

Synthese makrocyclischer $[2^n]$ Paracyclophane und Kristallstruktur von $[2.2.2.2.2]$ Paracyclophan $[p-C_6H_4CH_2CH_2]_5$

Hubert Schmidbaur*, Rudolf Hager, Brigitte Huber und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 19. Januar 1988

Das Syntheseverfahren für $[2^n]$ Paracyclophane aus α, α' -Dibrom-*p*-xylol und Natrium/Tetraphenylethen in Tetrahydrofuran wurde verbessert und die chromatographische Auftrennung des mit fast 50% Ausbeute entstehenden Cyclophangemischs in die Komponenten optimiert. Die Kristallstruktur des Homologen mit $n = 5$ wurde bestimmt. Die Substanz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die beiden Formen haben unterschiedliche Konformation, was eine beträchtliche Flexibilität des Makrocyclus andeutet.

Synthesis of Macroyclic $[2^n]$ Paracyclophanes and Crystal Structure of $[2.2.2.2.2]$ Paracyclophan $[p-C_6H_4CH_2CH_2]_5$

The synthesis of $[2^n]$ paracyclophanes from α, α' -dibromo-*p*-xylene and sodium/tetraphenylethene in tetrahydrofuran has been improved, and the separation of the components of the resulting cyclophane mixture (50% yield) by chromatography has been optimized. The crystal structure of the $n = 5$ homologue has been determined. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with two crystallographically independent molecules in the unit cell. The two forms have different conformations, which indicates a high flexibility of the macrocycle.

Seit der ersten Synthese des $[2.2]$ Paracyclophans durch Brown und Farthing im Jahre 1949¹⁾ hat dieser ungewöhnliche Verbindungstyp große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Aus der teilweisen Durchdringung eng benachbarter Elektronen- π -Systeme ergeben sich für die einfachen Cyclophane eine ganze Reihe besonderer chemischer Eigenschaften. Aber auch bei den größeren Ringsystemen werden noch starke intramolekulare elektronische und sterische Wechselwirkungen beobachtet, die für die chemischen Verhaltensweisen erhebliche Konsequenzen haben.

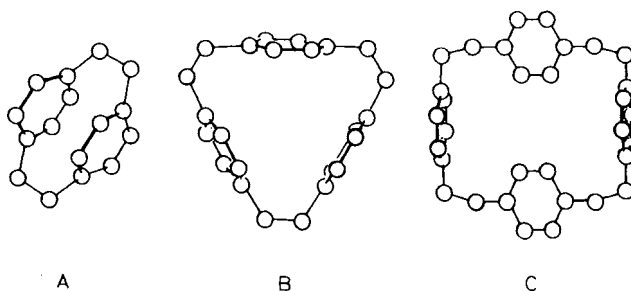
Darüber hinaus können in die vorhandenen Hohlräume Fremdmoleküle und -ionen eingelagert werden, woraus sich ähnlich wie bei Kronenethern und Kryptanden eine Fülle von Kombinationsmöglichkeiten ergibt. Die Cyclophane können dabei mit mehreren π -Systemen als π -Chelatliganden fungieren. Bei dem relativ leicht zugänglichen $[2.2]$ Paracyclophan gelang schon vor einigen Jahren die zentrische Einlagerung von Chrom(0) in den Interarenbereich²⁾. In den durch drei Benzolringe streng festgelegten Hohlraum des $[2.2.2]$ Paracyclophans ließen sich dagegen zunächst keine Metalle vollständig einführen. Silber(I)-Ionen werden durch dreifache η^2 -Koordination eher am Rande fixiert³⁾. Alle Studien über Komplexe des $[2.2]$ - und $[3.3]$ Paracyclophans mit d^{10} - und $d^{10}s^2$ -Metallen haben ausnahmslos Komplexe ergeben, in denen die Metalle von außen an die Aren-Ringe koordiniert sind⁵⁻⁸⁾. In Anbetracht des bei Strukturanalysen festgestellten, sehr geringen Interaren-Abstands kann dieses Ergebnis im Nachhinein nicht überraschen. Erst Versuche mit Gallium(I)-Ionen an $[2.2.2]$ Paracyclophan führten zum Erfolg und erbrachten eine echte zentrische Fixierung mit der gesuchten η^{18} -Koordination⁴⁾.

Der Koordinationsmodus von Cyclophanen wird offensichtlich sowohl von der Elektronenkonfiguration des Me-

talls, als auch von der Größe des vorhanden Ligandengerüsts bestimmt. Erstere ist meistens bekannt oder vorhersagbar, und letztere kann durch Strukturanalysen experimentell erfaßt werden. Um auch Anhaltspunkte über die Eigenschaften von Cyclophan-Komplexen der größeren Metall-Ionen (Lanthanoide, Blei, Bismut etc.) zu erhalten, haben wir in Fortsetzung unserer Untersuchungen⁴⁻⁸⁾ nun zunächst die existierenden Syntheseverfahren für makrocyclische Paracyclophane überprüft und dann eine Strukturbestimmung des $[2.2.2.2.2]$ Paracyclophans durchgeführt, worüber hier berichtet wird.

Strukturanalysen von $[2.2.2]$ - und $[2.2.2.2]$ Paracyclophan liegen bereits vor^{3,9)}. Ersteres hat die schon erwähnte recht starre Anordnung im Sinne eines ringförmigen Zaunes, während letzteres in einer Konformation vorliegt, die für eine η^{24} -Koordination eines Metalls wegen der fast orthogonalen Stellung benachbarter Benzolringe nicht unmittelbar geeignet ist. Über Komplexe dieses makrocyclischen Cyclophans ist bisher noch nicht berichtet worden. Es steht zu vermuten, daß eine Metallkoordination nicht gleichzeitig zentrisch an allen vier Arenen erfolgen kann.

Vielmehr ist mit einer nur teilweisen Inanspruchnahme der Donorkapazität und mit fluktuierendem Verhalten zu rechnen (A - C).



Verbesserte Synthese und Isolierung der makrocyclischen [2ⁿ]Paracyclophane

Die oligomeren Cyclophane der Bruttoformel $[p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2]_n$ entstehen nach einem literaturbekanntem Verfahren durch Wurtz-Synthese aus α,α' -Dibrom-*p*-xylyl [1,4-Bis-(brommethyl)benzol] mit Tetraphenylethen/Natrium in Tetrahydrofuran¹⁰. Die cyclischen Oligomeren mit großem n werden dabei nur in untergeordnetem Maße gebildet, so daß sich ihre Abtrennung und Isolierung schwierig gestaltet. Der zeitliche Verlauf der Zugabe des Dibromxylyls ist für die Ausbeute und Produktverteilung sehr entscheidend. Insbesondere muß dafür gesorgt werden, daß in der Reaktionsmischung immer ein Überangebot an aktivem Reduktionsmittel vorliegt, was an der Violettfärbung des Mediums erkenntlich ist. Gegebenenfalls muß zusätzlich Natriumstaub zugegeben werden. Der Einsatz eines Ultraschallbads ist ebenfalls von großem Vorteil. Im Experimentaltteil wird eine Versuchsbeschreibung gegeben, die es erlaubt, die Rohausbeute an löslichen Cyclophanen auf fast 50% zu steigern.

Die Auftrennung dieses Cyclophangemisches wird in der Literatur nur unzureichend als „fraktionierte Kristallisation gekoppelt mit Säulenchromatographie“ beschrieben¹⁰. Es wurde nun gefunden, daß eine vollständige Trennung auch allein durch Säulenchromatographie gelingt, wodurch die bei fraktionierter Kristallisation kaum zu verhindernde Ausbeuteverminderung vermieden wird. Gradientenelution mit *n*-Hexan/Chloroform von 6:1 bis 1:1 an Kieselgel erlaubt eine rasche und erschöpfende Trennung der Komponenten. Jede Fraktion kann durch einen Fluoreszenzindikator sicher erkannt werden.

Die auf diese Weise rein erhaltenen Oligomeren mit $n = 3, 4$ und 5 sind gut kristallisierbar. Die Ausbeuten liegen für $n = 3$ bei 16%, für $n = 4$ bei 10% und für $n = 5$ bei 4%, was gegenüber den Literaturwerten eine Steigerung um 40, 55 bzw. sogar 95% bedeutet. Die Identifizierung gelingt leicht über Elementaranalysen, Schmelzpunkte und NMR-Spektren (vgl. Exp. Teil).

Die [2ⁿ]Cyclophane sind damit auch bei kleinen Syntheseansätzen von z. B. 20 g Dibrom-*p*-xylyl in Gramm-Mengen verfügbar, was auch das Studium der komplexbildenden Eigenschaften sehr erleichtert wird. Das Trimere [2.2.2]Paracyclophan ist mittlerweile auch im Handel erhältlich¹¹. Vom Pentameren ($n = 5$) konnten aus Hexan/Benzol (1:1) Einkristalle erhalten werden, wodurch eine Strukturbestimmung möglich wurde. Das Ergebnis vervollständigt die bisher vorliegenden Angaben über Molekülstrukturen in dieser Reihe für $n = 2^{12}, 3^3$ und 4^3 .

Kristall- und Molekülstruktur von [2.2.2.2.2]Paracyclophan

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 1 dargestellt. Es handelt sich um zwei deutlich verschiedene Konformationen, was eine große Flexibilität des Makrocyclus andeutet. Keine der beiden Konfigurationen

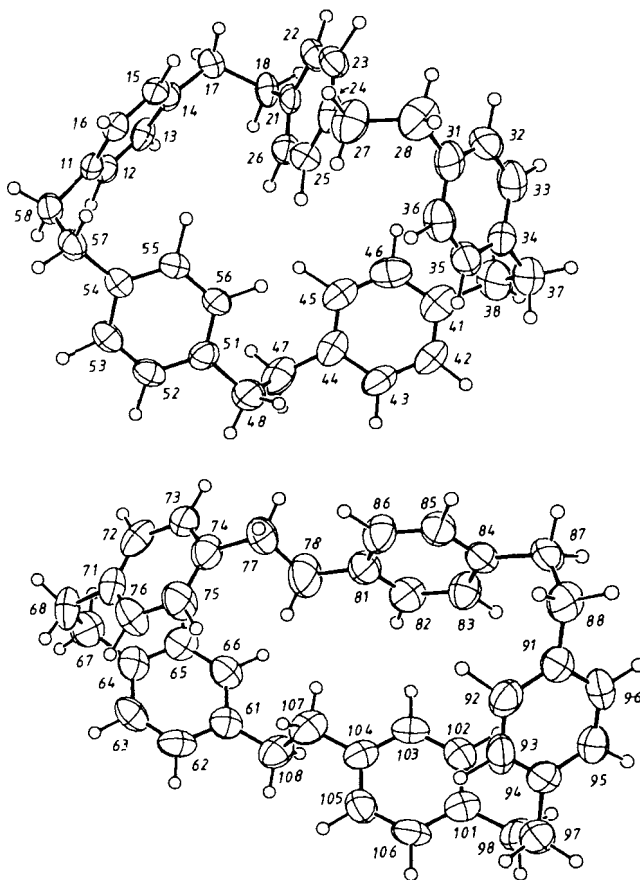


Abb. 1. Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von [2.2.2.2.2]Paracyclophan im Kristall und Atomnumerierung (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radien). Die Bindungsabstände und -winkel weichen nicht nennenswert von Standardwerten ab

nen ist unmittelbar geeignet für eine zentrische Metallkoordination an mehr als zwei π -Systeme, aber es ist leicht vorstellbar, daß durch Veränderungen der Faltung auch eine Mehrfachkoordination möglich wird. Bei einer „all-face“-Anordnung, bei der die Normalen auf die Zentren aller fünf Benzolringe auf die Mitte des Makrocyclus gerichtet sind, entsteht allerdings ein sehr großer Hohlraum, der weit über den Raumbedarf selbst der größten Metallatome hinausgeht. Die Komplexierung wird deshalb nur über maximal drei oder vier Benzolringe erfolgen können.

Die sowohl in [2.2]- als auch in [2.2.2]Paracyclophan bereits vorgegebene „all-face“-Anordnung^{3,12} ist vermutlich eine besonders günstige Konstellation, die bei den höheren Oligomeren nicht mehr leicht eingestellt werden kann bzw. wegen der Überdimensionierung gar nicht mehr eingestellt zu werden braucht, um eine effiziente Komplexierung eines einzigen Metallatoms sicherzustellen. Das Pentamere sollte deshalb eher als Ligand für zweikernige Metalleinheiten erprobt werden oder als Rahmen für Systeme, in denen eine Metallfluktuation erwünscht ist.

Experimenteller Teil

Darstellung von Gemischen der [2ⁿ]Paracyclophane: Zu einer Lösung von 1.0 g Tetraphenylethen (2.8 mmol) in 1.5 l trockenem

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter der Nicht-H-Atome von [2.2.2.2.2]Paracyclophan.
 $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

ATOM	x/a	y/b	z/c	U(eq)	ATOM	x/a	y/b	z/c	U(eq)
C11	0.1726(2)	0.0597(5)	0.2292(1)	0.043	C61	-0.0047(3)	0.3998(6)	0.3783(1)	0.065
C12	0.1738(2)	0.1756(5)	0.2513(1)	0.044	C62	-0.0678(3)	0.3577(5)	0.3874(1)	0.069
C13	0.2113(2)	0.1833(5)	0.2935(1)	0.048	C63	-0.1274(3)	0.4393(6)	0.3815(1)	0.070
C14	0.2500(2)	0.0758(5)	0.3131(1)	0.045	C64	-0.1259(2)	0.5648(6)	0.3671(1)	0.062
C15	0.2470(2)	-0.0426(5)	0.2913(1)	0.044	C65	-0.0645(3)	0.6066(6)	0.3569(1)	0.069
C16	0.2076(2)	-0.0493(5)	0.2494(1)	0.043	C66	-0.0047(3)	0.5263(6)	0.3624(2)	0.071
C17	0.2945(2)	0.0906(5)	0.3576(1)	0.054	C67	-0.1856(3)	0.6598(6)	0.3651(2)	0.079
C18	0.3705(2)	0.1423(5)	0.3583(1)	0.051	C68	-0.1903(3)	0.7123(7)	0.4085(2)	0.073
C21	0.4136(2)	0.0497(5)	0.3373(1)	0.045	C71	-0.1187(3)	0.7519(6)	0.4353(1)	0.065
C22	0.4450(2)	-0.0617(5)	0.3589(1)	0.054	C72	-0.0850(3)	0.8646(6)	0.4280(1)	0.067
C23	0.4799(2)	-0.1493(5)	0.3389(1)	0.056	C73	-0.0154(3)	0.8926(6)	0.4497(2)	0.065
C24	0.4858(2)	-0.1327(5)	0.2975(1)	0.049	C74	0.0211(3)	0.8091(6)	0.4794(1)	0.067
C25	0.4558(2)	-0.0201(6)	0.2772(1)	0.059	C75	-0.0134(3)	0.6975(6)	0.4879(2)	0.075
C26	0.4198(2)	0.0700(5)	0.2966(1)	0.052	C76	-0.0828(3)	0.6704(6)	0.4660(2)	0.072
C27	0.5212(3)	-0.2335(6)	0.2753(2)	0.074	C77	0.0987(3)	0.8329(6)	0.5026(2)	0.078
C28	0.6023(3)	-0.2418(6)	0.2921(2)	0.075	C78	0.1461(3)	0.7333(7)	0.4962(2)	0.091
C31	0.6395(2)	-0.1129(6)	0.2909(1)	0.062	C81	0.2245(3)	0.7385(5)	0.5166(1)	0.065
C32	0.6778(3)	-0.0528(6)	0.3265(1)	0.071	C82	0.2706(3)	0.6710(6)	0.4979(1)	0.067
C33	0.7116(2)	0.0657(6)	0.3248(1)	0.070	C83	0.3438(3)	0.6687(6)	0.5151(1)	0.068
C34	0.7066(2)	0.1306(6)	0.2875(1)	0.062	C84	0.3722(2)	0.7363(5)	0.5519(1)	0.054
C35	0.6682(2)	0.0723(6)	0.2516(1)	0.063	C85	0.3264(3)	0.8041(6)	0.5710(1)	0.064
C36	0.6352(3)	-0.0484(6)	0.2533(1)	0.065	C86	0.2534(3)	0.8055(6)	0.5538(2)	0.070
C37	0.7415(3)	0.2599(7)	0.2864(2)	0.081	C87	0.4516(3)	0.7273(5)	0.5711(2)	0.065
C38	0.6963(3)	0.3737(7)	0.2955(2)	0.082	C88	0.4712(3)	0.6164(6)	0.6029(1)	0.067
C41	0.6274(3)	0.3942(5)	0.2639(2)	0.066	C91	0.4559(2)	0.4831(5)	0.5848(1)	0.055
C42	0.6263(3)	0.4441(6)	0.2251(2)	0.067	C92	0.3937(3)	0.4180(6)	0.5874(1)	0.067
C43	0.5630(3)	0.4702(6)	0.1957(2)	0.068	C93	0.3810(2)	0.2944(6)	0.5700(2)	0.064
C44	0.4969(2)	0.4431(5)	0.2056(2)	0.056	C94	0.4274(3)	0.2319(5)	0.5498(1)	0.053
C45	0.4979(3)	0.3879(6)	0.2441(2)	0.068	C95	0.4884(2)	0.2967(6)	0.5471(1)	0.064
C46	0.5613(3)	0.3634(6)	0.2723(1)	0.073	C96	0.5024(2)	0.4215(6)	0.5641(1)	0.062
C47	0.4301(3)	0.4790(5)	0.1740(2)	0.071	C97	0.4128(3)	0.0950(6)	0.5322(2)	0.073
C48	0.4046(3)	0.3857(7)	0.1366(2)	0.077	C98	0.3847(3)	0.0919(6)	0.4840(2)	0.074
C51	0.3468(2)	0.2860(5)	0.1414(1)	0.055	C101	0.3151(3)	0.1646(5)	0.4686(1)	0.059
C52	0.2813(2)	0.2871(5)	0.1131(1)	0.053	C102	0.3135(3)	0.2863(6)	0.4505(1)	0.062
C53	0.2281(2)	0.2002(5)	0.1178(1)	0.051	C103	0.2501(3)	0.3519(5)	0.4364(1)	0.061
C54	0.2385(2)	0.1090(5)	0.1500(1)	0.044	C104	0.1858(3)	0.3011(5)	0.4397(1)	0.058
C55	0.3051(2)	0.1077(5)	0.1783(1)	0.048	C105	0.1861(3)	0.1799(6)	0.4578(2)	0.071
C56	0.3583(2)	0.1946(5)	0.1743(1)	0.052	C106	0.2498(3)	0.1121(5)	0.4715(2)	0.066
C57	0.1820(2)	0.0110(5)	0.1531(1)	0.053	C107	0.1170(3)	0.3751(6)	0.4253(1)	0.074
C58	0.1339(2)	0.0504(5)	0.1829(1)	0.056	C108	0.0625(3)	0.3195(6)	0.3886(2)	0.073

Tetrahydrofuran werden 5.9 g (0.217 mol) Natriumstaub gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff bei intensivem Rühren unter Rückfluß gekocht. Sobald eine intensive Violettfärbung vorhanden ist, wird mit dem Zutropfen einer Lösung von 20.0 g α,α' -Dibrom-*p*-xylo [1,4-Bis(brommethyl)benzol] (0.076 mol) in 250 ml THF begonnen, wobei die violette Farbe nie ganz verschwinden darf. Während anfangs relativ rasch zugetropft werden kann, hellt sich nach einiger Zeit die Farbe der Reaktionsmischung immer mehr

auf, da durch das Zusammenballen des oberflächenreichen Natriumstaubes die Nachbildung des violett gefärbten Dinatriumaddukts an Tetraphenylethen zunehmend erniedrigt wird. Dadurch verlangsamt sich auch die Reduktion des Dibromxylois, was zu einer Verringerung der Cyclophanausbeute führt. Es erweist sich daher als zweckmäßig, die Umsetzung im Ultraschallbad vorzunehmen und gegen Ende der Reaktion portionsweise weitere 3.0 g Natriumstaub (0.130 mol) hinzuzufügen. Nach vollständiger Zu-

gabe der DibromxyloL-Lösung (ca. 4 d) wird die Reaktionsmischung über Faltenfilter filtriert und das klare Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Aus dem verbleibenden öligen Rückstand werden die cyclischen und niederen linearen Oligomeren durch Kochen mit 200 ml Pentan herausgelöst. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert, das farblose Filtrat wird auf ein Viertel seines Volumens eingeeengt und auf -25°C abgekühlt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vorwiegend aus [2ⁿ]Paracyclophanen besteht. Das Rohprodukt wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.8 g (48%, bezogen auf DibromxyloL).

Auftrennung des Cyclophangemischs: Ein Quarzrohr von 1 m Länge und 3.5 cm Innendurchmesser wird etwa zur Hälfte mit Fluoreszenzindikator-Kieselgel 60 f_{254} (Korngröße 0.063–0.200 mm) gefüllt. Als mobile Phase wird *n*-Hexan verwendet. Auf die so beschickte und möglichst dicht gepackte Säule werden vorsichtig 7–8 ml einer gesättigten Lösung (ca. 5% w/w) des Cyclophangemischs in *n*-Hexan/Chloroform (6:1 v/v) aufgebracht. Bei einem Elutionsmittelstrom von 2 ml/min erreicht die erste Fraktion etwa nach 8 h das Säulende. Ab diesem Zeitpunkt wird zur Steigerung der Elutionsgeschwindigkeit die Polarität des Elutionsmittels durch ständige Zugabe von Chloroform bis zu einem Volumenverhältnis *n*-Hexan/Chloroform von 1:1 kontinuierlich erhöht. Die einzelnen Fraktionen werden im Rotationsverdampfer eingeeengt und aus *n*-Hexan/Benzol (1:1) kristallisiert. Ausbeuten [2.2.2]Paracyclophan 1.26 g (16.0%), Schmp. 167°C ; [2.2.2.2]Paracyclophan 0.76 g (9.6%), Schmp. 185°C ; [2.2.2.2.2]Paracyclophan 0.31 g (3.9%), Schmp. 172°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.93/6.67, 2.84/6.69$ bzw. $2.76/6.77$ für die drei vorgenannten Cyclophane ($\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_4$). — [2.2.2.2.2]Paracyclophan: IR (KBr, $400-1000\text{ cm}^{-1}$): 539, 592, 698, 748, 807, 820, 906, 922. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 520 (41), 311 (11), 208 (18), 207 (38), 105 (26), 104 (100).

Tab. 2. Torsionswinkel ($^{\circ}$) um die CH_2-CH_2 -Einfachbindungen in [2.2.2.2.2]Paracyclophan

Molekül 1		Molekül 2	
C14-C17-C18-C21	-62.7	C64-C67-C68-C71	45.4
C24-C27-C28-C31	-55.5	C74-C77-C78-C81	180.0
C34-C37-C38-C41	-64.1	C84-C87-C88-C91	64.4
C44-C47-C48-C51	96.5	C94-C97-C98-C101	-60.2
C54-C57-C58-C11	-65.5	C104-C107-C108-C61	177.9

Röntgenstrukturanalyse von [2.2.2.2.2]Paracyclophan: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, $T = 23^{\circ}\text{C}$. Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{40}\text{H}_{40}$, $M_r = 520.76$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 19.200(2)$, $b = 10.228(1)$, $c = 32.536(3)\text{ \AA}$, $\beta = 103.13(1)^{\circ}$, $V = 6222.3\text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber}} = 1.112\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.6\text{ cm}^{-1}$, $Z = 8$,

$F(000) = 2240$. Von einem unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Einkristall (ca. $0.15 \cdot 0.08 \cdot 0.06\text{ mm}$, aus Hexan/Benzol) wurden die integrierten Intensitäten von 11881 Reflexen vermessen. Nach L_p -Korrekturen und Mitteln äquivalenter Daten ($R_{\text{int}} = 0.03$) verblieben 10865 unabhängige Strukturparameter, von denen 4313 mit $F_o = 2.0\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden¹³⁾. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden, die alle 80 unabhängigen C-Atome ergaben (SHELXS-86)¹⁴⁾. — 18 H-Atome konnten in Differenz-Synthesen lokalisiert werden, 62 wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Anisotrope Verfeinerung (H-Atome konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05\text{ \AA}^2$) konvergierte bei $R(R_w) = 0.087(0.083)$, $\text{GOF} = 2.26$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (721 verfeinerte Parameter, GBDL). Die Restelektronendichte zeigte keine Anomalien: $\Delta\rho_{\text{min}} = 0.75\text{ e/\AA}^3$. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 einige Torsionswinkel¹⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

1,4-Bis(brommethyl)benzol: 623-24-5 / Tetraphenylethen: 632-51-9 / [2.2.2]Paracyclophan: 283-80-7 / [2.2.2.2]Paracyclophan: 283-81-8 / [2.2.2.2.2]Paracyclophan: 43082-13-9

- C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature (London)* **164** (1949) 915.
- C. Elschenbroich, L. Möckel, U. Zennek, *Angew. Chem.* **90** (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 531.
- C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J. L. Pierre, *Acta Cryst., Sect. C*, **39** (1983) 1346; H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1979.
- H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 338.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1647.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1742.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1089.
- H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch., im Druck*.
- A. Renault, C. Cohen-Addad, *Acta Cryst., Sect. C*, **41** (1985) 773.
- I. Tabushi, H. Yamada, Y. Kuroda, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1946, und dort zitierte Literatur.
- Fa. Merck-Schuchardt, München. Wir danken Prof. F. Vögtle, Bonn, für diesen Hinweis.
- H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Cryst. Sect. B*, **28** (1972) 1733.
- Die große Zahl schwacher Reflexe resultierte aus der schlechten Kristallqualität und der verwendeten Mo-K_α -Strahlung. Verfeinerung an allen gemessenen Reflexen brachte lediglich schlechtere R -Werte, aber keine signifikanten Veränderungen bei den Atomkoordinaten.
- G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.
- Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52888, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8/88]