloren.

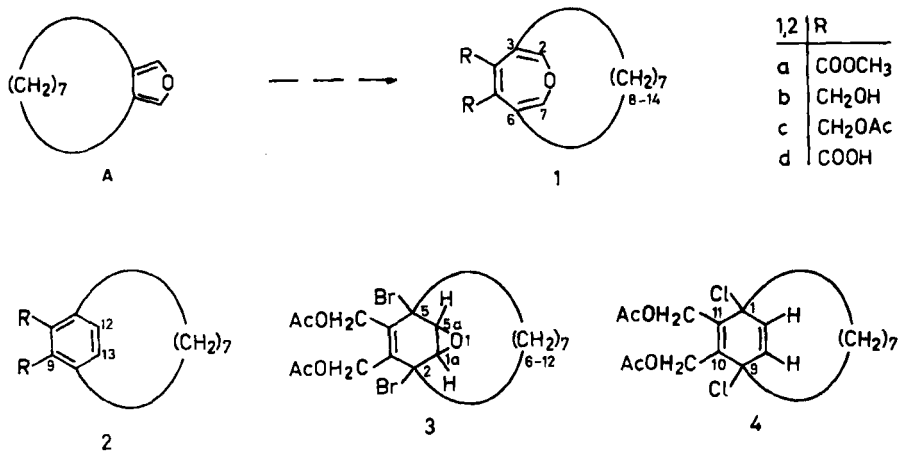
Wegen der schlechten Zugänglichkeit sowohl des Grundkörpers⁹⁾ als auch der wenigen bekannten Derivate¹⁰⁾ fehlten bislang die entsprechenden Informationen über [7]Paracyclophane. Die Ausarbeitung eines neuen, präparativen Weges zu dieser Verbindungsklasse erschien uns sinnvoll, da hier möglicherweise interessante Grenzfälle zwischen den [6]- und [8]-Homologen vorliegen sollten. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Eigenschaften von 9,10-disubstituierten [7]Paracyclophanen und von 11,12-disubstituierten [7](1,4)Naphthalinophanen¹¹⁾.

1. Synthese von β,β' -Heptanooxepinen und [7]Paracyclophanen

Hierfür bot sich die Übertragung unseres „Cycloalkanon-Verfahrens“^{2,12)} auf Cyclononanon an. Dieser Weg beginnt mit einem Cycloalkanon, verläuft über ein 3,4-anelliertes Furan und dessen Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Das resultierende Oxanorbornadien wird schließlich einer Prinzbach-Reaktionsfolge¹³⁾ zu einem β,β' -alkanoüberbrückten Oxepin unterworfen, das dann noch desoxygeniert werden muß.

Zur Gewinnung größerer Mengen Cyclononanon bewährte sich die Ring-erweiterung von Cyclooctanon mit Diazoessigester nach *Mock* und *Hartman*¹⁴⁾, da man auf der Stufe des wasserlöslichen Natrium-cyclononanon-2-carboxylats bequem neutrale Verunreinigungen vor der Ketonspaltung abtrennen kann und so zu Cyclononanon mit einem Reinheitsgrad von 95–100% (GC) gelangt. Die Herstellung von Cyclonona[c]furan **A** und dessen Überführung in 3,6-Heptanooxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**1a**) gelang in Analogie zu unseren früheren Beispielen (**1a**; 5, 6 und 10 statt 7 CH₂)^{2,12)} in guten Ausbeuten. Die Struktur des so im 50-g-Maßstab zugänglichen Oxepins **1a** ist durch seine analytischen Daten, den Vergleich mit homologen β,β' -Alkanooxepinen^{2,12)} (Einzelheiten im Exp. Teil) und durch die nachstehenden Reaktionen gesichert.

Die zunächst durchgeführte Abwandlung von **1a** zu einem [7]Cyclophan lehnte sich eng an unser Vorgehen in der Hexanoreihe³⁾ an. Die dazu notwendige trans-anulare Addition von Brom an das Oxepinsystem¹⁵⁾ gelang in der Heptanoreihe allerdings nicht mehr mit dem Diester **1a**, sondern erst nach dessen Reduktion mit Natrium-bis(2-methoxyethoxy)dihydroaluminat (Red-Al)¹⁶⁾ zum Diol **1b** und nachfolgender Acetylierung zum Diacetat **1c**. Dieses addiert Brom unter Bildung von **3** (Ausb. ca. 60%), dessen Konstitution aus dem Vergleich mit homologen Dibromiden folgt^{12,15)}. Offenbar wird die Reaktivität von **1a** gegenüber Brom durch die elektronenanziehenden Estergruppen abgesenkt.



3 ging bei der Behandlung mit einem modifizierten³⁾ McMurry-Reagenz¹⁷⁾, bei dem Titan(III)-chlorid zuerst der trockenen Luft ausgesetzt und erst dann mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wird, in 72proz. Ausb. in das Cyclophan **2c** über. Überraschenderweise (s. dazu Abschnitt 4) fanden wir einen noch einfacheren Weg zu den Phanen **2a** und **2c**, da sich sowohl der Diester **1a** als auch das Diacetat **1c** in 86- bzw. 80proz. Ausb. (!) direkt durch das McMurry-Reagenz¹⁷⁾ desoxygenieren lassen. Hierdurch sind jetzt [7]Paracyclophane des Typs **2** in wünschenswerten Mengen zugänglich, zumal sich **2a** mit Lithiumaluminiumhydrid quantitativ zum Diol **2b** reduzieren läßt.

2. Reaktionen der [7]Paracyclophane 2

Hier interessierte besonders, inwieweit die für [6]Paracyclophane typische Neigung zu Additionen³⁾ bei [7]Phanen noch erhalten bleibt, zumal über deren Verhalten gegenüber Elektrophilen wenig bekannt war. Diese Versuche wurden mit dem Diacetat **2c** durchgeführt, das reaktiver als **2a** sein sollte³⁾. Allerdings konnten weder mit Brom, Pyridiniumbromid-perbromid noch mit Osmiumtetroxid Additionsprodukte gewonnen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit Befunden von Allinger und Mitarbb.¹⁰⁾, die mit Osmiumtetroxid/Natriumperiodat ebenfalls keine Reaktion im Arenteil eines [7]Phans beobachtet hatten.

Allerdings entfärbt eine Lösung von **2c** in Dichlormethan bei 0°C augenblicklich eine zugetropfte Lösung von Chlor im gleichen Solvens unter Bildung des außerordentlich zersetzlichen 1,4-Adduktes **4**. Dieses konnte durch seine ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und durch Vergleich mit den analogen Hexanoverbindungen³⁾ eindeutig charakterisiert werden (Exp. Teil). Somit liegt bei **2c** in der Tat der zu erwartende Grenzfall zwischen den hochreaktiven [6]- und vergleichsweise reaktionsträgen [8]Paracyclophanen vor^{3,6)}.

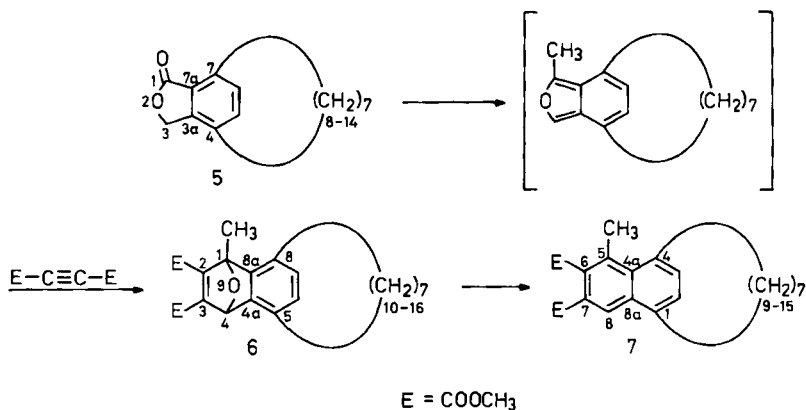
Von Bedeutung für Reaktionen am [7]Paracyclophansystem war auch das Verhalten von **2** gegenüber Säuren, da die Isomerisierung des Grundkörpers mit

Fluorsulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure zu [7]Metacyclophan bekannt ist¹⁸⁾. **2a** erwies sich gegenüber Methanol/Schwefelsäure (10:1) und **2c** gegenüber Eisessig (jeweils 8.5 h unter Rückfluß) als stabil.

Bei **2a** dürften die elektronenanziehenden Estergruppen für die deutliche Erniedrigung der Isomerisierungstendenz verantwortlich sein. Dieses Verhalten ließ auch Abwandlungen an den 9,10-ständigen Substituenten ohne Gerüstumlagerung aussichtsreich erscheinen, wofür sich besonders das Diol **2b** anbot. So führte die Oxidation von **2b** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC), welches an Aluminiumoxid adsorbiert war¹⁹⁾, in 81proz. Ausb. zu kristallisiertem 3,6-Heptanophthalid (**5**), das wegen seiner Eignung zur Röntgenstrukturanalyse und zur Ringanellierung wertvoll war (s. Abschnitte 3 und 5). **5** war gegenüber Methanol/Schwefelsäure beständig.

3. Synthese von [7](1,4)Naphthalinophanen

In der Reihe der einfachen [*n*](1,4)Naphthalinophane waren bislang nur Vertreter mit $n > 7$ bekannt^{7,20)}. Mehrkernige Phane, in denen das Naphthalingerüst durch sieben Brückenatome überspannt wird, sind dagegen von mehreren Arbeitsgruppen hergestellt worden^{7,11,21,22)}. Ausgehend von den unter 1. und 2. beschriebenen Verbindungen gelang auf zwei verschiedenen Wegen die Synthese der [7](1,4)Naphthalinophane **7** und **11**. Das 1. Verfahren beginnt mit der Addition von Methylolithium an das Lacton **5**, wobei das hierbei zu erwartende Isobenzofuran wegen seiner mutmaßlichen Labilität²³⁾ ohne Isolierung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu einem öligen Stereoisomerengemisch der Diels-Alder-Addukte **6** umgesetzt wurde. Ein Isomeres von **6** konnte chromatographisch abgetrennt, kristallisiert und durch die üblichen Daten charakterisiert werden. Das modifizierte McMurry-Reagenz^{3,17)} desoxygenierte das Isomerengemisch von **6** glatt zum kristallisierten Naphthalinophan **7** vom Schmp. 120°C. Die Ausbeute, bez. auf **5**, d. h. über alle Schritte, lag bei 62%.

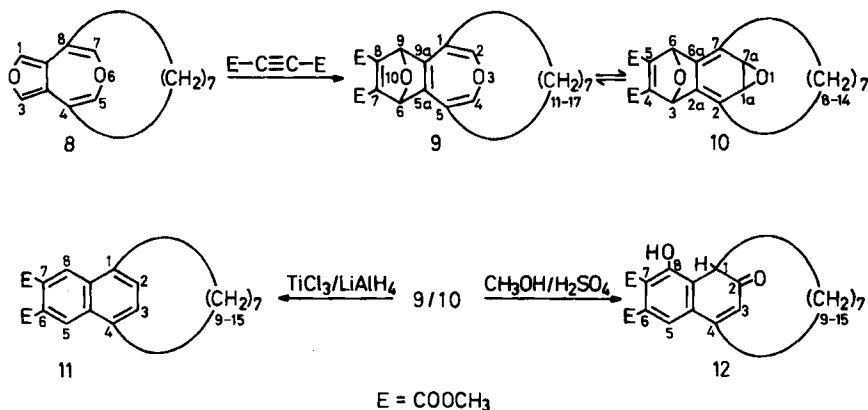


Für das zweite Verfahren wurde zunächst das Oxepindimethanol **1b** mit Pyridiniumchlorochromat zum Furooxepin **8** oxidiert (Ausb. 67%), welches mit Ace-

tylencarbonsäure-dimethylester in siedendem Toluol in 88proz. Ausb. das Diels-Alder-Addukt **9/10** in Form gelber Kristalle vom Schmp. 143–144°C lieferte.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **9/10** in CD_2Cl_2 zeigten das Vorliegen eines Valenztautomeriegleichgewichtes an: Ein bei Raumtemp. bei $\delta = 5.4$ auftretendes Singulett erscheint bei -50°C stark verbreitert und spaltet bei -100°C in zwei scharfe Singulettis bei $\delta = 5.46$ (für **9**) und 4.32 (für **10**) auf, woraus sich nach Vogel und Günther^{24,25} ein 83:17-Verhältnis von **9**:**10** bei Raumtemp. in CD_2Cl_2 abschätzen läßt. Ein zweites Singulett bei $\delta = 5.83$ bleibt dagegen im gleichen Temperaturbereich praktisch unverändert und ist den beiden Oxanorbordienprotonen in **9/10** zuzuordnen.

Auch das Dublett für C-2/C-4 im ^{13}C -NMR-Spektrum ist mit $\delta = 119.4$ (Raumtemp.) im Vergleich zu **1a** und **1c** um mehr als 25 ppm zu höherer Feldstärke verschoben, wie es bei einem **9/10**-Gleichgewicht zu erwarten ist.



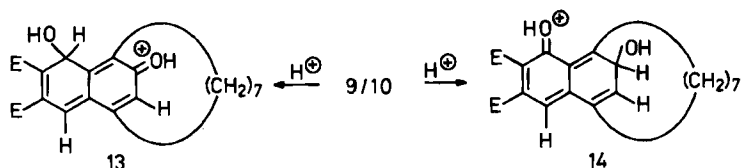
Im Unterschied zu allen bisher untersuchten analogen Hexanooxepinen^{12,15,26} eröffnet somit die um eine Methylengruppe längere Heptanokette die Möglichkeit eines Oxepin \rightleftharpoons Arenoxid-Gleichgewichtes^{24,25} **9** \rightleftharpoons **10**. Die bisher vorliegenden Daten erlauben keine Aussage zur relativen Anordnung der Sauerstoffbrücken und der Heptanobrücke. Beim analogen Hexanooxepin (**9**, 6 statt 7 CH_2) wurde jedoch eine *syn*-Stellung des Oxanorbordien-Sauerstoffs und der Hexanokette vermutet und mit einem Angriff des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters auf das entsprechende Furooxepin (**8**, 6 statt 7 CH_2) von der sterisch weniger gehinderten Seite gedeutet²⁶.

Das valenztautomere System **9** \rightleftharpoons **10** ging erwartungsgemäß^{3,17,27} mit dem modifizierten McMurry-Reagenz unter zweifacher Desoxygenierung in das kristalline Naphthalinophan **11** (52%) über, dessen Struktur durch die üblichen Daten und durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist (s. auch Abschnitte 5 und 6).

Einen bemerkenswerten Verlauf nimmt die Umsetzung von **9/10** mit Methanol/Schwefelsäure, bei der in 66proz. Reinausb. das kristallisierte Keton **12** anfiel. Während die Aromatisierung des linken Molekülteils erwartungsgemäß ist, wird im rechten Sechsring durch das Vorliegen des normalerweise ungünstigen Keto-tautomeren mit einem gesättigten Brückenkopfatom(C-1) der Ringsspannung Tri-

but gezollt²⁸⁾. Die Strukturzuordnung für **12** stützt sich insbesondere auf die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Einzelheiten im Exp. Teil). Von besonderem diagnostischen Wert ist, daß dem Singulett für C-8 bei $\delta = 157$ infolge der Kopplungen mit 1-, 5-H und dem Hydroxylproton eine ddd-Feinstruktur ($J_{\text{CH}} = 1.1, 3.0$ und 4.4 Hz) zukommt und zum anderen das Dublett für C-5 bei $\delta = 115$ keinerlei Feinstrukturaufspaltung erkennen läßt.

Diese Befunde sind nicht mit Strukturen, die einen Wasserstoff an C-4 besitzen, in Einklang, wodurch sowohl das Regioisomere zu **12** mit der Ketogruppe an C-3 als auch *meta*-heptanoüberbrückte Umlagerungsprodukte entfallen.

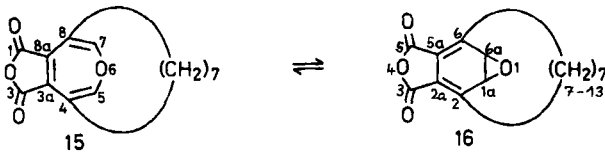


Eine einfache Erklärung für die regioselektive Bildung von **12** ergibt sich aus dem Mesomeriekonzept und der Annahme einer nacheinander erfolgenden säurekatalysierten Öffnung der Arenoxid- und Oxanorbornadien-Teilstrukturen von **10**: Nach vollendeter erster Ringspaltung wird die zweite bevorzugt so erfolgen, daß eine Stabilisierung des intermediären Kations durch die Oxonium-Strukturen **13** oder **14** möglich ist. Unter Berücksichtigung des in **9/10** vorliegenden Substitutionsmusters mit zwei Estergruppen und der relativen Säureempfindlichkeit von Arenoxiden^{24,25)} und Oxanorbornadienen²⁹⁾ dürfte der Weg über **13** wahrscheinlicher als derjenige über **14** sein; aus beiden resultiert letztlich **12**. Für die Bildung eines zu **12** isomeren Ketons (CO an C-3 statt an C-2) sind keine zu **13** und **14** analogen Oxonium-Strukturen formulierbar¹¹⁾.

4. Zur Valenztautomerie β,β' -heptanoüberbrückter Oxepine

Im Unterschied zu allen früher untersuchten β,β' -Pentano- und Hexano-oxepinen^{11,12,15,26)} weisen die Spektren des Heptanosystems **9/10** auf ein Oxepin \rightleftharpoons Arenoxid-Gleichgewicht hin. In Fällen, in denen sich die Arenoxidkomponente nicht direkt NMR-spektroskopisch nachweisen ließ, werteten wir früher das Ausbleiben der säurekatalysierten Isomerisierung zum entsprechenden Phenol oder der $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ -induzierten Desoxygenierung als Indizien für die Nichtexistenz eines Valenztautomeriegleichgewichtes^{11,12,15,26)}. Diese Reaktionen werden in der Literatur als spezifisch für die Arenoxidkomponente angesehen^{24,25,30)}. Daher war die in Abschnitt 1 beschriebene glatte Desoxygenierung von **1a** und **1c** zu **2a** und **2c** bemerkenswert. Sowohl **1a** als auch das Hexanohomologe (**1a**, 6 CH₂ statt 7 CH₂)^{3,12)} hatten sich gegenüber Methanol/Schwefelsäure (10:1) in der Siedehitze als inert erwiesen. Beim Hexanooxepin-System waren dementsprechend auch Versuche zur direkten Desoxygenierung nach McMurry gescheitert^{3,11)}. Dies führten wir ebenfalls auf eine bevorzugte Reaktivität von niederwertigen Titanspezies gegenüber 1,2- und 1,4-Oxid-Strukturen zurück^{17,27)}.

Die Befunde mit **1a** und **9/10** legten bei dem um eine Methylengruppe reicheren Heptanosystem eine Grenzsituation nahe, weswegen die nachstehenden Versuche zur Valenztautomerie an diesem System durchgeführt wurden. **1a** und **1c** blieben auch nach mehrtägiger Behandlung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Tetrachlormethan unter Stickstoff bei Raumtemp. unverändert. Arbeitete man in der Siedehitze, so veränderte sich **1c** gleichfalls nicht, während aus **1a** neben vielen Zersetzungsprodukten laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem typischen Hochfeldmultipllett um $\delta = -2$ (s. dazu Abschnitt 6) anscheinend auch geringe Mengen eines $[\text{7}]$ Paracyclophans entstanden waren.



Eindeutiger waren die Versuche mit dem aus **1d** und Acetanhydrid in situ hergestellten Oxepinanhydrid **15**. Rührte man **15** drei Tage mit dem gleichen Rhodiumreagenz in Dichlormethan, so zeigte ein danach aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ein ca. 2:1-Gemisch von **15** und dem $[\text{7}]$ Paracyclophananhydrid (**2a**, $\text{OC}-\text{O}-\text{CO}$ statt 2 COOCH_3) an. Typisch für dieses Anhydrid sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei $\delta = 7.53$ für die Aromatenprotonen und ein Hochfeldmultipllett zwischen $\delta = -1.8$ und -2.3 (s. Abschnitt 6). Die gleichen Signallagen zeigte ein aus **2a** über **2d** und dessen Acetanhydridbehandlung gewonnenes Vergleichspräparat. Da $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ nur Arenoxide, nicht aber Oxepine desoxygeniert³⁰⁾, dürfte ein Gleichgewicht $15 \rightleftharpoons 16$ wahrscheinlich gemacht sein. Somit muß bei einer β,β' -Heptanoüberbrückung des Oxepinsystems grundsätzlich mit einem – hier stärker ringgespannten – Arenoxidanteil gerechnet werden. Wie auch in anderen Fällen²⁴⁾ unterliegt diese Gleichgewichtslage im Einzelfall sehr diffizilen Einflüssen: Bei **9/10** und **15/16** wird offenbar durch eine zusätzliche Ringanellierung die Arenoxidkomponente im Vergleich zu **1a** und **1c** begünstigt. Obwohl sich bei **1a** und insbesondere bei **1c** das entsprechende Arenoxid bislang einem eindeutigen Nachweis entzog, kann nicht ausgeschlossen werden, daß deren glatte Desoxygenierung zu **2a** und **2c** möglicherweise über einen minimalen Arenoxidanteil, der sich unter den heterogenen Versuchsbedingungen oder durch Komplexbildung mit einer niederwertigen Titanpezies bildet, verlaufen.

5. Röntgenstrukturanalysen³¹⁾

Bei den $[\text{n}]$ Paracyclophanen wird der Benzolring mit kleiner werdendem n in eine immer steilere Bootkonformation gezwungen. Während für kristallisierte $[\text{6}]$ - und $[\text{8}]$ Paracyclophane die Abknickwinkel α des Benzolringes zu 19.5° ³⁾ und 9.1° ⁸⁾ recht gut bestimmt sind, erschien eine verbesserte Röntgenstrukturanalyse für ein kristallisiertes $[\text{7}]$ Paracyclophan wünschenswert, da die frühere Vermessung der $[\text{7}]$ Paracyclophan-3-carbonsäure¹⁰⁾ nur von mäßiger Genauigkeit war

($\alpha = 15.2^\circ$ und 18.3° ; $R = 0.163$). Von zahlreichen mehrkernigen Phanen, in denen ein Benzolring gleichfalls durch sieben Brückenatome überspannt wird, existieren genaue Strukturbestimmungen^{7,11,21,22}. Allerdings sind diese Systeme wegen des anderen Aufbaus der Ketten für einen Vergleich mit den einfachen [*n*]Phanen nur begrenzt geeignet. Bei **5** bilden zwei Moleküle eine asymmetrische Einheit in der Elementarzelle, wobei für beide ähnliche Deformationswinkel α gefunden wurden.

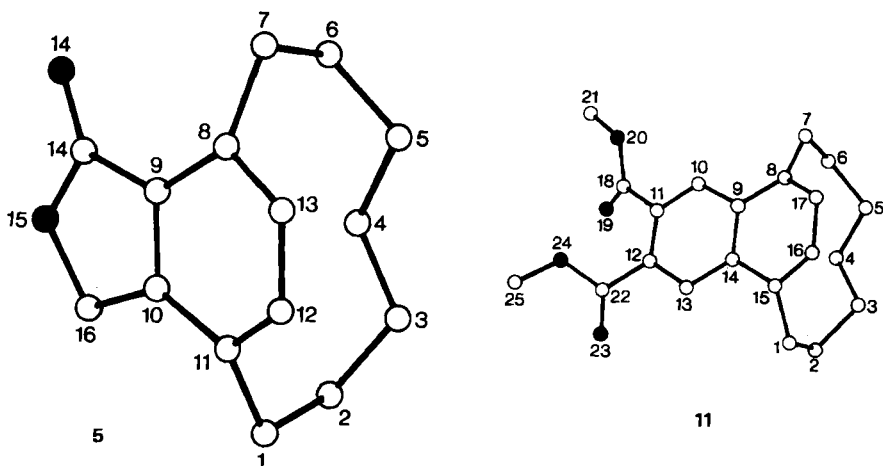


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls von **5**³² (links) und von **11**³² (rechts)

Der Winkel α_1 zwischen der Ebene durch die C-Atome (9), (10), (12) und (13) und der Ebene aus C(8), C(9) und C(13) beträgt für das Molekül 1 14.8° , für das Molekül 2 15.0° (Mittelwert für $\alpha_1 = 14.9^\circ$). Der Winkel α_2 zwischen den aus C(9), C(10), C(12), C(13) und C(10), C(11), C(12) gebildeten Ebenen beträgt für das Molekül 1 13.6° und für das Molekül 2 13.9° (Mittelwert für $\alpha_2 = 13.8^\circ$). Der Abknickwinkel β^3 , der die Erhebung der benzylichen C-Atome 1 und 7 beschreibt, beträgt für beide Moleküle jeweils ca. 14° . Die für **5** gefundenen Deformationswinkel α sind kleiner als die früher für den Grundkörper vorhergesagten Werte³³. Neuere Rechnungen ergaben für die C_5 -Konformation von [7]Paracyclophan allerdings einen realistischen Wert von 15° ³⁴. Zur Konformation der Heptanokette sei erwähnt, daß C-4 nach unten, d. h. auf den Benzolring, hinweist, was zur Deutung der ¹H-NMR-Spektren von [7]Paracyclophanen wichtig ist (s. Abschnitt 6).

Beim Naphthalinophan **11** werden die Deformationswinkel des überbrückten Benzolringes zu $\alpha_1 = 15.2^\circ$ (Winkel zwischen den Ebenen aus C(9), C(8), C(17) und C(9), C(14), C(16), C(17)) und $\alpha_2 = 15.9^\circ$ (Winkel zwischen den Ebenen aus C(14), C(15), C(16) und C(9), C(14), C(16), C(17)) gefunden; sie sind somit etwas größer als beim Lacton **5** und bei *syn*-[2.2](1,4)Naphthalinophan ($\alpha = 10.1^\circ$ und 14.4°)⁷. Auf den nichtüberbrückten Benzolring hat die Deformation des Nachbarringes wenig Einfluß. Die Interplanarwinkel der Ebenen aus C(9), C(10), C(11)

und C(9), C(11), C(12), C(14) einerseits und C(12), C(13), C(14) und C(9), C(11), C(12), C(14) andererseits weichen mit 1.4° und 2.3° nur wenig von der Planarität ab.

Erwähnenswert ist allerdings, daß die Basisebene des nicht überbrückten Benzolringes um 6.6° gegen diejenige des überbrückten, und zwar „*anti*-ständig“ zur Heptanokette, geneigt ist. Diese Erscheinung ist bei *syn*-[2.2](1,4)Naphthalinophan mit 18° noch stärker ausgeprägt⁷⁾. Die Erhebungswinkel β der benzyli-schen C-Atome C(1) und C(7) sind mit 13.0° und 13.8° etwas kleiner als bei **5**.

Die wichtigste Information dieser Strukturanalysen besteht darin, daß aus der Reihe der einfachen [*n*]Phane die [7]Paracyclophane bezüglich der Abknickung des Benzolringes dem [2.2]Paracyclophan-System⁷⁾ am nächsten stehen und somit zur Klärung der Frage der anteiligen Auswirkungen der deformierten Benzolringe und der transularen Wechselwirkungen zweier π -Systeme auf die spektroskopischen Eigenschaften von [2.2]Phanen beitragen können^{7,35,36)}.

6. ¹H-NMR-Spektren der [7]Paracyclophane und [7](1,4)Naphthalinophane

Alle hier beschriebenen [7]Paracyclophane **2a**–**c** und **5** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemp. als besonderes Merkmal ein Multiplett für ein Proton bei besonders hoher Feldstärke zwischen $\delta = -1.7$ und -2.3 . Ähnliche Werte sind auch bereits für [7]Paracyclophan-3-carbonsäure (1 H bei $\delta = -1.4$)¹⁰⁾ und 9,10-Bis(trifluormethyl)[7]paracyclophan (1 H bei $\delta = -2.4$)^{9c)} gefunden worden. Da in anderen [*n*]Paracyclophanen derart extreme Hochfeldwerte nicht erreicht werden^{2,3,5,18)}, kann ein solches Signal als ein zuverlässiger Indikator für ein disubstituiertes [7]Paracyclophan angesehen werden. Diese Hochfeldverschiebung äußert sich erwartungsgemäß³⁷⁾ noch stärker bei den Naphthalinophanen **7** und **11**; dort absorbiert jeweils ein Proton im Bereich zwischen $\delta = -2.6$ und -3.2 . Hierfür verantwortlich dürfte in allen Fällen dasjenige Proton an C(4) sein, das zum Benzolring hin, d. h. nach unten weist. C(4) liegt in **5** nur 308 pm und ein 4-H nur 232 pm oberhalb der C(9), C(10), C(12), C(13)-Basisebene³²⁾. Die entsprechenden Abstände in **11** sind ähnlich (C(4) 307 pm, ein 4-H 230 pm).

Ansonsten sind die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Phane **2** und **11** mit der aus Rechnungen abgeleiteten Annahme einer *C_s*-Vorzugskonformation^{33,34)} in Einklang. Während beim Phan **2c** bis -100°C keine Aufspaltung des Singulett für 12-H/13-H erzielt werden konnte, treten diese Protonen im Dichloraddukt **4** unterhalb von -80°C als AB-System infolge des Einfrierens intramolekularer Bewegungen der Heptanokette³⁸⁾ auf (Einzelheiten im Exp. Teil).

7. Schlußbemerkung

Die hier beschriebenen Synthesen erschließen disubstituierte β,β' -Heptanooxepine, [7]Paracyclophane und [7](1,4)Naphthalinophane ausgehend von Cyclo-nonanon in wünschenswerten Mengen. β,β' -Heptanooxepine und [7]Paracyclophane stellen in verschiedener Hinsicht interessante Grenzfälle dar. So stehen

die Oxepine **9** und **15** offenbar im Valenztautomeriegleichgewicht mit den [7]Phanoxiden **10** bzw. **16**. Die [7]Phane **2** nehmen bezüglich ihrer Chemie eine Zwischenstellung zwischen den [8]- und [6]Homologen ein. So addiert **2c** zwar weder Brom noch Osmiumtetroxid, aber immerhin noch Chlor unter milden Bedingungen zum 1,4-Dichloraddukt **4**. Hieraus und aus den durchgeführten Röntgenstrukturanalysen läßt sich ableiten, daß für den Wechsel eines Benzolderivats von der Aren- zur Alkenreaktivität offenbar ein Abknickwinkel des Benzolbootes von mindestens ca. 14–15° erforderlich ist.

Heptanoüberbrückte Ansaverbindungen bieten sich für verschiedene weiterführende Studien an: Die Oxepine **1** gehen eine zu den Hexanovertretern analoge Photoisomerisierung¹⁾ ein, die spektroskopischen und chiroptischen Eigenschaften von geeigneten [7]Paracyclophanen sind im Vergleich mit denjenigen von [2.2]Phanen von Interesse³⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AM 300, TMS als interner 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 interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die ¹J_{C-H}-Kopplung. — Massenspektren: Atlas CH 4 B und Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak. Weitere Einzelheiten s. Lit.¹¹⁾. — Gaschromatographische Messungen: Gaschromatograph 5840 A der Fa. Hewlett-Packard, Flammenionisationsdetektor, Einlaßsystem 18835 B in Verbindung mit einer SE-54-Kapillarsäule von 50 m Länge, 5 ml Stickstoff/min; das benutzte Temperaturprogramm stellte für den Standardfall 5 min isotherm 100°C, Aufheizgeschwindigkeit 10°C/min, und eine Endtemperatur von 250°C (bis zu 30 min) ein. — Belichtungen: Labortauchlampe TQ 150 der Fa. Hanau, Original Hanau Quarzlampen GmbH. Substanzmengen bis zu 1 g wurden in einem wassergekühlten Duran-Photoreaktor mit 175 ml Fassungsvermögen, größere Ansätze in dem thermostatisierten Photoreaktor Modell 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, jeweils unter Stickstoff belichtet. Zur Kühlung der Lampe diente Leitungswasser. — Säulenchromatographische Trennungen oder Filtrationen: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm) oder Aluminiumoxid 90 (Korngröße 0.063–0.2 mm, Akt.-Stufe II–III, nach Brockmann) der Fa. Merck, Darmstadt, daneben neutrales und basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) der Fa. Woelm, Eschwege. Die Desaktivierung erfolgte gegebenenfalls nach Herstellervorschrift. — Schmelzpunkte (Büchi nach Dr. Tottoli): unkorrigiert. — Alle Versuche mit metallorganischen Verbindungen und mit Hydriden wurden in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Für andere Ansätze wurden Ether, Essigester und Dichlormethan durch Filtration über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) gereinigt.

1. Synthese von 5,6,7,8,9,10-Hexahydro-4H-cyclonona[c]furan (A)

a) Cyclononanon¹⁴⁾: 54 g (0.43 mol) Cyclooctanon¹⁶⁾ und 80 ml (0.70 mol) Diazoessigsäureethylester³⁹⁾ wurden unter Stickstoff in ca. 200 ml Dichlormethan gelöst. Man kühlte auf ca. 0°C und setzte innerhalb von 30 min bei dieser Temperatur eine Lösung von 276 g (1.45 mol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat („Meerwein-Salz“⁴⁰⁾) in ca. 500 ml Dichlormethan

zu. Nach Austausch der Kühlung gegen ein Wasserbad von Raumtemp. stieg die Innentemp. unter heftiger Stickstoffentwicklung auf 35°C und sank dann langsam auf Raumtemperatur. Man rührte bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 4.5 h), wobei sich die zunächst gelbliche Lösung nach dunkelrotbraun verfärbte. Anschließend wurde in ein Gemisch aus 350 g Natriumhydrogencarbonat und 2.5 l Wasser gegeben (anfänglich heftige Kohlendioxidentwicklung!) und 2 h bei Raumtemp. intensiv gerührt. Nach dem Auflösen ungelösten Natriumhydrogencarbonats durch weiteren Wasserzusatz wurde die gelbe organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch fünfmal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotavapor abgezogen und der Rückstand bei ca. $3 \cdot 10^{-2}$ Torr über eine 20-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert. Im Bereich von 105–115°C gingen 57 g roher, gelblicher 2-Oxocyclononancarbonsäure-ethylester über. Diese Fraktion wurde exakt 4 h bei Raumtemp. mit einer Mischung aus 200 ml 2 N NaOH und 80 ml Wasser intensiv gerührt und anschließend sofort dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden verworfen. Die wäßrige Phase wurde über Nacht unter Rückfluß gekocht, die gebildete organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit je 150 ml Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser versetzt, durch Zusatz von wenig verd. Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, von der wäßrigen Phase getrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Rotavapor wurden durch Destillation im Wasserstrahlvak. bei 105–110°C 28 g (47%) farbloses, bei Raumtemp. erstarrendes Cyclononanon erhalten. Reinheitsgrad ca. 99% (GC). Die nachstehende vereinfachte Variante liefert ähnliche Ergebnisse: Da das Meerwein-Salz im Überschuß eingesetzt wird und dessen Ausbeute nach Lit.⁴⁰⁾ gut reproduzierbar ist, kann auf eine Auswaage verzichtet werden. Zweckmäßigerweise saugt man den bei der Herstellung des Meerwein-Salzes⁴¹⁾ verwendeten Ether mit etherlöslichen Verunreinigungen über ein Glasrohr mit Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Nach kurzem Evakuieren führt man dann die Ringerweiterungsreaktion im gleichen Kolben dadurch aus, daß man das in Dichlormethan gelöste Cyclooctanon zufügt, die Lösung auf ca. 10°C kühlt und den Reaktionsvorgang durch Zutropfen des Diazoessigesters kontrolliert. Da auch der Diazoessigester im Überschuß eingesetzt wird, läßt sich das nach Lit.⁴¹⁾ anfallende Rohprodukt ohne Reindestillation verwenden.

b) 2-(Hydroxymethylen)cyclononanon wurde nach Lit.⁴²⁾ ausgehend von 70 g (0.50 mol) Cyclononanon, 65 ml (0.8 mol) Ameisensäure-ethylester und 12 g (0.50 mol) Natrium hergestellt. Ausb. 73 g (87%) vom Sdp. 70°C/10⁻² Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–2.6 (m, 14H, CH₂), 8.49 (s, 1H, =CH–O), 15.28 (s, 1H, OH, austauschbar).

c) 2-(Butylthiomethylen)cyclononanon⁴³⁾: 73 g (0.43 mol) 2-(Hydroxymethylen)cyclononanon, 50 ml (0.47 mol) 1-Butanthiol (*n*-Butylmercaptan)³⁹⁾ und drei Spatelspitzen *p*-Toluolsulfonsäurehydrat wurden in ca. 200 ml Toluol unter Stickstoff am Wasserabscheider erhitzt. Nach 3 h wurde die Reaktion unterbrochen, frisches *p*-Toluolsulfonsäurehydrat zugefügt und noch 1 h am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend ließ man die Lösung abkühlen, wusch mit 30 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung und 60 ml Wasser, trocknete über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Dann wurde mit einem Luftbad im Ölpumpenvak. (ca. 10⁻² Torr) über eine 20-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert. Bei 125–160°C gingen 100 g (96%) rohes 2-(Butylthiomethylen)cyclononanon als gelbes Öl über. Die Thioverbindung kann durch Filtration über Kieselgel farblos erhalten werden (Sdp. 135°C/2 · 10⁻² Torr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–2.9 (m, 23H, CH₂ und CH₃), 7.20 (s, 1H, =CH–S).

C₁₄H₂₄OS (240.4) Ber. C 69.95 H 10.06 S 13.34 Gef. C 69.94 H 9.93 S 13.15

d) Cyclonona[c]furan A: Die nachstehende Synthese wurde in zwei Parallelansätzen durchgeführt. Pro Ansatz wurden unter Stickstoff 15 g (0.31 mol) einer 50proz. Natrium-

hydridsuspension in Mineralöl¹⁶⁾ durch zweimaliges Waschen mit Pentan und Abpipettieren vom Mineralöl befreit. Dann wurden 90 ml trockenes Dimethylsulfoxid zugesetzt, und 30 min wurde bei ca. 40°C gerührt. Anschließend verdünnte man mit 130 ml trockenem Tetrahydrofuran und kühlte im Eis-Natriumchlorid-Bad ab. Bei ca. 0°C Innentemp. wurde eine Lösung von ca. 50 g (0.24 mol) i. Vak. getrocknetem Trimethylsulfoniumiodid¹⁶⁾ in 235 ml trockenem Dimethylsulfoxid zugetropft und noch ca. 30 min bei dieser Temp. gerührt. Bei ca. 2–6°C Innentemp. wurde je Parallelansatz etwa die Hälfte von 78.8 g (327 mmol) des unter c) hergestellten Butylthioketons zugetropft, noch ca. 15 min bei dieser Temp. gerührt, dann die Kühlung entfernt und nach weiteren 30–60 min mit einem warmen Wasserbad auf ca. 20°C (Innentemp.) gebracht. Bei dieser Temp. wurde weitere 2–2.5 h gerührt. Anschließend wurde im Eis-Natriumchlorid-Bad erneut abgekühlt und vorsichtig mit 500 ml Eiswasser hydrolysiert, so daß die Innentemp. 20°C nicht überschritt. Nach fünfmaliger Extraktion mit je 100 ml Pentan vereinigte man die beiden Parallelansätze, wusch die gesammelten organischen Phasen zweimal mit jeweils 100 ml Wasser und ließ über Nacht über Kaliumcarbonat stehen. Nach Filtrieren wurde etwas eingengt und in zwei Parallelansätzen zu je ca. 500 ml mit jeweils 45 g (165 mmol) Quecksilber(II)-chlorid 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren der entstandenen violetten Organoquecksilberverbindung wurden die Ansätze vereinigt und erneut über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels und die nachfolgende Destillation erfolgten unter Nachschaltung einer Kühlfalle. Bei 124–127°C gingen i. Wasserstrahlvak. 44.6 g (83%) farbloses Produkt über, das wegen seiner Instabilität alsbald weiterverarbeitet wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–1.8 (m, 10H, CH₂), 2.4–2.8 (m, 4H, Allyl-H), 7.13 (s, 2H, =CH–O). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.04 (t, CH₂), 24.92 (t, CH₂), 26.97 (t, CH₂), 29.67 (t, CH₂), 126.47 (s, C-3a, -10a), 139.70 (d, C-1, -3).

2. Synthese von 3,6-Heptanooxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (1a)

a) 14-Oxatricyclo[9.2.1.0^{2,10}]tetradeca-2(10),12-dien-12,13-dicarbonsäure-dimethylester: 44.6 g (272 mmol) Cyclonona[c]furan A und 34 ml (277 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester¹⁶⁾ wurden in ca. 500 ml trockenem Toluol 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotavapor wurde mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das entstandene ölige Diels-Alder-Addukt wurde für die Analyse durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Sdp. ca. 150°C/0.1 Torr). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.20–1.70 (m, 10H, CH₂), 2.38–2.58 (m, 4H, CH₂), 3.84 (s, 6H, OCH₃), 5.33 (s, 2H, Brückenkopf-H). — MS (70 eV): m/z = 306 (M⁺, 11%), 245 (100).

C₁₇H₂₂O₅ (306.4) Ber. C 66.65 H 7.24 Gef. C 66.10 H 7.49

b) 12-Oxapentacyclo[7.5.0.0^{1,13}.0^{9,11}.0^{10,14}]tetradecan-10,14-dicarbonsäure-dimethylester: Das unter 2a) beschriebene Rohprodukt löste man in trockenem Ether und belichtete es 24 h bei ca. –15°C unter Stickstoff. Anschließend wurde eingengt und mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) filtriert. Das nach Einengen anfallende Oxaquadricyclan konnte durch wenig Ether/Pentan zur Kristallisation gebracht werden. Schmp. 60–61°C (aus Ether/Pentan). — IR (KBr): 3070 (Brückenkopf-CH), 1683 cm⁻¹ (CO). — UV (C₂H₅OH): Endabsorption. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–2.35 (m, 14H, CH₂), 3.68 (s, 6H, OCH₃), 4.70 (s, 2H, Brückenkopf-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.70 (t, 2 CH₂), 24.18 (t, 2 CH₂), 24.96 (t, CH₂), 25.18 (t, 2 CH₂), 34.57 (s, C-1, -9), 45.56 (s, C-10, -14), 51.54 (q, OCH₃), 75.55 (d, C-11, -13), 168.29 (s, CO). — MS (70 eV): m/z = 306 (M⁺, 35%), 274 (100).

C₁₇H₂₂O₅ (306.4) Ber. C 66.65 H 7.24 Gef. C 66.80 H 7.30

c) Oxepin 1a: Die Lösung des unter 2b) erhaltenen rohen Oxaquadricyclans in 500 ml trockenem Xylol wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und der nach Entfernen des Lösungs-

mittels verbleibende Rückstand mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) filtriert. Ausb. 58.5 g (70%, bez. auf A) vom Schmp. 82–83°C (aus Ether/Pentan). Nochmaliges Umkristallisieren führte zu einem Schmp. von 84–85°C. – IR (KBr): 1704 und 1731 cm^{-1} (CO). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{max}} = 210$ (sh, 4.19), 279 nm (3.58). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.90\text{--}1.80$ (m, 10H, CH_2), 1.85–2.60 (m, 4H, CH_2), 3.78 (s, 6H, OCH_3), 6.36 (s, 2H, =CHO). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.49$ (t, CH_2), 27.75 (t, CH_2), 28.14 (t, CH_2), 28.99 (t, CH_2), 52.32 (q, OCH_3), 128.23 (s, C-3, -6), 138.49 (s, C-4, -5), 147.30 (d, C-2, -7), 166.63 (s, CO). – MS (70 eV): $m/z = 306$ (M^+ , 19%), 305 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (306.4) Ber. C 66.65 H 7.24 Gef. C 66.57 H 7.27

d) *Versuchte Isomerisierung von 1a mit Methanol/Schwefelsäure*: In zwei Versuchen wurde die Lösung von je 300 mg **1a** in 20 ml trockenem Methanol mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 6 bzw. 66 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde etwas eingengt, dann in Wasser/Ether aufgenommen. Nach Ausschütteln, Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen mit Natriumsulfat enthielt die organische Phase nur **1a** ($^1\text{H-NMR}$).

3. *3,6-Heptanooxepin-4,5-dimethanol (1b)*: In zwei Parallelansätzen wurden 45 ml (ca. 0.16 mol) einer ca. 3.5 M Lösung von Natrium-bis(2-methoxyethoxy)dihydroaluminat (Red.-Al)¹⁶ in Toluol mit weiteren ca. 200 ml trockenem Toluol verdünnt. Unter Eiskühlung tropfte man eine Lösung von 20.75 g (68 mmol) Oxepin **1a** in ca. 200 ml trockenem Toluol so zu, daß die Innentemp. stets unter 15°C blieb (ca. 2 h). Anschließend rührte man noch 2 h ohne Kühlung, kühlte dann wieder im Eisbad ab, hydrolysierte bis zur Beendigung des starken Schäumens mit Wasser und säuerte mit 5 N H_2SO_4 auf pH 3 an. Dann wurde fünfmal mit je 200 ml Ether extrahiert, die organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation, vereinigte die Parallelansätze und vervollständigte die Fällung durch Abkühlen im Kühlschrank. Ausb. aus beiden Ansätzen 19.51 g (61%). Die Umkristallisation des so gewonnenen, einheitlichen **1b** (DC, $^1\text{H-NMR}$) führt zu hohen Verlusten und sollte nur für analytische Zwecke durchgeführt werden. Schmp. 119–120°C (aus Essigester/Ether). – IR (KBr): 3250 (breit, OH), 1618 cm^{-1} (C=C). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 209 (4.28), 254 nm (3.50). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9\text{--}1.7$ (m, 10H, CH_2), 1.8–2.5 (m, 4H, Allyl- CH_2), 3.20 (s, 2H, OH, austauschbar), 4.40 (s, 4H, OCH_2), 6.28 (s, 2H, 2-, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.26$ (t, 2 CH_2), 27.36 (t, 2 CH_2), 27.70 (t, C-11), 29.11 (t, 2 CH_2), 59.15 (t, 2 CH_2O), 131.23 (s, C-3, -6), 141.43 (s, C-4, -5), 144.23 (d, C-2, -7). – MS (70 eV): $m/z = 250$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (250.4) Ber. C 71.97 H 8.86 Gef. C 71.78 H 8.85

4. *4,5-Bis(acetoxymethyl)-3,6-heptanooxepin (1c)*: 11.87 g (47.4 mmol) **1b** wurden mit 9.5 ml (118 mmol) trockenem Pyridin und 18.5 ml (196 mmol) trockenem Acetanhydrid 3 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man in 100 ml Eiswasser. **1c** kristallisierte spontan, wurde abgesaugt und zur Entfernung der Pyridinreste nacheinander mit 40 ml 2 N HCl und 40 ml Wasser gewaschen und trocken gesaugt. Zur weiteren Trocknung löste man **1c** in Ether und ließ über Natriumsulfat stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte **1c** aus Ether/Pentan. Ausb. 13.07 g (82%) farbloses **1c** vom Schmp. 67–68°C. – IR (KBr): 1741 cm^{-1} (CO). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 209 (4.04), 257 nm (3.21). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9\text{--}1.5$ (m, 10H, CH_2), 1.8–2.4 (m, 4H, Allyl-H), darin bei 2.04 (s, 6H, CH_3), 4.85 und 4.91 (AB-System, $J = 14$ Hz; 4H, OCH_2), 6.29 (s, 2H, 2-, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.90$ (q, 2 CH_3), 22.00 (t, 2 CH_2), 27.27 (t,

2 CH₂), 27.72 (t, C-11), 28.91 (t, 2 CH₂), 60.53 (t, 2 OCH₂), 130.25 (s, C-3, -6), 137.89 (s, C-4, -5), 145.31 (d, C-2, -7), 170.52 (s, 2 CO). — MS (70 eV): *m/z* = 334 (M⁺, 100%).

C₁₉H₂₆O₅ (334.4) Ber. C 68.24 H 7.84 Gef. C 68.37 H 7.66

5. *3,4-Bis(acetoxymethyl)-2,5-dibrom-1a,2,5,5a-tetrahydro-2,5-heptanobenzoxiren (3)*: 5.0 g (15.0 mmol) **1c** wurden in 400 ml über basischem Aluminiumoxid entsäuertem Dichlormethan gelöst. Unter Feuchtigkeitsausschluß tropfte man während 3 h unter Eiskühlung eine Lösung von 0.8 ml (15.6 mmol) Brom in 250 ml Dichlormethan zu. Anschließend wurde noch 2.5 h ohne Kühlung gerührt und dann bei 20–30°C im Rotavapor bis zur Trockne eingengt. Zwei Parallelansätze wurden vereinigt. Es wurde in wenig Essigester aufgeschlämmt und mit Ether versetzt. Die im Kühlschrank ausfallenden, gelblich-bräunlichen Kristalle wurden mit Ether farblos gewaschen; Ausb. 9.3 g (63%) **3** vom Schmp. 148–150°C (Zers.) (aus Essigester/Ether). — IR (KBr): 1731 und 1720 cm⁻¹ (CO). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 227 nm (4.07). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–1.7 (m, 10H, CH₂), 2.06 (s, 6H, CH₃CO), 2.3–2.9 (m, 4H, Allyl-CH₂), 3.99 (s, 2H, 1a-, 5a-H), 4.89 und 5.03 (AB-System, *J* = 14 Hz; 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.81 (q, 2 CH₃), 22.90 (t, C-7, -11)* ⁴⁰, 24.07 (t, C-8, -10)*, 26.82 (t, C-9), 42.15 (t, C-6, -12), 61.69 (t, 2 CH₂O), 66.47 (d, C-1a, -5a), 70.52 (s, C-2, -5), 136.21 (s, C-3, -4), 170.12 (s, 2 CO). — MS (70 eV): *m/z* = 415 (M⁺ + 4 – ⁸¹Br, M⁺ + 2 – ⁷⁹Br, 0.5%), 413 (M⁺ + 2 – ⁸¹Br, M⁺ – ⁷⁹Br, 0.5), 334 (M⁺ – Br₂, 40), 57 (100).

C₁₉H₂₆Br₂O₅ (494.2) Ber. C 46.18 H 5.30 Br 32.34 Gef. C 45.95 H 5.09 Br 32.42

6. [7]Paracyclophan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (Bicyclo[7.2.2]trideca-9,11,13-trien-10,11-dicarbonsäure-dimethylester) (**2a**): 8.0 g (52 mmol) Titantrichlorid ⁴⁵ wurden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit drei Blaugeltrockenrohren 19 h bei Raumtemp. der Luft ausgesetzt. Nach dem so erzielten Farbwechsel des Reagenzes von violett auf hellgelb wurden unter Stickstoff 130 ml trockenes Tetrahydrofuran zugegeben und so lange gerührt (ca. 15 min), bis sich eine einheitliche, blaßgelbe Suspension gebildet hatte. Anschließend kühlte man im Eisbad ab und setzte 540 mg (14.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zu. Unter Aufschäumen trat ein Farbwechsel nach schwarz ein. Nach Entfernen der Kühlung wurde noch ca. 15 min gerührt; dann wurden 1.54 g (5.0 mmol) **1a** in ca. 50 ml trockenem Tetrahydrofuran zugegeben, und 4 h wurde unter Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse erfolgte im Eisbad durch Zusatz von 150 ml Wasser. Anschließend wurde viermal mit je 200 ml Ether extrahiert, und die gesammelten organischen Phasen wurden zur Entfernung des Tetrahydrofurans viermal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat engte man ein und ließ aus Essigester/Ether kristallisieren. Ausb. 1.25 g (86%) **2a** in Form farbloser, derber Kristalle vom Schmp. 95–96°C (aus Essigester/Ether). **2a** konnte auch aus frischem Titantrichlorid ohne Desaktivierung erhalten werden. — IR (KBr): 1739 und 1722 cm⁻¹ (CO). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 222 (4.49), 308 nm (3.38). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –2.2 bis –1.6 (m, 1H, 4-H)³², 0.0–1.9 (m, 9H, CH₂), 2.2–2.6 (m, 2H, CH₂), 3.2–3.6 (m, 2H, CH₂), 3.72 (s, 6H, OCH₃), 7.17 (s, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.63* (t, C-3, -5)³², 28.53 (t, C-4), 29.53* (t, C-2, -6), 34.91 (t, C-1, -7), 54.22 (q, 2 OCH₃), 132.32 (s, C-9, -10), 132.78 (d, C-12, -13), 141.07 (s, C-8, -11), 168.12 (s, 2 CO). — MS (70 eV): *m/z* = 290 (M⁺, 55%), 258 (M⁺ – CH₄O, 100).

C₁₇H₂₂O₄ (290.4) Ber. C 70.32 H 7.64 Gef. C 69.98 H 7.75

7. *9,10-Bis(acetoxymethyl)[7]paracyclophan (10,11-Bis(acetoxymethyl)bicyclo[7.2.2]trideca-9,11,13-trien) (2c)*

a) Aus dem Dibromid **3**: 8.0 g (52 mmol) Titantrichlorid ⁴⁵ wurden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit drei Blaugeltrockenrohren ca. 18 h bei Raumtemp. der Luft ausgesetzt. Dann

erzeugte man unter Stickstoff durch Zusatz von 130 ml Tetrahydrofuran eine hellgelbe Suspension, die sich nach der portionsweisen Zugabe von 560 mg (14.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid im Eisbad unter Aufschäumen schwarz verfärbte. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. gab man 2.59 g (5.2 mmol) des Dibromids **3** in ca. 50 ml Tetrahydrofuran zu und kochte 4 h unter Rückfluß. Anschließend wurde wie bei **6**. aufgearbeitet. Man zog das Lösungsmittel ab, filtrierte mit Ether über basisches Aluminiumoxid (20 cm, Akt.-Stufe II–III, oben 5 cm Akt.-Stufe I), entfernte erneut das Lösungsmittel und ließ aus Ether/Pentan kristallisieren. Ausb. 1.21 g (72%) farbloses **2c** vom Schmp. 83–84°C. Bei Verwendung von frischem Titantrichlorid wurde ebenfalls **2c** gebildet. Schmp. 83–84°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 1743 cm^{-1} (CO). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} (lg ϵ) = 215 (4.61), 236 (3.83, Schulter), 297 nm (3.25). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = –2.2 bis –1.7 (m, 1H, 4-H)³², 0.0–1.8 (m, 9H, CH_2), 1.94 (s, 6H, CH_3), 2.1–2.5 (m, 2H, Benzyl- CH_2), 3.0–3.4 (m, 2H, Benzyl- CH_2), 5.14 und 5.19 (AB-System, J = 12 Hz; 4H, CH_2O), 6.99 (s, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.99 (q, 2 CH_3), 26.65 (t, 2 CH_2), 28.39 (t, C-4)³², 29.41 (t, 2 CH_2), 34.04 (t, 2 CH_2), 60.19 (t, 2 OCH_2), 131.13 (d, C-12, -13), 134.39 (s, C-9, -10), 141.31 (s, C-8, -11), 170.53 (s, 2 CO). – MS (70 eV): m/z = 318 (M^+ , 22%), 216 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (318.4) Ber. C 71.67 H 8.23 Gef. C 71.51 H 8.18

b) Aus dem Oxepin **1c**: 4.0 g (26 mmol) Titantrichlorid⁴⁵ wurden in einem 250-ml-Dreihalskolben wie unter a) vorbehandelt. Anschließend wurden unter Stickstoff 65 ml Tetrahydrofuran zugegeben, und es wurde bis zur Bildung einer gelben Suspension gerührt. Im Eisbad fügte man dann 270 mg (7.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid hinzu und rührte die unter Aufschäumen gebildete schwarze Mischung 15 min bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von 1.00 g (3.0 mmol) **1c** in ca. 30 ml Tetrahydrofuran wurde ca. 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde analog zu **6**. und **7a**. aufgearbeitet. Ausb. 770 mg (80%) **2c**.

8. 10,11-Bis(acetoxymethyl)-1,9-dichlorbicyclo[7.2.2]trideca-10,12-dien (**4**): 380 mg (1.2 mmol) Cyclophandiacetat **2c** in 15 ml Dichlormethan wurden bei 0°C vorgelegt. Unter Feuchtigkeitsschluß tropfte man von einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von Chlor in Dichlormethan so viel zu, bis nach anfänglicher sofortiger Entfärbung eine deutliche Gelbfärbung bestehen blieb (ca. 4 ml). Dann wurde noch 15 min bei 0°C gerührt und anschließend 2 h ohne Wasserbad unterhalb Raumtemp. im Rotavapor eingeengt. Im Kühlschrank kristallisierte der aus **4** bestehende Rückstand aus. Umkristallisierungsversuche führten zur Zersetzung von **4**. Die nachstehenden NMR-Spektren wurden deswegen jeweils sofort nach Auflösen vermessen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz, 34°C): δ = 0.7–3.0 (m, 14H, CH_2), darin bei 2.06 (s, CH_3), 5.00 (s, 4H, OCH_2), 5.97 (s, 2H, 12-, 13-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, Raumtemp.): δ = 0.8–3.0 (m, 14H, CH_2), darin bei 2.07 (s, 6H, CH_3), 4.94 und 4.99 (AB-System, J = 13 Hz; 4H, OCH_2), 6.01 (s, 2H, 12-, 13-H). Bei –80°C spaltet das Signal bei 6.01 ppm in ein AB-System mit δ_A = 5.94, δ_B = 6.09 und J = 9.0 Hz auf. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , –50°C): δ = 20.30 (t, CH_2), 21.10 (q, 2 CH_3), 21.21 (t, CH_2), 23.10 (t, CH_2), 23.46 (t, CH_2), 26.87 (t, CH_2), 40.07 (t, CH_2), 41.69 (t, CH_2), 59.70 (t, OCH_2), 60.06 (t, OCH_2), 69.65 (s, 2 CCl), 128.09 (d, =CH), 131.91 (d, =CH), 134.86 (s, C-10)*⁴⁴, 138.58 (s, C-11)*, 170.73 (s, CO), 171.02 (s, CO).

9. Verhalten der Cyclophane **2a** und **2c** gegenüber Säuren

a) **2a** und Methanol/Schwefelsäure: 200 mg **2a** wurden mit 10 ml trockenem Methanol und 1 ml konz. Schwefelsäure 8.5 h unter Feuchtigkeitsschluß unter Rückfluß erhitzt. Ein Dünnschichtchromatogramm (Aluminiumoxid, Dichlormethan/Chloroform/Petrolether (Sdp. 30–60°C)1:1:1) zeigte danach nur unverändertes **2a**. Man entfernte das Lösungsmittel weitgehend, nahm den Rückstand in Wasser/Ether auf, trennte die Phasen und etherte die

wäßrige Phase noch dreimal aus. Nach Neutralisation der organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers verblieben 190 mg (95%) **2a** (¹H-NMR).

b) **2c** und Essigsäure: 150 mg **2c** wurden in ca. 5 ml Eisessig 8.5 h unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach einer zu **9a**) analogen Aufarbeitung erhielt man 130 mg (87%) **2c** (DC, ¹H-NMR).

10. [7]Paracyclophan-9,10-dimethanol (Bicyclo[7.2.2]trideca-9,11,13-trien-10,11-dimethanol) (**2b**)

a) Aus **2c**: Eine Suspension von 2.16 g **2c** in 150 ml Ethanol und 150 ml 2 N NaOH wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen etherte man fünfmal aus und engte zur Ethanolentfernung weitgehend ein. Der Rückstand wurde mit Ether und gesättigter Natriumchloridlösung aufgenommen. Dann wurde wie üblich ausgeethert, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach weitgehendem Entfernen des Ethers kristallisierten auf Pentanzugabe 1.62 g (100%) **2b** als farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 117–118°C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 3320 cm⁻¹ (breit, OH). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 215 (4.63), 235 (3.89), 293 nm (2.81). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -2.1 bis -1.7 (m, 1H, 4-H)³², 0.0–1.85 (m, 9H, CH₂), 2.2–2.6 (m, 2H, Benzyl-CH₂), 3.15–3.45 (m, 2H, Benzyl-CH₂), 3.5–4.0 (s, sehr breit, 2H, OH, austauschbar), 4.80 (s, 4H, CH₂O), 7.04 (s, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.83 (t, 2 CH₂), 28.65 (t, C-4)³², 30.14 (t, 2 CH₂), 34.23 (t, 2 CH₂), 59.14 (t, 2 CH₂O), 130.20 (d, C-12, -13), 138.93 (s, C-8, -11), 140.35 (s, C-9, -10). – MS (70 eV): m/z = 234 (M⁺, 100%).

C₁₅H₂₂O₂ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.46 Gef. C 76.81 H 9.55

b) Aus **2a**: Zu 140 mg (3.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 60 ml Ether wurden unter Stickstoff 990 mg (3.4 mmol) **2a** in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Dann wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gab man einen Natriumsulfat/Wasser-Brei⁴⁶) zur Hydrolyse hinzu. Nach dem Vorliegen eines völlig farblosen Niederschlags wurde abgesaugt, mit viel Essigester gewaschen und das Filtrat über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand der organischen Phase lieferte nach Umkristallisieren aus Essigester/Ether 840 mg (100%) **2b**.

11. 4,7-Heptanoisobenzofuran-1(3H)-on („3,6-Heptanophthalid“) (**5**): Die Lösung von 2.42 g (10.3 mmol) **2b** in 700 ml Dichlormethan wurde mit 109 g Pyridiniumchlorochromat⁴⁷) auf Aluminiumoxid versetzt. Dieses Reagenz wurde nach Lit.¹⁹) hergestellt und weist danach ein durchschnittliches Oxidationsäquivalent von 1 mmol/g auf. Bei Raumtemp. und unter Feuchtigkeitsausschluß rührte man 2 h lang kräftig. Dabei trat ein Farbwechsel von orange nach dunkelbraun auf. Der Aluminiumoxidniederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Rotavapor entfernt. Man erhielt ein schwarzes Rohprodukt, das noch Chromverbindungen enthält. Zur Reinigung wurde mit wenig Dichlormethan auf eine Säule aus basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) aufgetragen und mit Ether eluiert. Das Filtrat lieferte nach Einengen und Umkristallisieren aus Ether/Pentan 1.91 g (81%) farbloses **5** vom Schmp. 66–67°C. – IR (KBr): 1744 cm⁻¹ (CO). – UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 222 (4.09), 248 (3.51), 308 nm (3.02). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -2.3 bis -1.7 (m, 1H, 11-H), 0.0–1.8 (m, 9H, CH₂), 2.2–2.7 (m, 2H, CH₂), 2.8–3.2 (m, 1H, CH₂), 3.8–4.1 (m, 1H, CH₂), 5.30 (s, 2H, 3-H), 7.23 und 7.31 (AB-System, J = 11 Hz; 2H, 5-, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.28 (t, CH₂), 26.34 (t, CH₂), 27.50 (t, CH₂), 29.57 (t, CH₂), 29.85 (t, CH₂), 31.68 (t, CH₂), 31.93 (t, CH₂), 68.52 (t, CH₂O), 126.16 (s, C-4)⁴⁴), 132.54 (d, C-6), 134.34 (s, C-3a)*, 135.53 (d, C-5), 142.90 (s, C-7a)**), 148.34 (s, C-7)**), 171.17 (s, CO). – MS (70 eV): m/z = 230 (M⁺, 23%), 160 (100).

C₁₅H₁₈O₂ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.98 H 7.65

12. *1,4-Dihydro-1-methyl-1,4-epoxy-5,8-heptanonaphthalin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (10,13-Dihydro-10-methyl-10,13-epoxy[7](1,4)naphthalinophan-11,12-dicarbonsäure-dimethylester)* (6): Unter Stickstoff wurden zu 1.29 g (5.6 mmol) **5** in 100 ml Tetrahydrofuran beginnend bei -65°C innerhalb von 5 min 8.0 ml (12.8 mmol) einer 1.6 M Methylolithiumlösung in Ether¹⁶⁾ gegeben, wobei unter Orangefärbung ein Temperaturanstieg auf -55°C eintrat. Man rührte 10 min bei dieser Temp., ließ innerhalb 2 h auf Raumtemp. erwärmen und rührte die intensiv rote Lösung noch 2.5 h bei Raumtemperatur. Zur Hydrolyse wurden im Eisbad 100 ml Wasser zugesetzt; anschließend extrahierte man viermal mit je 100 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen viermal mit je 50 ml Wasser und trocknete sie ca. 90 min bei -20°C über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde weitgehend entfernt und das verbleibende blaßgelbe Öl zusammen mit 1.0 ml (8.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in ca. 50 ml trockenem Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Rotavapor verblieben 2.65 g rohes **6** als gelbes Öl. Man trennte die Stereoisomeren durch Säulenchromatographie mit Ether/Petrolether (30–60°C) (1:1) an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III). Als erste Fraktion wurden dabei 560 mg (27%) eines gelben Öls isoliert, aus dem durch Kristallisation 280 mg (14%) **6** vom Schmp. 83°C (aus Ether/Pentan) gewonnen wurden. – IR (KBr): 1708 (CO), 1629 cm^{-1} (C=C). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} (lg ϵ) = 213 (4.46), 234 (3.97, sh), 255 (3.44, sh), 320 nm (2.97, sehr breit). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = -2.9 bis -2.2 (m, 1 H, 13-H), 0.0–2.0 (m, 9 H, CH_2), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.25–2.65 (m, 2 H, CH_2), 2.8–3.3 (m, 2 H, CH_2), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 5.93 (s, 1 H, 4-H), 6.71 („s“, 2 H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.10 (q, CH_3), 25.79 (t, CH_2), 26.04 (t, CH_2), 27.09 (t, CH_2), 28.13 (t, CH_2), 28.95 (t, CH_2), 31.70 (t, CH_2), 32.17 (t, CH_2), 51.98 (q, 2 OCH_3), 80.77 (d, C-4), 93.26 (s, C-1), 128.42 (d, C-6)*⁴⁴⁾, 129.61 (d, C-7)*, 135.31 (s), 136.28 (s), 146.66 (s), 147.28 (s), 150.24 (s), 154.40 (s), 162.33 (s, CO), 164.25 (s, CO). – MS (70 eV): m/z = 370 (M^+ , 58%), 296 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (370.4) Ber. C 71.33 H 7.07 Gef. C 71.10 H 7.04

Nach Elution der ersten Fraktion wurde auf Ether als Laufmittel übergewechselt. Dabei konnten nur noch Zersetzungsprodukte erhalten werden. In einem zweiten analogen Ansatz wurden bei einer Chromatographie mit Ether/Pentan (1:1) über eine kürzere Säule (25 cm bas. Aluminiumoxid, Akt.-Stufe II–III) neben einer Mischfraktion auch geringe Mengen des zweiten Isomeren von **6** isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses langsamer laufenden öligen Isomeren zeigt neben Zersetzungsprodukten die nachstehenden NMR-Signale: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.0–2.7 (m, 11 H, CH_2), darin 2.07 (s, 3 H, CH_3), 2.9–3.4 (m, 2 H, CH_2), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 5.89 (s, 1 H, 4-H), 6.70 („s“, 2 H, Aromaten-H).

13. *5-Methyl-1,4-heptanonaphthalin-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (10-Methyl[7](1,4)naphthalinophan-11,12-dicarbonsäure-dimethylester)* (7): 4.0 g (26 mmol) Titantrichlorid⁴⁵⁾ waren zunächst durch 19stdg. Stehenlassen in einem 500-ml-Dreihalskolben mit drei Blaugeltrockenrohren deaktiviert worden. Unter Stickstoff wurden dann 80 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, es wurde bis zur Entstehung einer gelben Suspension gerührt und im Eisbad mit 250 mg (6.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. gab man 1.02 g des öligen Isomerengemisches von **6** (aus 600 mg, 2.6 mmol, **5** gewonnen) in 50 ml Tetrahydrofuran zu und erhitzte 4 h unter Rückfluß. Im Eisbad wurde mit 80 ml Wasser hydrolysiert. Nach viermaligem Ausschütteln mit je 100 ml Ether und viermaligem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit je 50 ml Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel, trennte durch Chromatographie mit Ether/Pentan (1:1) an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) von Verunreinigungen ab und erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels 580 mg (62%, bez. auf eingesetztes **5**) kristallisiertes **7** vom Schmp. 120°C (aus Essigester/Ether/Pentan). – IR

(KBr): 1718 und 1728 cm^{-1} (CO). — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233 (4.28, sh), 261 (4.67), 310 (3.67), 347 (3.53, sh), 358 nm (3.56). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = -3.2 bis -2.6 (m, 1H, 12-H), 0.0–1.9 (m, 9H, CH_2), 2.3–2.7 (m, 2H, Benzyl-H), darin bei 2.73 (s, 3H, CH_3), 3.5–4.2 (m, 2H, Benzyl-H), darin bei 3.93 (s, 3H, OCH_3) und 3.98 (s, 3H, OCH_3), 7.24 und 7.35 (AB-System, J = 7 Hz; 2H, 2-, 3-H), 8.63 (s, 1H, 8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.65 (q, 5- CH_3), 26.47 (t, CH_2), 26.84 (t, CH_2), 27.92 (t, CH_2), 28.31 (t, CH_2), 29.03 (t, CH_2), 34.13 (t, CH_2), 38.80 (t, CH_2), 52.39 (q, OCH_3 , 7-Ester)*⁴⁴, 52.47 (q, OCH_3 , 6-Ester)*, 123.64 (s, C-7), 125.12 (d, C-8), 128.26 (d, C-3), 131.39 (s, C-5)**, 132.10 (s, C-6)**, 133.01 (d, C-2), 135.08 (s, C-8a), 137.02 (s, C-4a), 137.29 (s, C-1), 139.38 (s, C-4), 166.66 (s, 7-CO), 170.63 (s, 6-CO). — MS (70 eV): m/z = 354 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (354.45) Ber. C 74.55 H 7.39 Gef. C 74.65 H 7.45

Ein analoger Ansatz unter Verwendung von isoliertem, kristallisiertem **6** führte in 81proz. Ausb. zu **7**.

14. *4,8-Heptanofuro[3,4-d]oxepin (8)*: 2.20 g (8.8 mmol) Oxepindimethanol **1b** wurden in 220 ml Dichlormethan gelöst und mit 3.23 g (16.0 mmol) festem Pyridiniumchlorochromat⁴⁷ versetzt. Anschließend rührte man 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur. Die Chromsalze wurden abfiltriert, das braune Filtrat wurde eingengt und zur Vorreinigung mit Ether über eine kurze Kieselsäule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 1.79 g hellgelbes Rohproduktgemisch, das in Essigester gelöst und durch Chromatographie mit Ether/Pentan (1:1) an Kieselgel getrennt wurde. Als erste Fraktion erhielt man 1.30 g (67%) farbloses **8** vom Schmp. 100°C (aus Essigester/Ether/Pentan). — IR (KBr): 3138 cm^{-1} (CH). — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 219 (4.29), 241 nm (3.59, sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.3–1.5 (m, 10H, CH_2), 1.95–2.50 (m, 4H, Allyl- CH_2), 6.38 (s, 2H, 5-, 7-H), 7.44 (s, 2H, 1-, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 23.94 (t, CH_2), 27.95 (t, CH_2), 30.45 (t, CH_2), 123.12 (s, C-3a, -8a), 124.23 (s, C-4, -8), 138.00 (d, C-5, -7), 143.76 (d, C-1, -3). — MS (70 eV): m/z = 230 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.54 H 7.83

Als zweite Fraktion eluierte man 30 mg gelbliche Zersetzungsprodukte. Anschließend wurde auf Ether als Laufmittel gewechselt. Man erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels 360 mg (17%) *4,8-Heptanofuro[3,4-d]oxepin-1(3H)-on (1a)*, OC–O– CH_2 statt 2COOCH₃) vom Schmp. 110°C (aus Essigester/Ether). — IR (KBr): 1738 cm^{-1} (CO). — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 213 (4.37), 280 nm (3.45, sehr breit). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.25–2.55 (m, 10H, CH_2), 2.75–3.15 (m, 4H, Allyl- CH_2), 4.96 und 5.05 (AB-System, J = 17 Hz; 2H, 3-H), 6.11 (s, 1H, 7-H), 6.28 (s, 1H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.93 (t, CH_2), 23.00 (t, CH_2), 25.50 (t, CH_2), 26.95 (t, CH_2), 28.30 (t, CH_2), 28.44 (t, CH_2), 29.49 (t, CH_2), 69.74 (t, C-3), 125.99 (s, C-4)*⁴⁴, 126.26 (s, C-8)*, 128.40 (s, C-8a), 140.59 (d, C-7), 143.54 (d, C-5), 160.06 (s, C-3a), 171.16 (s, CO). — MS (70 eV): m/z = 246 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (246.3) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.86 H 7.35

15. *6,9-Dihydro-6,9-epoxy-1,5-heptano-3-benzoxepin-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (9)/1a,3,6,7a-Tetrahydro-3,6-epoxy-2,7-heptanonaphth[2,3]oxiren-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (10)*: 1.02 g (4.4 mmol) Furooxepin **8** und 3.0 ml (24.4 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester¹⁶⁾ wurden in 50 ml trockenem Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile versetzte man den Rückstand mit Ether. Daraufhin kristallisierten 1.45 g (88%) **9/10** als gelbe Kristalle vom Schmp. 143°C. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether stieg der Schmp. auf 143–144°C. — IR (KBr): 1722 (CO), 1643 cm^{-1} (C=C). — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 209 (4.25), 234 (3.89, sh), 266 nm (3.57, sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz, 34°C): δ = 0.5–1.9 (m, 10H, CH_2), 2.3–2.5 (m, 4H,

Allyl-CH₂), 3.80 (s, 6H, OCH₃), 5.44 (s, 2H, 2-, 4-H bzw. 1a-, 7a-H), 5.83 (s, 2H, 6-, 9-H bzw. 3-, 6-H). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, Raumtemp.): δ = 0.6–0.8 (m, 1H, 14-H bzw. 11-H), 0.8–1.7 (m, 9H, CH₂), 2.3–2.5 (m, 4H, Allyl-CH₂), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 5.41 (s, 2H, 2-, 4-H bzw. 1a-, 7a-H), 5.83 (s, 2H, 6-, 9-H bzw. 3-, 6-H). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, –100°C): δ = –0.7 bis –0.5 (m, 1H, 14-H bzw. 11-H), 0.0–2.0 (m, 9H, CH₂), 2.3–2.8 (m, 4H, Allyl-CH₂), 3.70 (s, 6H, OCH₃), 4.32 (s, 2H von 10, 1a-, 7a-H), 5.64 (s, 2H von 9, 2-, 4-H), 5.82 (s, 6-, 9-H bzw. 3-, 6-H). Die Koaleszenztemperatur der Signale bei 4.32 und 5.64 ppm liegt bei ca. –50°C. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.52 (t, 2CH₂), 27.97 (t, 2CH₂), 28.84 (t, 2CH₂), 29.14 (t, C-14 bzw. C-11), 52.31 (q, 2CH₃O), 84.81 (d, C-6, -9 bzw. C-3, -6), 119.38 (d, sehr breit, C-2, -4 bzw. C-1a, -7a), 127.20 (s, C-1, -5 bzw. C-2, -7), 149.94 (s, C-5a, -9a bzw. C-2a, -6a), 152.00 (s, C-7, -8 bzw. C-4, -5), 162.58 (s, 2CO). — MS (70 eV): *m/z* = 372 (M⁺, 100%).

C₂₁H₂₄O₆ (372.4) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.88 H 6.41

16. *1,4-Heptanonaphthalin-6,7-dicarbonsäure-dimethylester* ([7](1,4)Naphthalinophan-11,12-dicarbonsäure-dimethylester) (11): 2.0 g (13 mmol) Titantrichlorid⁴⁵ wurden zunächst 20 h bei Raumtemp. in einem 100-ml-Dreihalskolben mit drei Blaugeletrockenrohren deaktiviert. Dann gab man unter Stickstoff 40 ml Tetrahydrofuran hinzu und rührte bis zum Entstehen einer gelben Suspension. Anschließend fügte man im Eisbad 150 mg (4.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid hinzu, rührte die dabei unter Aufschäumen entstehende schwarze Suspension 30 min bei Raumtemp. und setzte schließlich 480 mg (1.3 mmol) 9/10 in 20 ml Tetrahydrofuran zu. Die Mischung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt und danach im Eisbad mit 30 ml Wasser hydrolysiert. Nach viermaliger Extraktion mit je 50 ml Ether wurden die vereinigten organischen Phasen viermal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Entfernung des Lösungsmittels folgte eine Filtration mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III). Aus Ether kristallisierten 230 mg (52%) 11 vom Schmp. 159°C (aus Essigester/Ether). — IR (KBr): 3005 (Aryl-H), 1721 (CO); 1612, 1572 und 1498 cm⁻¹ (aromat. C=C). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 239 (4.54, sh), 261 (4.88), 311 (4.33), 345 (4.32, sh), 356 nm (4.35). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –3.2 bis –2.7 (m, 1H, 12-H), 0.0–1.8 (m, 9H, CH₂), 2.3–2.8 (m, 2H, Benzyl-CH₂), 3.5–3.8 (m, 2H, Benzyl-CH₂), 3.97 (s, 6H, OCH₃), 7.36 (s, 2H, 2-, 3-H), 8.46 (s, 2H, 5-, 8-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.44 (t, 2CH₂), 28.18 (t, 3CH₂), 33.94 (t, 2CH₂), 52.51 (q, 2OCH₃), 125.64 (d, C-5, -8), 127.64 (s, C-6, -7), 129.55 (d, C-2, -3), 135.60 (s, C-4a, -8a), 137.72 (s, C-1, -4), 168.41 (s, 2CO). — MS (70 eV): *m/z* = 340 (M⁺, 62%), 270 (100).

C₂₁H₂₄O₄ (340.4) Ber. C 74.09 H 7.11 Gef. C 74.28 H 7.10

17. *1,2-Dihydro-8-hydroxy-2-oxo-1,4-heptanonaphthalin-6,7-dicarbonsäure-dimethylester* (12): Die Lösung von 500 mg (1.4 mmol) 9/10 in 50 ml trockenem Methanol wurde mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und unter Feuchtigkeitsanschluß gerührt. Dabei kam es zu einer starken Erwärmung der Lösung, die bis zum leichten Rückfluß führte. Nach 80 min Stehenlassen und weiteren 30 min Erhitzen unter Rückfluß versetzte man die gelbe Lösung bis zur Trübung mit Wasser, etherte dann viermal mit je 100 ml Ether aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Essigester/Ether erhielt man 330 mg (66%) 12 in Form gelblicher Kristalle vom Schmp. 129°C (Essigester/Ether). — IR (KBr): 3330 (OH, breit), 1728, 1706 und 1670 cm⁻¹ (CO). — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 219 (4.60), 258 (3.90, sh), 313 nm (4.26). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.50–0.70 (m, 1H an CH₂), 0.90–1.50 (m, 6H, CH₂), 1.55–1.75 (m, 2H, CH₂), 1.95–2.10 (m, 2H, CH₂), 2.15–2.30 (m, 2H, CH₂), 3.05–3.20 (pseudo-d, 1H von CH₂), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 4.00–4.07 (m, 1H, 1-H),

6.24 (s, 1H, 3-H), 7.10 (s, 1H, 5-H), 10.83 (s, 1H, OH, austauschbar). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.33$ (t, CH_2), 23.62 (t, CH_2), 24.63 (t, CH_2), 25.24 (t, CH_2), 27.97 (t, CH_2), 32.92 (t, CH_2), 34.26 (t, CH_2), 46.86 (d, dtt, $^1J = 136.0$, $J = 3.3$, $J = 4.4$, $J = 3.8$ Hz; C-1), 52.71 (q, $^1J = 147.2$ Hz; OCH_3 , 7-Ester), 53.07 (q, $^1J = 148.8$ Hz; OCH_3 , 6-Ester), 110.24 (s, dd, $^3J = 7.6$, $^3J = 3.8$ Hz; C-7), 115.25 (d, $^1J = 163.5$ Hz; C-5), 130.26 (d, td, $^1J = 163.5$, $^3J = 5.7$, $^3J = 3.0$ Hz; C-3), 132.35 (s, dddd, $J = 7.1$, $J = 7.1$, $J = 7.1$, $J = 2.2$, $J = 1.1$ Hz; C-8a), 133.78 (s, C-6), 137.78 (s, ddt, $^3J = 7.1$, $J = 6.5$, $J = 1.6$ Hz; C-4a), 154.20 (s, dddd, $J = 9.1$, $J = 6.4$, $J = 3.8$, $J = 2.7$ Hz; C-4), 157.03 (s, ddd, $J = 4.4$, $J = 3.0$, $J = 1.1$ Hz; C-8), 168.87 (s, qd, $^3J = 3.8$, $^3J = 4.4$ Hz; 6-COOR), 169.19 (s, qd, $^3J = 3.8$, $^4J = 1.1$ Hz, 7-COOR), 202.68 (s, dd, $^2J \approx 7$, $^2J \approx 7$ Hz; CO). — MS (70 eV): $m/z = 372$ (M^+ , 47%), 340 ($\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O}$, 100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (372.4) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.86 H 6.51

Aus der Mutterlauge von **12** konnte kein Regioisomeres erhalten werden. In einem kleinen Ansatz mit 100 mg **9/10**, die analog behandelt wurden, verzichtete man auf das Umkristallisieren und untersuchte das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden keine Signale gefunden, die auf ein Regioisomeres hindeuteten.

18. Versuche zur Valenztautomerie heptanoüberbrückter Oxepine

a) *3,6-Heptanooxepin-4,5-dicarbonsäure (1d)*: 3.02 g (9.8 mmol) **1a** wurden mit 2.0 g (35.6 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser und 20 ml Methanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit 20 ml 2 N H_2SO_4 angesäuert und mehrfach ausgeethert; die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt ein gelbes Öl, aus dem mit Ether/Pentan ein Gemisch gelber und orangefarbener Kristalle erhalten wurde. Nach mechanischem Auslesen der orangefarbenen Kristalle verblieben 1.73 g (63%) rohe Carbonsäure **1d** als gelbe Kristalle vom Schmp. 103°C. — IR (KBr): 2940 (OH; breit), 1767, 1702 und 1687 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.2$ –2.8 (m, 14H, CH_2), 5.0–8.5 (sehr breit, 2H, OH, austauschbar), darin bei 6.43 (s, 2H, 2-, 7-H).

b) *4,8-Heptanofuro[3,4-d]oxepin-1,3-dion/1a,6a-Dihydro-2,6-heptanooxireno[*f*]isobenzofuran-3,5-dion (15/16)*: 100 mg (0.40 mmol) **1d** wurden durch 30 min Erwärmen mit 0.5 ml (5.3 mmol) trockenem Acetanhydrid bei 80°C unter Feuchtigkeitsausschluß zum Anhydrid **15/16** umgesetzt. Man entfernte die flüchtigen Bestandteile im Rotavapor und rührte das Rohprodukt mit 10 ml trockenem Dichlormethan und einigen Spatelspitzen Kieselgel 3 d bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß. Anschließend wurde filtriert und mit viel Dichlormethan gewaschen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes der organischen Phase zeigte nur Signale für **15/16**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.5$ –1.6 (m, 10H, CH_2), 2.0–2.5 (m, 2H, Allyl- CH_2), 2.6–3.0 (m, 2H, Allyl- CH_2), 6.27 (s, 2H, 5-, 7-H bzw. 1a-, 6a-H).

c) *Umsetzung von 15/16 mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ⁴⁷⁾*: 40 mg (0.10 mmol) **1d** wurden durch 15 min. Rühren mit 0.5 ml (5.3 mmol) Acetanhydrid bei 80°C in **15/16** übergeführt. Die flüchtigen Bestandteile wurden destillativ entfernt. Man setzte 5 ml trockenes Dichlormethan und 50 mg (0.10 mmol) dimeres Dicarbonylrhodiumchlorid⁴⁷⁾ zu und rührte 3 d unter Stickstoff. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben **15/16** deutlich das Cyclophananhydrid **2a** (OC–O–CO statt 2COOCH₃) (Singulett bei 7.53 und Multipllett bei –2.3 bis –1.8 ppm). Das Verhältnis von **15/16** zu **2a** (OC–O–CO statt 2COOCH₃) betrug laut Integral der Signale bei 6.27 bzw. 7.53 ppm ca. 2:1.

d) *[7]Paracyclophan-9,10-dicarbonsäure (2d)*: 1.00 g (3.5 mmol) **2a** wurden mit ca. 1 g (18 mmol) Kaliumhydroxid in 15 ml Wasser und 30 ml Methanol 6 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach weitgehendem Entfernen des Lösungsmittels wurde mit Ether gewaschen und die wäßrige Phase anschließend mit 5 N H₂SO₄ angesäuert. Man etherte mehrfach aus und trocknete die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat. Der durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene farblose Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.80 g (87%) rohes **2d** vom Schmp. 172 °C. — IR (KBr): 2940 (sehr breit, OH), 1691 cm⁻¹ (CO).

e) [7] *Paracyclophan-9,10-dicarbonsäureanhydrid (2a, OC—O—CO statt 2COOCH₃)*: 540 mg (2.1 mmol) rohe Dicarbonsäure **2d** wurden mit 2.5 ml (26.5 mmol) trockenem Acetanhydrid 30 min unter Feuchtigkeitsausschluß bei 80 °C gerührt. Dabei bildete sich eine blaßgelbe Lösung. Durch Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhielt man 520 mg (100%) rohes, öliges Anhydrid. Für die nachstehenden Spektren wurden Kristalle verwendet, die aus trockenem Ether/Pentan anfielen (Schmp. 84–85 °C). — IR (KBr): 1840 und 1769 cm⁻¹ (CO). — UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 237 (4.43), 275 (3.39, sh), 344 (3.59, sehr breit). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -2.4 bis -1.8 (m, 1H, 4-H)³², 0.20–1.95 (m, 9H, CH₂), 2.3–2.7 (m, 2H, Benzyl-CH₂), 3.7–4.0 (m, 2H, Benzyl-CH₂), 7.53 (s, 2H, Aromaten-H). — MS (70 eV): m/z = 244 (M⁺, 53%), 226 (M⁺ - H₂O, 100).

19. Röntgenstrukturanalysen³¹⁾

a) *4,7-Heptanoisobenzofuran-1(3H)-on (5)*: Vermessen wurde ein farbloser, transparenter Einkristall (aus Ether bei Raumtemp.) der Größe 0.5 × 0.3 × 0.1 mm. C₁₅H₁₈O₂; a = 1523.3(4), b = 1267.9(3), c = 1391.8(3) pm; α = 90°, β = 114.46(2)°, γ = 90°; d_{ber.} = 1.250 g · cm⁻³; Raumgruppe P2₁/n; monoklin, Z = 8. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. 4681 Reflexintensitäten wurden nach dem ω-Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3 grad · min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei 2θ_{max} = 55° wurden 2472 Reflexe hkl (F > 3σ(F)) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Phasenbeziehungen von 419 Strukturfaktoren führten zur Strukturauflösung. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst. R_{aniso} = 0.075. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die Daten der zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **5** sind in den Tabellen blockweise mit identischen Atombezeichnungen³²⁾ aufgeführt.

Die in den Molekülen **1** und **2** aus den C-Atomen mit den angegebenen Ziffern gebildeten Ebenen werden mit 11 bis 23 bezeichnet: C(9), C(10), C(12), C(13) bilden die Ebenen 11 in Molekül **1** und 21 in Molekül **2**; C(9), C(8), C(13) die Ebenen 12 und 22; C(10), C(11), C(12) die Ebenen 13 und 23. Die Interplanarwinkel α zwischen den einzelnen Ebenen betragen dann: 11/12 = 165.2°, 11/13 = 166.4°, 21/22 = 165.0°, 21/23 = 166.1°. Der Erhebungswinkel β⁴⁸⁾ der Geraden aus den C-Atomen 1 und 11 aus der Ebene C(10), C(11), C(12) beträgt in Molekül **1** = 13.9° und in Molekül **2** = 14.1°. Der Erhebungswinkel β⁴⁸⁾ der Geraden aus den C-Atomen 7 und 8 aus der Ebene C(9), C(8), C(13) beträgt in Molekül **1** = 15.0° und in Molekül **2** = 14.1°.

b) *Naphthalinophan 11*: Vermessen wurde ein farbloser, transparenter Kristall (aus Dichlormethan bei Raumtemp.) der Größe 0.5 × 1.7 × 0.5 mm. C₂₁H₂₄O₄; a = 997.7(8), b = 1145.3(12), c = 896.3(9) pm; α = 109.93(7)°, β = 112.86(6)°, γ = 71.70(7)°; d_{ber.} = 1.303 g · cm⁻³; Raumgruppe P $\bar{1}$ (2); triklin; Z = 2. Ansonsten wurde wie bei **5** verfahren: 3401 Reflexintensitäten wurden gemessen. 3347 Reflexe hkl (F > 3σ(F)) verwendete man zur Strukturbestimmung. Die Phasenbeziehungen von 416 Strukturfaktoren führten zur Strukturermittlung (R_{aniso} = 0.053).

Tab. 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 5 (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{equiv} wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet. (U definiert als 1/3 der Spur des orthogonalierten U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U		x	y	z	U
C(1)	3488(3)	6716(3)	502(3)	63(2)*	C(1)	11332(3)	4510(4)	9345(3)	75(2)*
C(2)	3277(3)	6738(4)	1501(3)	67(2)*	C(2)	11591(3)	4473(4)	8372(3)	67(2)*
C(3)	4049(3)	7249(3)	2487(3)	65(2)*	C(3)	10852(3)	4939(3)	7342(3)	58(2)*
C(4)	4818(3)	6475(3)	3214(3)	55(2)*	C(4)	10112(3)	4129(3)	6637(3)	50(2)*
C(5)	5826(3)	6893(4)	3894(3)	62(2)*	C(5)	9118(3)	4512(4)	5858(3)	63(2)*
C(6)	6636(3)	6063(4)	4163(3)	65(2)*	C(6)	8318(3)	3681(4)	5608(3)	68(2)*
C(7)	7158(3)	5997(4)	3411(3)	61(2)*	C(7)	7749(3)	3684(4)	6310(3)	72(2)*
C(8)	6429(3)	6053(3)	2297(3)	45(2)*	C(8)	8429(2)	3814(4)	7439(3)	51(2)*
C(9)	5801(2)	5227(3)	1802(3)	40(2)*	C(9)	9024(2)	3008(3)	8044(3)	43(2)*
C(10)	4865(2)	5396(3)	1079(3)	40(2)*	C(10)	9935(2)	3210(3)	8803(2)	45(2)*
C(11)	4521(3)	6416(3)	797(3)	47(2)*	C(11)	10288(3)	4241(3)	9008(3)	51(2)*
C(12)	5214(3)	7192(3)	1066(3)	49(2)*	C(12)	9596(3)	5016(3)	8612(3)	57(2)*
C(13)	6150(3)	7027(3)	1798(3)	47(2)*	C(13)	8688(3)	4815(4)	7847(3)	56(2)*
C(14)	5897(3)	4085(3)	2049(3)	54(2)*	C(14)	8907(3)	1851(4)	7917(3)	57(2)*
O(14)	6588(2)	3593(2)	2631(2)	77(1)*	O(14)	8224(2)	1343(3)	7354(3)	82(2)*
O(15)	5036(2)	3613(2)	1485(2)	59(1)*	O(15)	9732(2)	1397(2)	8619(2)	71(2)*
C(16)	4334(3)	4377(3)	872(3)	52(2)*	C(16)	10443(3)	2180(4)	9169(3)	65(2)*

Tab. 2. Bindungslängen (pm) in 5 (Standardabweichungen)

C(1)-C(2)	155.2(7)	C(1)-C(11)	149.9(6)	C(1)-C(11)	150.2(6)	C(2)-C(3)	152.8(5)
C(2)-C(3)	153.2(5)	C(3)-C(4)	153.9(5)	C(3)-C(4)	154.3(5)	C(4)-C(5)	153.1(5)
C(4)-C(5)	152.6(5)	C(5)-C(6)	153.8(6)	C(5)-C(6)	154.6(6)	C(6)-C(7)	155.1(7)
C(6)-C(7)	155.6(7)	C(7)-C(8)	149.0(5)	C(7)-C(8)	148.8(4)	C(8)-C(9)	139.3(5)
C(8)-C(9)	139.3(5)	C(8)-C(13)	138.1(6)	C(8)-C(13)	139.4(5)	C(9)-C(10)	137.5(4)
C(9)-C(10)	137.9(4)	C(9)-C(14)	148.0(6)	C(9)-C(14)	148.1(6)	C(10)-C(11)	139.8(6)
C(10)-C(11)	139.0(5)	C(10)-C(16)	149.6(6)	C(10)-C(16)	148.9(5)	C(11)-C(12)	137.8(6)
C(11)-C(12)	137.6(5)	C(12)-C(13)	137.5(5)	C(12)-C(13)	138.3(5)	C(14)-O(14)	119.8(5)
C(14)-O(14)	120.4(4)	C(14)-O(15)	135.9(5)	C(14)-O(15)	135.7(4)	O(15)-C(16)	143.5(5)
O(15)-C(16)	143.3(4)			C(1)-C(2)	156.0(7)		

Tab. 3. Bindungswinkel ($^\circ$) in 5 (Standardabweichungen)

C(2)-C(1)-C(11)	110.0(3)	C(8)-C(9)-C(10)	121.6(4)	C(11)-C(12)-C(13)	122.2(3) ^a
C(2)-C(3)-C(4)	114.3(3)	C(10)-C(9)-C(14)	108.0(3)	C(9)-C(14)-O(14)	129.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	114.2(4)	C(9)-C(10)-C(16)	108.3(3)	O(14)-C(14)-O(15)	121.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	109.2(3)	C(1)-C(11)-C(10)	123.0(4)	C(10)-C(16)-O(15)	105.0(3)
C(7)-C(8)-C(13)	120.2(3)	C(10)-C(11)-C(12)	114.8(3)	C(1)-C(2)-C(3)	116.7(4)
C(8)-C(9)-C(10)	122.3(3)	C(8)-C(13)-C(12)	120.9(4)	C(3)-C(4)-C(5)	119.2(3)
C(10)-C(9)-C(14)	107.1(3)	C(9)-C(14)-O(15)	107.7(3)	C(5)-C(6)-C(7)	116.9(4)
C(9)-C(10)-C(16)	108.8(3)	C(14)-O(15)-C(16)	111.1(3)	C(7)-C(8)-C(9)	123.4(4)
C(1)-C(11)-C(10)	122.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	116.3(4)	C(9)-C(8)-C(13)	115.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	115.5(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(3)	C(8)-C(9)-C(14)	129.7(3)
C(8)-C(13)-C(12)	120.6(4)	C(5)-C(6)-C(7)	116.9(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.8(3)
C(9)-C(14)-O(15)	108.6(3)	C(7)-C(8)-C(9)	122.9(4)	C(11)-C(10)-C(16)	130.2(3)
C(14)-O(15)-C(16)	110.5(3)	C(9)-C(8)-C(13)	114.4(3)	C(1)-C(11)-C(12)	120.0(4)
C(2)-C(1)-C(11)	109.8(3)	C(8)-C(9)-C(14)	129.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	122.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	113.7(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(3)	C(9)-C(14)-O(14)	129.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	113.7(3)	C(11)-C(10)-C(16)	129.9(3)	O(14)-C(14)-O(15)	122.4(4)
C(6)-C(7)-C(8)	109.8(3)	C(1)-C(11)-C(12)	119.5(4)	C(10)-C(16)-O(15)	104.6(3)
C(7)-C(8)-C(13)	119.4(4)				

Tab. 4. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 11 (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{equiv} wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet. (U definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U		x	y	z	U
C(1)	3330(2)	-418(2)	8021(3)	42(1)*	C(14)	1826(2)	1881(2)	8298(2)	29(1)*
C(2)	2618(2)	-1048(2)	6136(3)	43(1)*	C(15)	3191(2)	972(2)	8267(2)	34(1)*
C(3)	2923(2)	-630(2)	4857(3)	40(1)*	C(16)	4276(2)	1355(2)	8066(3)	38(1)*
C(4)	1755(2)	512(2)	4302(2)	36(1)*	C(17)	3932(2)	2416(2)	7437(3)	37(1)*
C(5)	2207(2)	1361(2)	3644(3)	41(1)*	C(18)	-2457(2)	4429(2)	7776(3)	35(1)*
C(6)	1303(2)	2744(2)	3903(3)	43(1)*	O(19)	-3573(2)	4052(2)	7386(3)	59(1)*
C(7)	1983(2)	3689(2)	5544(3)	39(1)*	O(20)	-2444(2)	5610(1)	7874(2)	46(1)*
C(8)	2501(2)	3102(2)	6993(2)	32(1)*	C(21)	-3876(3)	6461(2)	7488(4)	57(1)*
C(9)	1475(2)	2949(2)	7640(2)	29(1)*	C(22)	-1483(2)	2454(2)	9717(2)	34(1)*
C(10)	68(2)	3784(2)	7535(2)	32(1)*	O(23)	-1670(2)	1463(2)	9689(2)	56(1)*
C(11)	-927(2)	3618(2)	8121(2)	31(1)*	O(24)	-2033(2)	3581(1)	10592(2)	44(1)*
C(12)	-541(2)	2596(2)	8862(2)	31(1)*	C(25)	-3094(3)	3592(2)	11320(3)	52(1)*
C(13)	780(2)	1733(2)	8893(2)	31(1)*					

Tab. 5. Bindungslängen (pm) in 11 (Standardabweichungen)

C(1)-C(2)	156.1(3)	C(11)-C(18)	149.2(2)	C(1)-C(15)	150.0(3)	C(12)-C(13)	137.4(2)
C(2)-C(3)	154.0(4)	C(12)-C(22)	149.6(4)	C(3)-C(4)	153.4(3)	C(13)-C(14)	141.7(4)
C(4)-C(5)	153.9(4)	C(14)-C(15)	143.4(2)	C(5)-C(6)	154.6(3)	C(15)-C(16)	137.8(4)
C(6)-C(7)	154.8(3)	C(16)-C(17)	140.2(4)	C(7)-C(8)	150.4(3)	C(18)-O(19)	120.2(3)
C(8)-C(9)	143.4(4)	C(18)-O(20)	132.9(3)	C(8)-C(17)	137.2(2)	O(20)-C(21)	144.2(3)
C(9)-C(10)	141.8(2)	C(22)-O(23)	119.7(3)	C(9)-C(14)	142.5(3)	C(22)-O(24)	133.5(2)
C(10)-C(11)	137.5(4)	O(24)-C(25)	143.9(4)	C(11)-C(12)	141.7(3)		

Tab. 6. Bindungswinkel ($^\circ$) in 11 (Standardabweichungen)

C(2)-C(1)-C(15)	110.1(2)	C(14)-C(15)-C(16)	117.2(2)	C(9)-C(10)-C(11)	121.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	113.0(2)	C(8)-C(17)-C(16)	121.0(2)	C(10)-C(11)-C(18)	118.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	113.3(2)	C(11)-C(18)-O(20)	111.7(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)	109.7(2)	C(18)-O(20)-C(21)	116.2(2)	C(13)-C(12)-C(22)	117.7(2)
C(7)-C(8)-C(17)	118.8(2)	C(12)-C(22)-O(24)	110.8(2)	C(9)-C(14)-C(13)	118.4(2)
C(8)-C(9)-C(10)	121.7(2)	C(22)-O(24)-C(25)	116.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	122.7(2)
C(10)-C(9)-C(14)	118.7(2)	C(1)-C(2)-C(3)	116.6(2)	C(1)-C(15)-C(16)	118.7(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.3(2)	C(15)-C(16)-C(17)	121.2(2)
C(12)-C(11)-C(18)	121.4(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116.0(2)	C(11)-C(18)-O(19)	124.4(2)
C(11)-C(12)-C(22)	122.3(2)	C(7)-C(8)-C(9)	121.9(2)	O(19)-C(18)-O(20)	123.8(2)
C(12)-C(13)-C(14)	121.6(2)	C(9)-C(8)-C(17)	117.3(2)	C(12)-C(22)-O(23)	125.0(2)
C(9)-C(14)-C(15)	118.8(2)	C(8)-C(9)-C(14)	119.4(2)	O(23)-C(22)-O(24)	124.2(2)
C(1)-C(15)-C(14)	122.3(2)				

Folgende Ebenen werden definiert: C(9), C(14), C(16), C(17) = Ebene 1; C(9), C(11), C(12), C(14) = Ebene 2; C(8), C(9), C(17) = Ebene 3; C(14), C(15), C(16) = Ebene 4; C(9), C(10), C(11) = Ebene 5; C(12), C(13), C(14) = Ebene 6. Ihre Interplanarwinkel betragen: $1/2 = 173.4^\circ$, $1/3 = 164.8^\circ$, $1/4 = 164.1^\circ$, $2/4 = 178.6^\circ$, $2/6 = 177.7^\circ$. Der Erhebungswinkel⁴⁸⁾ der Geraden aus den C-Atomen 7 und 8 aus der Ebene 3 beträgt $\beta_1 = 13.8^\circ$, der Erhebungswinkel⁴⁸⁾ der Geraden aus den C-Atomen 1 und 15 aus der Ebene 4 $\beta_2 = 13.0^\circ$.

CAS-Registry-Nummern

1a: 102652-08-4 / 1a (OC—O—CH₂ statt 2 COOCH₃): 102652-22-2 / 1b: 102652-09-5 / 1c: 102652-10-8 / 1d: 102652-27-7 / 2a: 102652-14-2 / 2a (OC—O—CO statt 2 COOCH₃): 102652-30-2 / 2b: 102652-17-5 / 2c: 102652-15-3 / 2d: 102652-31-3 / 3: 102652-13-1 / 4: 102652-16-4 / 5: 102652-18-6 / 5 (=C(CH₃)—O—CH= statt OC—O—CH₂): 102652-19-7 / 6: 102682-69-9 / 7: 102652-20-0 / 8: 102652-21-1 / 9: 102652-23-3 / 10: 102652-24-4 / 11: 102652-25-5 / 12: 102652-26-6 / 15: 102652-28-8 / 16: 102652-29-9 / A: 102652-07-3 / HCOOEt: 109-94-4 / N₂=CHCOOEt: 623-73-4 / BuSH: 109-79-5 / H₃COCC≡CCOOCH₃: 762-42-5 / [Rh(CO)₂Cl]₂: 14523-22-9 / Cyclooctanon: 502-49-8 / Cyclononanon: 3350-30-9 / 2-(Hydroxymethylen)cyclononanon: 1009-12-7 / 2-(Butylthiomethylen)cyclononanon: 102652-06-2 / 14-Oxatricyclo[9.2.1.0^{2,10}]tetradeca-2(10),12-dien-12,13-dicarbonsäure-dimethylester: 102652-11-9 / 12-Oxapentacyclo[7.5.0.0^{1,13}.0^{9,11}.0^{10,14}]tetradecan-10,14-dicarbonsäure-dimethylester: 102652-12-0

- ¹⁾ XV. Mitteil.: A. Sczostak, F. Sönnichsen, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26**, 5677 (1985).
- ²⁾ W. Tochtermann und M. Haase, *Chem. Ber.* **117**, 2293 (1984).
- ³⁾ J. Liebe, Ch. Wolff, C. Krieger, J. Weiss und W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118**, 4144 (1985), und dort zitierte frühere Literatur.
- ⁴⁾ J. L. Jessen, Ch. Wolff und W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **119**, 297 (1986).
- ⁵⁾ L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi und Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3716 (1985); Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi und Y. Odaira, *Chem. Lett.* **1985**, 1301; G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1095 (1986).
- ⁶⁾ K. L. Noble, H. Hopf und L. Ernst, *Chem. Ber.* **117**, 455 (1984).
- ⁷⁾ Neueste Übersicht: P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld (Hrsg.), *Cyclophanes*, Vol. I und II, Academic Press, New York 1983.
- ⁸⁾ M. G. Newton, T. J. Walter und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5652 (1973).
- ⁹⁾ ^{9a)} A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levine und M. Jones jr., *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1680 (1973). — ^{9b)} J. W. van Straten, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 88 (1973). — ^{9c)} P. G. Gassman, T. F. Bailey und R. C. Hoye, *J. Org. Chem.* **45**, 2923 (1980). — ^{9d)} L. W. Jenneskens, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **42**, 1571 (1986).
- ¹⁰⁾ 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).
- ¹¹⁾ Aus der Dissertation J. Hunger, Univ. Kiel 1986; dort weitere Einzelheiten.
- ¹²⁾ J. L. Jessen, G. Schröder und W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118**, 3287 (1985).
- ¹³⁾ H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16**, 18 (1968); W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971); H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach und J. Brokatzky-Geiger, *Chem. Ber.* **119**, 589 (1986).
- ¹⁴⁾ W. L. Mock und M. E. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5767 (1970); *J. Org. Chem.* **42**, 459, 466 (1977).
- ¹⁵⁾ P. Rösner, Ch. Wolff und W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **115**, 1162 (1982).
- ¹⁶⁾ Handelsprodukt der Fa. Aldrich-Chemie, GmbH, D-7924 Steinheim.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} Übersichten: J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **7**, 281 (1974); P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31**, 814 (1983). — ^{17b)} J. E. McMurry und M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **40**, 2555 (1975); J. E. McMurry und T. Hoz, ebenda **40**, 3797 (1975). Dort ist u. a. die Überführung von Epoxiden und Bromhydrinen in Alkene beschrieben.
- ¹⁸⁾ K. L. Noble, H. Hopf, M. Jones jr., und S. L. Kammula, *Angew. Chem.* **90**, 629 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 602 (1978).
- ¹⁹⁾ L.-F. Tietze und Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 1. Aufl., S. 85, Thieme, Stuttgart 1981, und dort zitierte Literatur.
- ²⁰⁾ J. C. Dignam und J. B. Miller, *J. Org. Chem.* **32**, 490 (1967); T. Hiyama, S. Hirano und H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5287 (1974); J. F. Haley jr. und P. M. Keehn, *Chem. Lett.* **1976**, 999; K. B. Wiberg und M. J. O'Donnell, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6660 (1979).
- ²¹⁾ H. H. Wasserman und P. M. Keehn, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3227; M. Corson, B. M. Foxman und P. M. Keehn, *Tetrahedron* **34**, 1641 (1978); C. B. Shana, S. M. Rosenfeld und

- P. M. Keehn, ebenda **33**, 1081 (1977); J. F. Haley jr. und P. M. Keehn, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4017; S. M. Rosenfeld und P. M. Keehn, ebenda **1973**, 4021; J. F. Haley jr., S. M. Rosenfeld und P. M. Keehn, *J. Org. Chem.* **42**, 1379 (1977); S. Mizogami, N. Osaka, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 799; T. Otsubo, S. Mizogami, N. Osaka, Y. Sakata und S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1858 (1977); M. W. Haenel, B. Lintner, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, C. Krüger, S. Hirsch, H. Irngartinger und D. Schweitzer, *Chem. Ber.* **118**, 4884 (1985); B. Lintner, D. Schweitzer, R. Benn, A. Rufinska und M. W. Haenel, ebenda **118**, 4907 (1985).
- ²²⁾ Beispiele für weitere gespannte Naphthalinophane: W. E. Parham und K. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5668 (1967); W. E. Parham, D. R. Johnson, C. T. Hughes, M. K. Meilahn und J. K. Rinehart, *J. Org. Chem.* **35**, 1048 (1970); W. E. Parham, R. W. Davenport und J. K. Rinehart, ebenda **35**, 2662 (1970); P. Grice und C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2563; P. Grice und C. B. Reese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 424; M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4007; J. B. Bremner, L. M. Engelhardt, A. H. White und K. N. Winzenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3910 (1985); K.-H. Duchêne und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97**, 866 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 885 (1985).
- ²³⁾ W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **26**, 135 (1980).
- ²⁴⁾ E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967).
- ²⁵⁾ Neuere Übersicht: G. S. Shirwaiker und M. V. Bhatt, *Adv. Heterocycl. Chem.* **37**, 67 (1984).
- ²⁶⁾ Dissertation I. Mauritz-Boeck, Univ. Kiel 1985.
- ²⁷⁾ Zur Desoxygenierung von Oxanorbornadienen s. C. W. Chan und H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4790 (1985), und dort zitierte Literatur.
- ²⁸⁾ Beispiele für andere ungewöhnliche Tautomere bei Phenanen und sterisch gehinderten Arenen: V. Prelog und K. Wiesner, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1465 (1947); V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold und O. Häfliger, ebenda **31**, 1325 (1948); A. S. Kende und P. Hebeisen, *Tetrahedron Lett.* **26**, 3769 (1985).
- ²⁹⁾ G. Wittig und L. Pohmer, *Chem. Ber.* **89**, 1334 (1956); W. Tochtermann, K. Reiff, U. Schumacher und G. Stubenrauch, ebenda **107**, 3353 (1974), und dort zitierte Literatur.
- ³⁰⁾ H. C. Volger, H. Hogeveen und C. F. Roobeck, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 1223 (1973); R. W. Ashworth und G. A. Berchtold, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 343.
- ³¹⁾ Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 719, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³²⁾ Bezifferung nach der Cyclophan-Nomenklatur: F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5847 (1970).
- ³³⁾ N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5100 (1974); H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel und M. Jones jr., *Chem. Ber.* **111**, 1958 (1978).
- ³⁴⁾ L. Carballeira, J. Casado, E. Gonzáles und M. A. Rios, *J. Chem. Phys.* **77**, 5655 (1982).
- ³⁵⁾ W. Tochtermann, U. Vagt und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **118**, 1996 (1985).
- ³⁶⁾ H. Hopf, M. Haase, J. Hunger, W. Tochtermann und M. Zander, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 145 (1986).
- ³⁷⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 80ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- ³⁸⁾ Dieser Prozeß konnte beim [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester eingehend analysiert werden: H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe und Ch. Wolff; *Helv. Chim. Acta* **68**, 801 (1985).
- ³⁹⁾ Handelsprodukt der Fa. Fluka GmbH, D-7910 Neu-Ulm.
- ⁴⁰⁾ H. Meerwein, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 1080 (1973).
- ⁴¹⁾ N. E. Searle, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 424 (1963).
- ⁴²⁾ C. Ainsworth, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 536 (1963); V. Prelog, L. Ruzicka und O. Metzler, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1883 (1947).
- ⁴³⁾ R. E. Ireland und J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **27**, 1615 (1962).
- ⁴⁴⁾ Mit * und ** bezeichnete Zuordnungen sind vertauschbar.
- ⁴⁵⁾ Wasserstoffreduzierte Form der Fa. Ventron GmbH, D-7500 Karlsruhe.
- ⁴⁶⁾ H. J. Reich, S. K. Shah, P. M. Gold und R. E. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3112 (1981).
- ⁴⁷⁾ Handelsprodukt der Fa. Janssen Chimica, D-4054 Nettetal.
- ⁴⁸⁾ Zur Definition siehe H. Quast, P. Schäfer, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **113**, 1921 (1980).