

syn-[2.2](1,3)Cyclophane durch doppelte Photocyclodimerisierung

Herbert Meier*, Ellen Praß und Klaus Noller

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 16. März 1988

Durch doppelte Cyclodimerisierung wird in einer Photolyse in Lösung aus dem 1,3-disubstituierten Benzol **3** das *syn*-[2.2](1,3)Cyclophan **4** erhalten. Eine kombinierte Belichtung Festkörper/Lösung ergibt bei **5** das analoge System **6** mit Estergruppen. Beide Reaktionen erfolgen streng regiospezifisch durch Kopf-Kopf-Verknüpfung und stereospezifisch bezüglich der *syn*-Geometrie im Cyclophan und der *trans*-Konfiguration der Vierringsubstituenten. Die einzige stereochemische Freiheit besteht in der Anordnung der Vierringe, wobei die Isomeren **4/6a, b, c**, den drei möglichen Rotameren in **3** und **5** entsprechen. Während das Gerüst von **4** starr ist, zeigt **6** bei Raumtemp. eine langsame Inversion des zentralen 10-Rings. Die Aufklärung der Stereoisomeren erfolgt mit NOE-Messungen.

syn-[2.2](1,3)Cyclophanes by Twofold Photocyclodimerization

The *syn*-[2.2](1,3)cyclophane **4** is obtained by a twofold dimerization of the 1,3-disubstituted benzene derivative **3** during photolysis in solution. A combined irradiation of **5** in solid state/solution yields the analogous system **6** with ester groups. Both reactions are strictly regiospecific by head-to-head linkage and stereospecific concerning the *syn* geometry in the cyclophane and the *trans* configuration of the substituents on the four-membered rings. The only stereochemical freedom consists in the arrangement of the four-membered rings, which corresponds in **4/6a, b, c** to the possible rotamers in **3** and **5**. Whereas the skeleton in **4** is rigid, **6** shows a slow inversion of the central ten-membered ring at room temp. The elucidation of the stereoisomers is performed by NOE measurements.

Vor einiger Zeit haben wir begonnen, Photocycloadditionen von polyfunktionellen Aromaten für die Cyclophansynthese einzusetzen^{1–4}. Als besonders einfach erwies sich dieser Weg auf der Basis von nichtkonjugierten Styrylchromophoren, wie sie in (*E,E*)-1,3-Distyrylbenzol (**1**)⁴ bzw. (*E,E,E*)-1,3,5-Tristyrylbenzol³ verwirklicht sind. In diesen Fällen, wie auch bei (*E,E*)-1,2-Distyryl- und (*E,E,E*)-1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol, bei denen die sterische Energie eine planare Einstellung und damit eine effektive Konjugation verhindert, gehört der tiefste elektronisch angeregte Singulettzustand S_1 zu einem verbotenen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang^{5,6}. Entsprechend lange mittlere Lebensdauern⁵ und relativ kleine Fluoreszenzquantenausbeuten⁶ begünstigen die Photocyclodimerisierungen – selbst in ziemlich verdünnten Lösungen ($\geq 5 \cdot 10^{-4}$ M)!

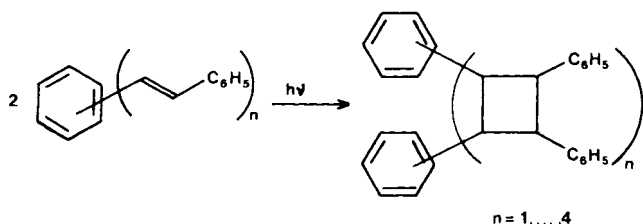
Die Synthese von 1,3-Bis[2-(2-naphthyl)ethenyl]benzol (**3**) gelingt mit Hilfe einer doppelten Wittig-Olefinierung⁸. 2-Naphthaldehyd wird mit einem Diphosphonium-Salz umgesetzt, das aus 1,3-Bis(brommethyl)benzol und Triphenylphosphan erhalten wird (Ausb. 91%⁹). *m*-Phenylendiacrylsäure-dimethylester (**5**) wird in einer Perkin-Reaktion aus Isophthaldialdehyd und Acetanhydrid mit anschließender Veresterung erhalten¹¹.

Durch doppelte Photocyclodimerisierung lassen sich aus **1**, **3** und **5** die Cyclophane **2**, **4** und **6** gewinnen. Schema 2 gibt einen Überblick über die Gesamtausbeuten und die Stereoisomerenverteilung.

Während es sich bei **1** \rightarrow **2**⁴ und bei **3** \rightarrow **4** um Lösungsphotolysen handelt, muß man bei **5** einen Trick anwenden: Man belichtet bei tiefen Temperaturen dünne Schichten des Festkörpers, wobei der erste Vierring geschlossen wird, und wechselt dann für die zweite, intramolekulare Cycloaddition zur Lösungsphotolyse über. Die reine Lösungsphotolyse von **5** führt zur *E/Z*-Äquilibrierung $5 \rightleftharpoons 7$ und zu Oligomeren uneinheitlicher Konstitution; auch die reine Festkörperbelichtung liefert keine Spur Cyclophan **6**!

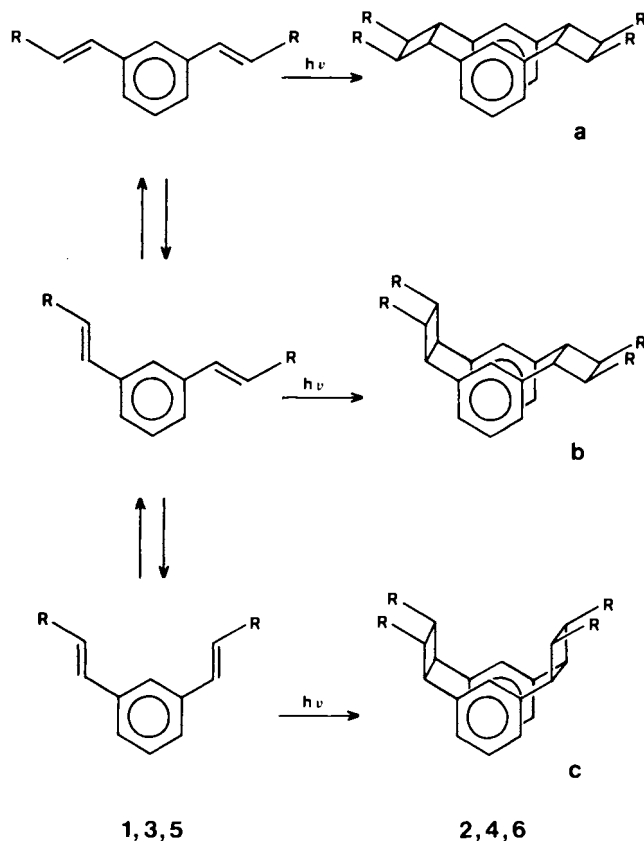
Bei der Festkörperphotolyse ist die topochemische Kontrolle der ersten Vierringbildung von entscheidender Bedeutung. Die Röntgenstrukturanalyse von **5**¹³ zeigt, daß die Moleküle entlang der kürzesten Kristallachse (*b*-Achse) parallel gestapelt sind. Der kleinste Abstand zwischen den olefinischen Doppelbindungen benachbarter Moleküle liegt unter 4 Å. Dadurch reagieren zwei im Sinn der *b*-Translation verknüpfte Moleküle regiospezifisch in einer Kopf-Kopf-Photocycloaddition und stereospezifisch unter Erhalt der *trans*-Konfiguration und unter *cis*-Anordnung der Köpfe (und damit auch der Schwänze).

Schema 1



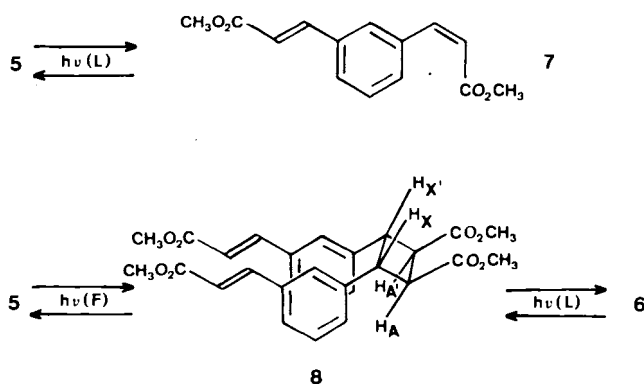
Wir sind nun der Frage nachgegangen, welche Chromophore außer den Styrylresten ($R = C_6H_5$) dafür noch in Frage kommen. Eng verwandt zum 2-Phenylethenyl-Rest ist der 2-(2-Naphthyl)ethenyl-Rest; etwas entfernter aber von den synthetischen Möglichkeiten noch interessanter erschien uns der 2-Methoxycarbonyl-ethenyl-Rest (Zimtsäureester-Rest)⁷.

Schema 2



Reste R	% Ausb.	Isomerenverteilung a : b : c
1 Phenyl (C ₆ H ₅) ⁴⁾	→ 2 59	45 : 50 : 5
3 2-Naphthyl (C ₁₀ H ₇)	→ 4 53	31 : 66 : 3
5 Methoxycarbonyl (CO ₂ CH ₃)	→ 6 53	16 : 64 : 20

Schema 3



Das langwellige Absorptionsmaximum von **5** liegt bei 275 nm ($\lg \epsilon = 4.5$). Bei der Festkörperbestrahlung kann man mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilbermitteldrucklampe arbeiten; man sollte allerdings den Umsatz auf ca. 30–50% beschränken. Im Lauf der Dimerisierung zu **8**

bricht nämlich die regelmäßige Kristallstruktur zusammen, so daß es zu weiteren „ungeordneten“ Photodimerisierungen kommt, die schließlich nur zu amorphen Oligomeren führen¹²⁾. Um dem zu begegnen, arbeitet man bei tiefen Temperaturen ($\leq -10^\circ\text{C}$) und unterbricht, sobald bei der DC-Kontrolle [Kieselgel, Chloroform/Ether (9:1)] ein Polymeranteil erkennbar wird.

Die Substituentenanordnung am Vierring von **8** läßt sich durch eine Analyse des AA'XX'-Spinnmusters der Vierringprotonen im ¹H-NMR-Spektrum beweisen. Abb. 1 zeigt die gemessenen und die simulierten Multiplettsignale. Charakteristisch für die Protonenanordnung am Vierring von **8** ist der große Wert für $K = {}^3J_{AA'} + {}^3J_{BB'} = 23.4 \text{ Hz}$ ¹⁴⁾, der zwei vicinalen *cis*-Kopplungen entspricht. Die beiden nicht an der Dimerisierung beteiligten Doppelbindungen besitzen weiterhin *E*-Konfiguration (${}^3J = 16.0 \text{ Hz}$).

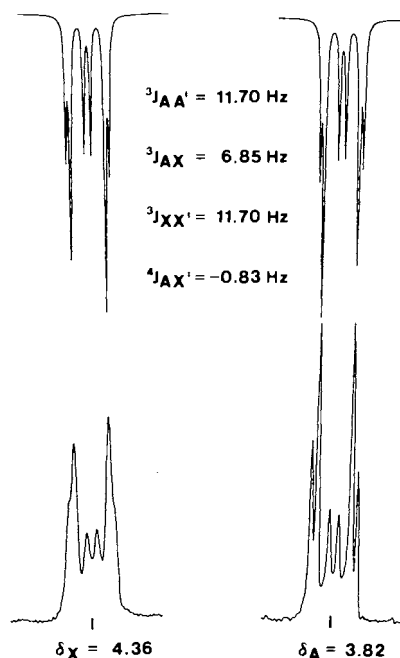


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum der Vierringprotonen von **8** (δ -Werte in CDCl₃, TMS als int. Standard): unten gemessen, oben simuliert^{15,16)}

Die anschließende Lösungsphotolyse wird mit einem Pyrexkantenfilter ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) durchgeführt, weil kurzwelliges UV-Licht eine weitergehende Spaltung der Vierringe bewirkt.

Man erkennt in Schema 2, daß jeweils alle drei möglichen Rotameren **a**, **b** und **c** von **1**, **3** und **5** in den zweifachen Photocyclodimerisierungen zu unterschiedlichen Diastereomeren **2a–c**, **4a–c** bzw. **6a–c** führen. Die Isomerenverteilung spricht stets zu Gunsten der Stereoisomeren **b**. Schon rein statistisch sollten bei **1**, **3** und **5** die Rotameren **b** dominieren (**a**:**b**:**c** = 1:2:1). Durch die höhere sterische Energie bei **c** sind die Anteile von **1c**, **3c** bzw. **5c** jedoch sicherlich unter 25%. Aus der Fluoreszenzabklingkurve von **1** läßt sich zwar auf das Vorhandensein von mehreren Rotationsisomeren schließen⁵⁾, leider konnte bisher jedoch keine quan-

titative Verteilung ermittelt werden. Von besonderem Interesse wäre natürlich die Rotamerenverteilung in den Zwischenstufen mit einem geschlossenen Vierring.

Die Strukturzuordnung bei den einzelnen Stereoisomeren ist mit Hilfe von NOE-Differenzspektren möglich. Abb. 2 zeigt als Beispiel das Protonenspektrum des durch HPLC abgetrennten Isomeren **4b**. Bei höchstem Feld liegen die Vierringprotonen. Durch die *syn*-Anordnung der zentralen Benzolkerne kommt es zu einer Hochfeldverschiebung der daran gebundenen Wasserstoffe; bei 19-H wird dieser Effekt allerdings durch die sterische Hinderung wieder kompensiert. Bei tiefstem Feld absorbieren die Protonen an den Naphthalinringen. Einstrahlung in 14-H (Abb. 2, b) führt zu einem Kern-Overhauser-Effekt bei 16-H und 1',3''-H, Einstrahlung in 3-H (Abb. 2, c) analog zu einer Intensitätserhöhung der Signale von 18-H und 1',3'-H. Da 3-H/18-H räumlich näher beieinander liegen als 14-H/16-H ist der NOE des ersten Paares deutlich größer. Man erkennt das bei gleicher Scanzahl an dem ganz unterschiedlichen Signal-Rausch-Verhältnis in Abb. 2, b und 2, c. Dieser Befund dient zusammen mit den Signalmultiplizitäten zur eindeutigen Korrelation der Signale mit den dazugehörigen Protonen. Bei $\delta = 4.9$ fallen die Multipletts von 2-H und 13-H zufällig zusammen. Einstrahlung in dieses „Pseudotriplett“ (Abb. 2,

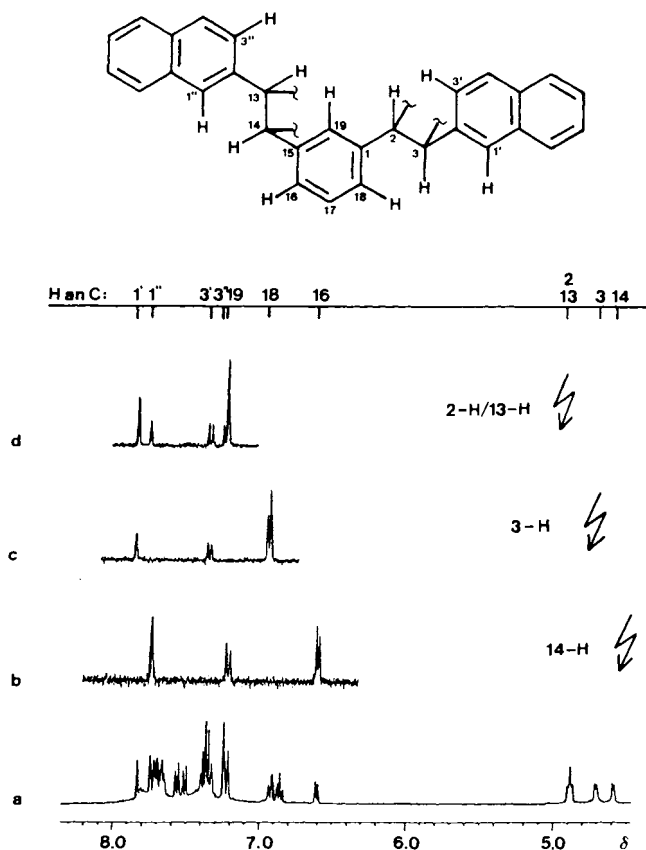
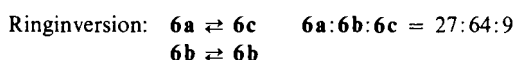


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **4b** (δ -Werte in CDCl_3 bez. TMS als int. Standard) und NOE-Messungen durch Einstrahlung in 14-H, 3-H und 2/13-H. Nicht abgebildet sind die INDOR-Effekte, die sich jeweils bei den koppelnden Vierringprotonen ergeben. Die Numerierung wird an der gezeichneten Molekülhälfte erkennbar

d) liefert einen positiven NOE bei dem Singulett von 19-H und bei den Signalen von 1',3'-H und 1'',3''-H. Analoge NOE-Experimente führen zur Aufklärung der Stereochemie von **4a, c** und **6a, b, c**.

Es fällt auf, daß die doppelten Photocyclodimerisierungen stets *regiospezifisch* als Kopf-Kopf-Additionen ablaufen, daß *stereospezifisch* die *trans*-Konfigurationen erhalten bleiben, und daß ausschließlich *syn*-[2.2](1,3)Cyclophane entstehen. Lediglich die Stellung der Vierringe ist variabel. Dabei ist zu beachten, daß bei $\text{R} = \text{Phenyl}$ und 2-Naphthyl die Stereoisomeren stabil sind. Bei Raumtemp. und auch beim Erwärmen in CDCl_3 findet keine Inversion des zentralen 10-Rings statt. Anders verhält sich **6** ($\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$). Bereits bei längerem Stehen in Chloroform-Lösung wandelt sich **6c** bei Raumtemp. teilweise in das thermodynamisch stabilere **6a** um. Die dadurch erreichte Isomerenverteilung entspricht dem thermischen Gleichgewicht:



Warum bei der Photolyse zunächst ein höherer Anteil von **6c** entsteht, ist nicht bekannt. Diese Frage hängt sicherlich eng mit den die Regiochemie und die Stereochemie kontrollierenden Faktoren der Excimerenbildung zusammen. Durch die Annahme von labilen Komplexen $[\text{S}_1\text{S}_0]$, die nicht fluoreszieren – wohl weil sie sehr schnell zur Produktbildung führen – läßt sich die Bildung von *syn*-Cyclophanen plausibel machen. Die gewöhnlichen [2.2](1,3)Cyclophane besitzen alle die energieärmere *anti*-Konformation¹⁷.

Auch die Ringinversion bei $\mathbf{6b} \rightleftharpoons \mathbf{6c}$ führt offensichtlich nicht zur Population von *anti*-Konformationen.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: In *n*-Hexan, Perkin-Elmer Lambda 5. – IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Beckman Acculab 4. – PFT- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: AM 400 der Firma Bruker, CDCl_3 als Lösungsmittel und interner Standard ($\delta = 7.2399$ bzw. $\delta = 76.999$). – Massenspektren: MAT 711 und CH7A der Firma Varian, 70 eV Ionisierungsenergie. – Hochdruckflüssigkeitschromatographie: Gerät der Firma Gilson Abimed mit UV-Detektion. – Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Herstellung der Ausgangsprodukte

(*E,E*)-1,3-Bis[2-(2-naphthyl)ethenyl]benzol (**3**)¹⁸: 1.00 g (0.040 mol) Natrium wird unter N_2 in 30 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Bei 40–50°C gibt man unter Rühren langsam eine ethanolische Suspension von 8.64 g (0.011 mol) Bistriphenylphosphoniumsalz zu, das aus 1,3-Bis(brommethyl)benzol und Triphenylphosphan erhalten wird¹⁹). Die Lösung färbt sich gelb. Nach ca. 15 min tropft man bei Raumtemp. 3.50 g (0.022 mol) 2-Naphthaldehyd, gelöst in 20 ml abs. Ethanol hinzu. Man läßt die entfärbte Lösung noch 30 min nachreagieren und schüttelt dann mit 150 ml Wasser aus. Es fällt ein Feststoff aus, der durch Zugabe von Ether wieder in Lösung gebracht wird. Die wäßrige Phase wird mit zweimal 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Ethers bleibt ein fester Rückstand, der aus Xylol umkristallisiert wird. Ausb. 3.92 g (91%). – Schmp. 268°C (Lit.⁸) 267–269.5°C). – ^1H -NMR (CDBr_3 , 80°C): $\delta = 7.18/7.26$ (AB, $^3J = 16.5$ Hz, 4H, olef. H), 7.33–7.45/7.72–7.83 (m, 7H/m, 9H, arom. H), 7.84 (br. s, 2H, 1-H von Naphthyl).

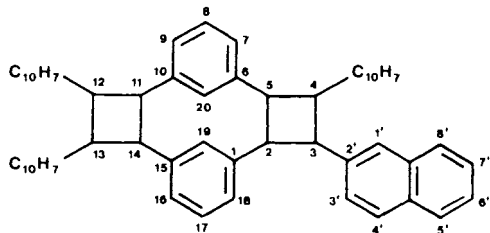
(*E,E*)-1,3-Phenylendiacylsäure-dimethylester [(*E,E*)-3,3'-(1,3-Phenyl)bis(2-propensäure methylester)], (**5**): Herstellung nach Lit.¹¹⁾ — Schmp. 132°C (Lit.¹¹⁾ 132°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.82 (s, 6H, OCH₃), 6.46/7.70 (AX, ³J = 16.0 Hz, 4H, olef. H²⁰), 7.40–7.60 (m, 4H, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.7 (OCH₃), 118.8/143.7 (olef. C¹⁹), 127.5/129.3 (C-2,5), 129.3 (C-4,6), 135.0 (C-1,3), 166.9 (CO).

Belichtung von (*E,E*)-1,3-Bis[2-(2-naphthyl)ethenyl]benzol (**3**): 150 mg (0.39 mol) **3** werden in 180 ml wasserfreiem Benzol gelöst und mit der Gefrier-Pump-Tau-Technik vom Sauerstoff befreit. Man belichtet mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Hanovia, 450 Watt) durch ein Pyrex-Kantenfilter (λ ≥ 290 nm)²¹⁾, wobei man einen kräftigen Strom von Reinstickstoff durch die Lösung perlen läßt. Nach ca. 65 min wird das Solvens entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (3 × 50 cm) mit Toluol/Petrolether, 50–80°C (2:3) chromatographiert. Dabei bleiben die polymeren Anteile zurück, und man eluiert 80 mg (53%) Cyclophan **4**.

3,4,12,13-Tetra(2-naphthyl)pentacyclo[13.3.1^{1.15}.1^{6.10}.0^{2.5}.0^{11.14}]jeicosa-1(18),6,8,10(20),15(19),16-hexaen (**4**): Schmp. 154–161°C. — IR (KBr): 3050 cm⁻¹, 2940, 1595, 970, 905, 855, 825, 750, 700. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 765/764 (≤1) [M⁺], 382 (100) [M – C₃₀H₂₂⁷⁺]²²⁾.

C₆₀H₄₄ (765.0) Ber. C 94.21 H 5.79 Gef. C 94.18 H 5.81

Laut ¹H-NMR-Spektrum beträgt das Stereoisomerenverhältnis **4a**:**4b**:**4c** = 31:66:3. Die HPLC-Trennung [Kieselgel Si 60, 10 μm, Säule 250 × 20.5 mm, *n*-Hexan/Chloroform (90:10), Fluß 4 ml/min, UV-Detektion bei 254 nm] liefert zwei Fraktionen. Die erste besteht aus reinem Stereoisomer **4b**; die zweite Fraktion enthält alle drei Isomeren, wobei **4a** stark angereichert ist.



4

4a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.73 (m, 4H, 3,4,12,13-H), 4.81 (m, 4H, 2,5,11,14-H), 6.74 (br. s, 2H, 10,19-H), 6.80–6.99 (m, 6H, 7,8,9,16,17,18-H), 7.19–7.78 (m, 20H, 4',5',6',7',8'-H), 7.84 (m, 8H, 1',3'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.1/51.6 (Vierring-C), 125.3/125.8/126.3/126.5/126.6/126.7/127.5/127.6/127.7/128.8 (arom. CH), 132.0/133.4/138.6/138.7 (quart. arom. C). — **4b**²³⁾: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.60 (m, 2H, 11,14-H), 4.70 (m, 2H, 3,4-H), 4.90 (m, 4H, 2,5-H/12,13-H), 6.60 (d, 2H, 9,16-H), 6.85 (t, 2H, 8,17-H), 6.95 (d, 2H, 7,18-H), 7.19 (br. s, 2H, 19,20-H), 7.21 (d, 2H, 3''-H), 7.29–7.72 (m, 20H, 4',5',6',7',8'-H und 4'',5'',6'',7'',8''-H), 7.32 (d, 2H, 3'-H), 7.74 (br. s, 2H, 1''-H), 7.84 (br. s, 2H, 1'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.2/44.4/51.8/54.0 (Vierring-C), 123.5/125.3/125.3/125.8/125.8/126.3/126.4/126.6/126.8/127.5/127.5/127.5/127.6/127.6/127.6/127.7/128.8/132.6 (arom. CH), 131.9/132.0/133.3/133.4/138.2/138.6/138.8/139.2 (quart. arom. C). — **4c**: Der geringe Anteil (3%) führt dazu, daß die meisten NMR-Signale verdeckt sind. Eindeutig identifiziert werden können die Cyclobutansignale: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.65 (m, 4H, 2,5,11,14-H), 5.03 (m, 4H, 3,4,12,13-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.3/51.9 (C-2,3,4,5,11,12,13,14).

Belichtung von (*E,E*)-1,3-Phenylendiacylsäure-dimethylester (**5**). *a*) In Lösung: 0.98 g (4.0 mmol) **5** werden in 230 ml wasserfreiem

Acetonitril unter Stickstoffspülung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Hanovia, 450 Watt) bestrahlt. Die DC-Kontrolle [Kieselgel, Toluol/Petrolether 50–80°C (1:1)] zeigt schon nach ca. 0.5 h die Bildung von Polymeren an. Die Aufarbeitung nach 5.5 h Belichtung ergibt an einer Kieselgelsäule [60 × 2 cm, Toluol/Methanol (99.9:0.1)] einen Monomergehalt von 15%, der rund zur Hälfte aus **5** und zur anderen Hälfte aus dem (*E,Z*)-Isomeren besteht.

(*E,Z*)-1,3-Phenylendiacylsäure-dimethylester (**7**)¹²⁾: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.69/3.79 (s, 3H/s, 3H, OCH₃), 5.98/6.93 (AX, ³J_{cis} = 12.5 Hz, 2H, olef. H)²⁰⁾, 6.42/7.67 (AX, ³J_{trans} = 16.0 Hz, 2H, olef. H)²⁰⁾, 7.28–7.53 (m, 4H, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.4/51.7 (OCH₃), 118.3/120.3/142.5/144.4 (olef. C)²⁰⁾, 127.6/128.4/128.5/131.0 (C-2,4,5,6), 131.4/135.1 (C-1,3), 167.1/167.2 (CO).

b) Im Festkörper: 246 mg (1 mmol) **5** werden in gesättigter Lösung in Chloroform auf eine Glasplatte aufgetragen, so daß nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine möglichst dünne Kristallschicht zurückbleibt. Vier solche Proben werden im Kühlraum bei –10°C mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Hanovia, 450 Watt) durch ein Pyrexfilter (λ ≥ 290 nm) belichtet. Die Wärmestrahlung der Lampe sollte die Temperatur auf der Oberfläche der Schicht nicht über –2°C steigen lassen. Man bricht die Photolyse nach ca. 4 h ab, sobald bei der DC-Kontrolle [Kieselgel, Chloroform/Ether (9:1)] ein Polymeranteil sichtbar wird. Zu diesem Zeitpunkt hat sich etwa 1/3 umgesetzt. Die Chromatographie an einer Kieselgelsäule [120 × 4 cm, Chloroform/Ether (10:1)] ergibt 656 mg **5**, das erneut eingesetzt werden kann, und 223 mg (68%, bezogen auf den Umsatz) Dimer **8**. Schmp. 95°C. — IR (KBr): 2945 cm⁻¹, 1705, 1630, 1430, 1315, 1270, 1170, 985, 800. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.72/3.74 (s, 6H/s, 6H, OCH₃), 3.82/4.36 (AA'XX', 4H, Cyclobutan-H)²⁰⁾, 6.19/7.48 (AX, 4H, ³J_{trans} = 16.0 Hz, olef. H)²⁰⁾, 6.89/7.01/7.04/7.11 (d, 2H/br. s, 2H/t, 2H/d, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 43.0/44.6 (Cyclobutan-C), 51.6/52.2 (OCH₃), 118.0/144.4 (olef. C)²⁰⁾, 126.3/127.4/128.7/129.6 (arom. CH), 134.3/138.9 (quart. arom. C), 167.2/172.5 (CO). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 492 (≤1) [M⁺], 461 (4) [M – OCH₃⁷⁺], 246 (81), 231 (100).

C₂₈H₂₈O₈ (492.5) Ber. C 68.29 H 5.69 O 26.02
Gef. C 68.51 H 5.54 O 25.95

Belichtung von **8** in Lösung: 223 mg (0.45 mmol) **8** werden in 1200 ml wasserfreiem Benzol gelöst, mit der Gefrier-Pump-Tau-Technik vom Sauerstoff befreit und in Portionen zu 240 ml unter Durchperlen von Reinstickstoff mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Hanovia, 450 Watt) mit Pyrexfilter (λ ≥ 290 nm) belichtet. Nach 1.5 h haben sich ca. 90% von **8** umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung [Kieselgel, 80 × 2.5 cm, Chloroform/Ether (9:1)] führt zu drei Fraktionen: zuerst werden 32 mg (16%, bezogen auf den Umsatz) **5** eluiert, danach 23 mg Ausgangsprodukt **8** und als 3. Fraktion 155 mg (77% bezogen auf den Umsatz) Cyclophan **6**.

Pentacyclo[13.3.1^{1.15}.1^{6.10}.0^{2.5}.0^{11.14}]jeicosa-1(18),6,5,10(20),15(19),16-hexaen-3,4,12,13-tetracarbonsäure-tetramethylester (**6**): Schmp. 120°C. — IR (KBr): 2940 cm⁻¹, 1705, 1430, 1200. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 492 (2) [M⁺], 461 (27) [M – OCH₃⁷⁺], 460 (17), 428 (10), 246 (100).

C₂₈H₂₈O₈ (492.5) Ber. C 68.29 H 5.69 O 26.02
Gef. C 68.54 H 5.61 O 25.85

Laut ¹H-NMR-Spektrum beträgt das Stereoisomerenverhältnis **6a**:**6b**:**6c** = 16:64:20. Nach 14 d bei Raumtemp. hat sich das thermodynamische Gleichgewicht **6a**:**6b**:**6c** = 27:64:9 eingestellt. Die Signaluordnung basiert auf NOE- und INDOR-Differenzspektroskopie. **6a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.71/4.47 (AA'XX', 8H,

2,3,4,5,11,12,13,14-H)²⁰, 3.76 (s, 12 H, OCH₃), 6.31 (br. s, 2 H, 19,20-H), 6.52 (d, 4 H, 7,9,16,18-H), 6.81 (t, 2 H, 8,17-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.3/48.6 (C-2,3,4,5,11,12,13,14), 52.2 (OCH₃), 122.5/126.8/134.9 (C-7,8,9,16,17,18,19,20), 136.8 (C-1,6,10,15), 172.8 (CO). — **6b**²³: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.75/3.79 (s, 6H/s, 6H, OCH₃), 3.75/4.55 (AA'XX', 4H, 2,3,4,5-H)²⁰, 3.87/4.36 (AA'XX', 4H, 11,12,13,14-H), 6.39 (d, 2H, 9,16-H), 6.55 (d, 2H, 7,18-H), 6.56 (br. s, 2H, 19,20-H), 6.70 (t, 2H, 8,17-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.5/40.8/48.0/48.4 (C-2,3,4,5,11,12,13,14), 52.2/52.2 (OCH₃), 123.1/126.8/129.6/131.7 (C-7,8,9,16,17,18,19,20), 136.5/136.6 (C-1,6,10,15), 172.9/173.0 (CO). — **6c**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.77 (s, 12 H, OCH₃), 4.03/4.40 (AA'XX', 8H, 2,3,4,5,11,12,13,14-H)²⁰, 6.44 (d, 4 H, 7,9,16,18-H), 6.60 (t, 2H, 8,17-H), 6.86 (br. s, 2H, 19,20-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 41.0/48.6 (C-2,3,4,5,11,12,13,14), 52.2 (OCH₃), 127.2/128.6/128.9 (C-7,8,9,16,17,18,19,20), 136.3 (C-1,6,10,15), 173.0 (CO).

CAS-Registry-Nummern

3: 102034-58-2 / **4a**: 114862-10-1 / **4b**: 114925-61-0 / **4c**: 114925-62-1 / **5**: 23746-59-0 / **6a**: 114862-13-4 / **6b**: 114925-63-2 / **6c**: 114925-64-3 / **7**: 114862-11-2 / **8**: 114862-12-3 / Bistriphenylphosphoniumsalz: 10273-74-2 / 2-Naphthaldehyd: 66-99-9

¹⁾ H. Meier, J. Juriew, W. Winter, *J. Photochem.* **17** (1981) 92.

²⁾ J. Juriew, T. Skorochoдова, J. Merkushev, W. Winter, H. Meier, *Angew. Chem.* **93** (1981) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 269.

³⁾ W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, M. Merkushev, J. Juriew, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2452.

⁴⁾ R. Zertani, H. Meier, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1704.

⁵⁾ H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug, G. Krabichler, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1716.

⁶⁾ D. Oelkrug, K. Rempfer, E. Praß, H. Meier, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁷⁾ Vgl. auch H. Meier, R. Zertani, K. Noller, *Abstr. XI IUPAC Symposium on Photochemistry*, S. 211 (1986).

⁸⁾ F. B. Mallory, C. W. Mallory, S. E. Loeb, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3773.

⁹⁾ Die analoge Reaktion mit 1-Naphthaldehyd gelingt nur mit einer Ausb. von maximal 17%; vgl. Lit.¹⁰⁾

¹⁰⁾ BASF AG (H. Pommer, W. Stilz), D.B.P. 1117580 (23. November 1961) [*Chem. Abstr.* **57**, P4591f]; BASF AG (H. Pommer, W. Stilz, F. Stolp), D.B.P. 1108220 (8. Juni 1961) [*Chem. Abstr.* **56** (1962) P14165e].

¹¹⁾ P. Ruggli, A. Staub, *Helv. Chim. Acta* **17** (1934) 1523.

¹²⁾ Vgl. auch F. Nakanishi, H. Nakanishi, M. Hasegawa and Y. Yamada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13** (1975) 2499.

¹³⁾ H. Nakanishi, Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 3182.

¹⁴⁾ Vgl. die Spinnmuster-Analyse bei Zimtsäure-Dimeren: G. Montaudo, S. Cacamese, V. Librando, *Org. Magn. Res.* **6** (1974) 534. Wir stimmen mit der Interpretation der *K*-, *L*-, *M*- und *N*-Werte überein, nicht aber mit den dort angegebenen Werten für die Kopplungskonstanten in den Truxin- und Truxillsäure-Derivaten!

¹⁵⁾ Berechnung mit dem Programm PANIC (LAOCOON-Version).

¹⁶⁾ Im Tieffeldteil des gemessenen Spektrums ist noch eine nicht aufgelöste ⁴J-Kopplung zu den Aromatenprotonen enthalten.

¹⁷⁾ V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 65.

¹⁸⁾ Modifizierte Vorschrift nach Lit.⁸⁾

¹⁹⁾ K. Friedrich, H.-G. Henning, *Chem. Ber.* **92** (1959) 2756.

²⁰⁾ Hochfeldteil auf der Seite der Estergruppe.

²¹⁾ Das langwellige Absorptionsmaximum von **3** liegt in *n*-Hexan bei λ = 319 nm.

²²⁾ Thermisch und/oder Elektronenstoß-induziert zerfällt das Cyclophan wieder in die Ausgangsverbindung.

²³⁾ Die räumliche Orientierung der Vierringe und die Numerierung entsprechen der Zeichnung in Abb. 2.