

Gezielte Konformationsänderungen an cyclischen Systemen, 1. Mitt.: Das Isokonformationskonzept

Von

H. Lehner*

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Mai 1974)

Selective Conformational Changes of Cyclic Systems

By means of the "isoconformational concept" it is shown that a correlation of conformations of ring compounds with the corresponding pattern of signs for their torsional angles and an equal number of torsional degrees of freedom is feasible, as far as geometrically required conformational changes are concerned (i.e. disregarding secondary, system inherent effects). The applicability of the concept is studied by means of 1- and 1,10-substituted [2.2]metacyclophanes, the conformations of which can be deduced from the "geometric behaviour" of cyclohexane.

Einleitung

Die Kenntnis der globalen oder partiellen Konformation eines Moleküls ist für das Verständnis seines chemischen und physikalischen Verhaltens unerlässlich. Zur Deutung kinetischer, thermodynamischer, optischer und chemischer Phänomene kommt der Konformationsanalyse daher hervorragende Bedeutung zu.

Es konnte wiederholt gezeigt werden, daß die in Cyclane oder Polycyclane induzierten Spannungen durch Änderungen von Bindungs- bzw. Torsionswinkeln zumindest partiell kompensiert werden können^{1, 2}. Diese Spannungsrelaxation führt zu Konformationsänderungen, die sich manchmal noch einige Bindungslängen vom Erregerzentrum entfernt nachweisen lassen^{1, 3} — etwa aus der geänderten Reaktivität im Vergleich mit einem Standardsystem. Außer durch Variation rein geometrischer Parameter wie Bindungswinkel, -längen und Torsionswinkel können für solche Spannungen auch Fernwirkungs-

* Anlässlich seines 60. Geburtstages Herrn Prof. Dr. O. Hoffmann-Ostenhof gewidmet.

kräfte (non-bonded interactions, z. B. durch Häufung sperriger Substituenten) verantwortlich sein⁴. Die erwähnten Möglichkeiten zur Änderung einer gegebenen Konformation eines Ringsystems veranlassen zu einer systematischen Studie über die Korrelation der Konformationen und Konformationsänderungen bei verschiedengliedrigen Ringsystemen.

Das Isokonformationskonzept

Definitionen

Der Torsionswinkel ist durch drei aufeinanderfolgende Bindungen bestimmt^{1, 5}; sein Vorzeichen ist positiv, wenn man in einer *Newman*-Projektion beim Fortschreiten im Uhrzeigersinn von der „vorderen“

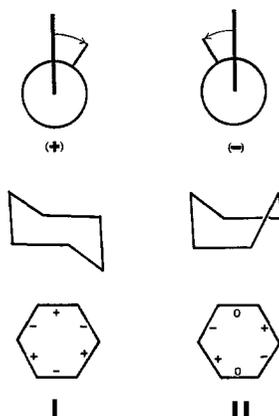


Abb. 1. Vorzeichen der Torsionswinkel sowie zwei Konformationen des Cyclohexans in dieser Darstellung

zur „hinteren“ Bindung gelangt (wobei der kleinere der beiden möglichen Torsionswinkel gewählt wird). Abb. 1 zeigt dies sowie zwei Konformationen des Cyclohexans in dieser Darstellung.

Fügt man in die Konformation I einen starren Molekülteil (R) ein, der die anderen Bindungswinkel nicht verändern darf (wie es jedoch z. B. im [2.2]Paracyclophan⁶ der Fall ist), so erhält man Ringverbindungen, die die gleiche Torsionswinkelreihe (+—+, —+—) — jedoch unterbrochen von starren Molekülteilen — aufweisen (s. Abb. 2). In Abb. 3 ist dies für die Wannenform des Cyclohexans gezeigt.

Während die von I abgeleiteten Konformationen III und IV keinen Torsionsfreiheitsgrad besitzen, sind jene, die sich von II ableiten (nämlich V und VI), flexible (Ring) Konformationen. Diese *Gleichartigkeit*

der Konformationen verschiedener Ringsysteme bezüglich ihrer Torsionswinkelreihe und der Zahl der Torsionsfreiheitsgrade soll als Isokonformation bezeichnet werden.

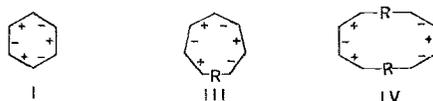


Abb. 2. Isokonformere der Sesselform des Cyclohexans

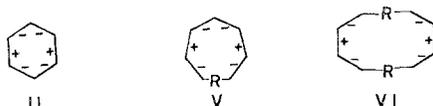


Abb. 3. Isokonformere der Wannenform des Cyclohexans

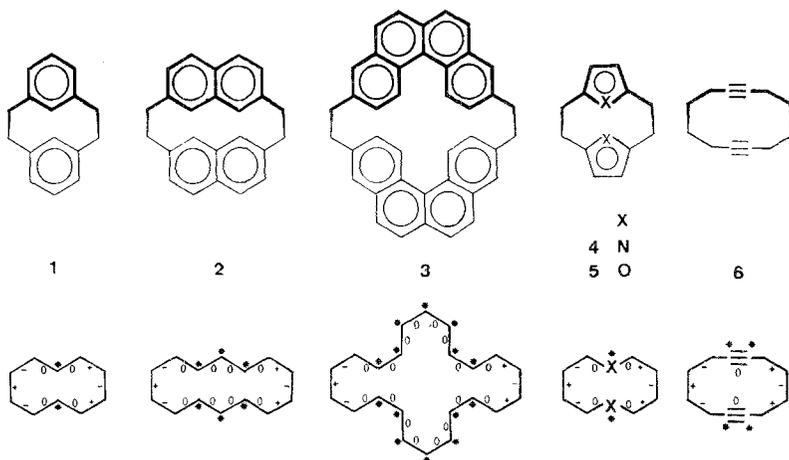


Abb. 4. Isokonformere der Sesselform des Cyclohexans, * bedeutet eine Torsionsrestriktion an dieser Stelle

Die Isokonformeren der Sesselform des Cyclohexans sind somit gleichfalls starre Ringe, die Isokonformeren der Wannenform stellen dagegen flexible Ringe dar, besitzen also einen Torsionsfreiheitsgrad.

Abb. 4 zeigt Verbindungen, deren (partielle) Konformationen mit der Sesselform des Cyclohexans (1—6) bzw. des 1,3-Dithians (7) isokonformer sind. 9 und 10 sind Isokonformere der „gefalteten“ Konformation des Cyclobutans, 8 ist mit einer Konformation des Cyclopentans isokonformer (s. Abb. 5). Eine Änderung eines Torsionswinkels einer Ringverbindung kann durch eine entsprechende Änderung einer

Bindungslänge bzw. eines Bindungswinkels erfolgen, sofern das Molekül in einer Konformation vorliegt, die keine Torsionsfreiheitsgrade besitzt. Bei Isokonformeren kann man daher aus der durch eine Varia-

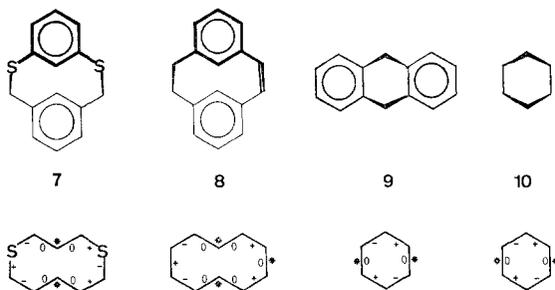


Abb. 5. Isokonformere des 1,3-Dithians, einer Konformation des Cyclopentans bzw. Cyclobutans, * bedeutet eine Torsionsrestriktion an dieser Stelle

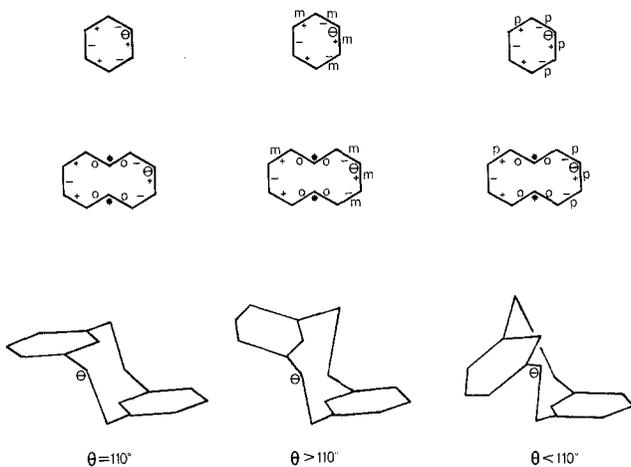


Abb. 6. Konformation von Cyclohexanen und [2.2]Metacyclophanen bei Änderung eines Bindungswinkels (θ)

tion eines Parameters erfolgten Konformationsänderung eines Gliedes — im Sinne einer Analogie — auf die Änderungen aller übrigen (unendlich vieler) schließen, sofern systeminhärente Wechselwirkungen vernachlässigt werden können oder nur sekundären Einfluß haben.

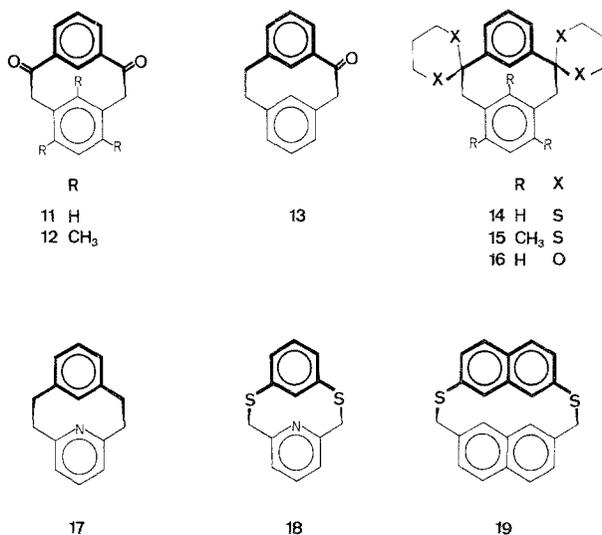
An Hand der [2.2]Metacyclophane soll dieses Konzept näher erläutert bzw. seine Leistungsfähigkeit geprüft werden.

[2.2] Metacyclophane als Isokonformere der Sesselform des Cyclohexans

Für die Sesselform des Cyclohexans gilt für die Abhängigkeit^{7, 8} des Bindungswinkels (θ) vom Torsionswinkel (ϕ):

$$\sin \frac{\phi}{2} = \frac{1}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

Ändert man *einen* Bindungswinkel, so hat dies aus rein geometrischen Gründen die Veränderung *aller* Torsionswinkel zur Folge; am stärksten



wirkt sich das in unmittelbarer Nachbarschaft des geänderten Bindungswinkel aus. Die Vergrößerung von θ führt zu einer Abnahme der Torsionswinkel (Absolutwerte!) und zu einer Abflachung des Cyclohexanskeletts, Verkleinerung von θ ergibt Zunahme der Torsionswinkel und verstärkte Faltung. Dies sowie die daraus für die Konformation 1-substituierter [2.2]Metacyclophane folgenden Konsequenzen zeigt Abb. 6.

Im Gegensatz dazu erfordert die *gleichartige* Veränderung *zweier* Bindungswinkel in 1,3-Stellung des Cyclohexans *nicht* die Änderung aller Torsionswinkel: $\phi_{5,6}$ und $\phi_{4,5}$ bleiben erhalten (s. Abb. 7). In diesem Falle gilt für die Abhängigkeit⁹ des Winkels η , den die Ebenen 1-2-3 und 1-3-4-6 miteinander einschließen, vom Bindungs- bzw. Torsionswinkel (θ bzw. ϕ):

$$\text{tg } \eta = \sin \frac{\phi}{2} \text{tg} (\Pi - \theta)$$

Der Interplanarwinkel ε (Winkel, den die Ebenen 1-2-3 und 4-5-6 miteinander einschließen) ist daher:

$$\varepsilon = \eta - \frac{\pi}{3}$$

Somit entspricht einer Vergrößerung der beiden mit θ bezeichneten Winkel eine Verkleinerung von ϕ (und vice versa), woraus eine Abflachung (Abnahme von η , $\varepsilon < 0$) folgt (s. Abb. 7).

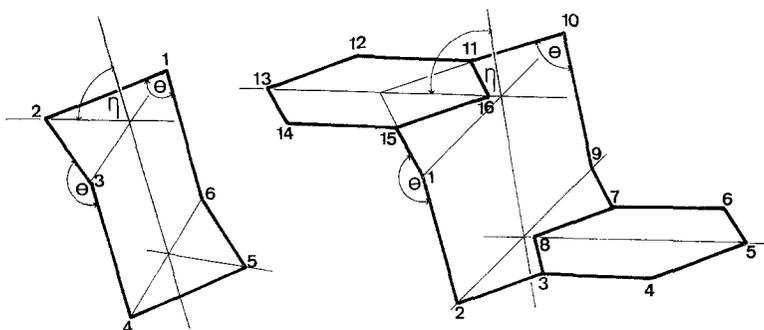


Abb. 7. Geometrie des Cyclohexans und [2.2]Metacyclophans und analoge Winkel

Die [2.2]Metacyclophane stellen Isokonformere der Sesselform des Cyclohexans dar; es müssen daher zumindest qualitativ dieselben Winkelabhängigkeiten gelten.

Die dem Cyclohexan entsprechenden Winkel (θ , ε) und Konformationen finden sich auch in den „Phanen“ wieder (s. Abb. 6 und 7). Somit hat die Änderung der Bindungswinkel θ ein Hinein- oder Herausdrehen der Ringpositionen 8 bzw. 16 zur Folge¹⁰ (s. Abb. 8).

Wegen der vielseitigen Möglichkeiten zum Nachweis dieses Vorganges erscheinen die [2.2]Metacyclophane zur Verifikation des Isokonformationskonzeptes besonders geeignet: Infolge der Änderung der chemischen Verschiebungen¹¹ der *intraanularen* aromatischen Protonen im ¹H-NMR beinhalten diese Systeme einen empfindlichen Detektor für subtile Konformationsänderungen des Grundzustandes im Vergleich zum Stammkörper.

Die Drehung eines aromatischen Protons in das Ringinnere vergrößert seine diamagnetische Abschirmung, eine Drehung aus dem

Ringinneren erniedrigt sie*. Daraus resultiert eine Verschiebung nach tieferem bzw. höherem Felde. Andererseits bietet die Bestimmung der Racemisierungsgeschwindigkeiten¹² chiraler, optisch aktiver Phane die Möglichkeit, Änderungen der Konformation des Übergangszustandes der Inversion einfach zu ermitteln. Schließlich sollte auch das Eintreten oder Ausbleiben des *trans*anularen Ringschlusses bei Reak-

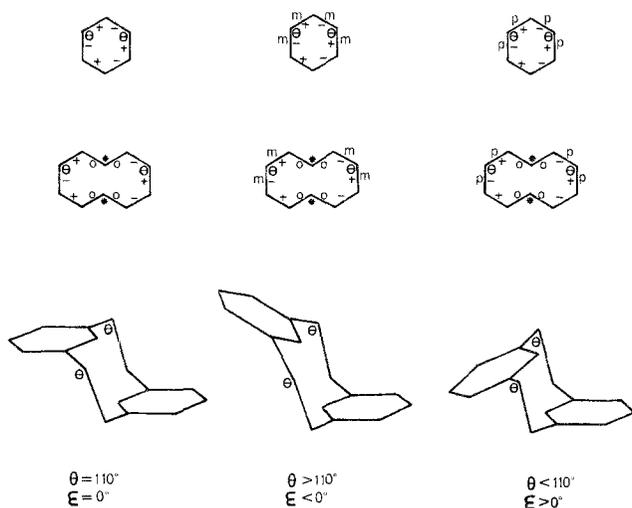


Abb. 8. Konformation von Cyclohexanen und [2.2]Metacyclophanen bei gleichzeitiger Änderung zweier Bindungswinkel θ

tionen¹³⁻¹⁵ an [2.2]Metacyclophanen auf die geänderte Konformation eines Übergangszustandes bei der Reaktion hinweisen. In dieser Mitteilung soll zum Nachweis die ¹H-NMR-Methode herangezogen werden.

Ergebnisse

Die Darstellung von **14** und **15** erfolgte durch Kupplung des Lithiumsalzes des Isophthalaldehyd-bis-propylthioketals mit 1,3-Dibrommethylbenzol bzw. 1,3,5-Trimethyl-2,4-dichlormethylbenzol in Tetrahydrofuran (THF). Die Verseifung der Thioketale **14** und **15** zu den Ketonen **11** und **12**

* Dies gilt streng genommen nur für den Fall, daß zwei Bindungswinkel um den gleichen Betrag geändert werden (s. Abb. 8). Bei Änderung eines Bindungswinkels (s. Abb. 6) ist die relative diamagnetische Abschirmung der intraanularen aromatischen Protonen — wegen der Verzerrung des gesamten Skeletts — für jeden Fall gesondert zu ermitteln.

wurde mit *NBS* in einer Mischung aus *THF*, Wasser und Aceton vorgenommen. Das Propylenketal **16** erhielt man durch Kochen von **11** mit 1,3-Propanediol.

Diskussion

Wegen des im Vergleich zum C—C—C-Bindungswinkel ($\approx 110^\circ$) vergrößerten C—(CO)—C-Bindungswinkels ($\approx 116^\circ$) und wegen der gegenüber der C—C- (1,54 Å) verkürzten C—CO-Bindungslänge (1,51 Å)¹

Tabelle 1. Kernresonanzabsorptionen der intraanularen aromatischen Protonen der Phane **1**, **7**, **11**, **13**, **14**, **16**, **17** und **18** (100 MHz)

Formel Nr.	Chemische Verschiebung (δ , ppm) des Protons an		Lösungsmittel
	C-8	C-16	
1 ¹¹	4,23	4,23	CCl ₄
7 ¹⁶	4,38	5,39	CCl ₄
11	5,90*	4,18*	CDCl ₃
13 ¹⁷	4,22	5,00	CDCl ₃
14	3,90*	6,51*	CDCl ₃
16	4,15	5,18	CDCl ₃
17 ¹⁸	—	4,40	CDCl ₃
18 ¹⁶	—	5,65	CDCl ₃

* Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Protonen an C-8 und C-16 der Phane **11** und **14** erfolgte durch einen Vergleich mit den Kernresonanzabsorptionen der entsprechenden Trimethylderivate **12** und **15** (s. Exper. Teil).

tritt bei den Ketonen **11** und **13** eine Verkleinerung der (absoluten) Torsionswinkel an den mit „m“ bezeichneten Stellen ein (s. Abb. 6 und 8).

Im Vergleich zu **1** (die aromatischen Ringe befinden sich hier in zueinander parallelen Ebenen) bedeutet das, daß sich die Position **16** bei **11** ins Ringinnere dreht, da der Interplanarwinkel (ϵ) negativ wird. Die durch die C-Atome 5, 8, 13 und 16 gegebene Symmetrieebene bleibt aber hier erhalten. In **13** ändert sich jedoch nicht nur der Interplanarwinkel (ϵ): darüber hinaus werden die Ringebenen in der α -Richtung versetzt, wodurch das σ -Skelett des Zehnerringsystems selbst chiral wird (s. Abb. 6). Dies wird durch die chemische Verschiebung der *intraanularen* Protonen in anschaulicher Weise demonstriert: Als Folge der geringeren diamagnetischen Abschirmung des Protons an C-8 gegenüber C-16 absorbiert das Proton an C-8 im Diketon **11** bei

tieferem Feld, während in **13** das Proton an C-16 weniger abgeschirmt ist (s. Tab. 1). Im Bispropylthioketal **14** wird jedoch im Gegensatz zu **11** und **13** der Bindungswinkel (θ) *verkleinert*, die Torsionswinkel (ϕ) also an den in Abb. 8 mit „p“ bezeichneten Stellen *vergrößert*.

Bindungslängen und Winkel der 1,3-Dithiane sind durch eine Röntgenstrukturanalyse des 2-Phenyl-1,3-dithians²¹ bekannt (s. Abb. 9): der C—C—C- ($116,5^\circ$) und C—C—S- ($115,5^\circ$) sowie der hier interessierende S—C—S-Bindungswinkel (115°) sind bemerkenswert vergrößert, während der C—S—C-Bindungswinkel 100° beträgt. Diese Aufweitung hat wegen der in einem Tetraeder voneinander abhängigen Bindungswinkel eine Verkleinerung ($\approx 103^\circ$) zur Folge.

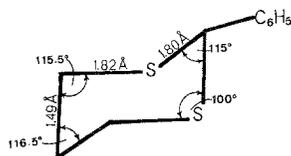


Abb. 9. Bindungswinkel und -längen des Phenyl-1,3-dithians²¹

Tabelle 2. Kernresonanzabsorptionen der intraanularen aromatischen Protonen der Naphthalinophane **2** und **19** (100 MHz)

Formel Nr.	Chemische Verschiebungen (δ , ppm) der Protonen an		Lösungsmittel
	C-9, C-10	C-19, C-20	
2 ¹⁸	5,12	5,12	C ₆ D ₆
19 ²⁰	5,00	5,62	CDCl ₃

Aus den chemischen Verschiebungen des Ketals **16** (dessen Bindungswinkel 110° betragen²², weshalb keine wesentlichen Veränderungen der Protonenresonanzen zu erwarten sind) ist ersichtlich, daß hier und wahrscheinlich auch in **12** ein *system-inhärenter* Effekt überlagert ist (s. Tab. 1).

Etwas schwieriger ist das Einordnen der Isokonformerer des 1,3-Dithians **7**, **18** und **19**. Der C—S-Abstand ($1,80 \text{ \AA}$) ist im Vergleich zur C—C-Bindungslänge ($1,54 \text{ \AA}$) stark vergrößert. Andererseits ist der Bindungswinkel des zweiwertigen Schwefels mit $\approx 100^\circ$ ²³ kleiner als der (Tetraeder-) Winkel (110°) im [2.2]Metacyclophan²⁴ (**1**). Ersteres würde einer Konformation analog **11**, letzteres analog **14** entsprechen (s. Abb. 8).

In diesen Fällen ist eine Entscheidung nur durch das Experiment

möglich: Die geringere diamagnetische Abschirmung des Protons an C-16 gegenüber C-8 in **7** (s. Tab. 1) sowie der Protonen an C-19 und C-20 gegenüber C-9 und C-10 in **19** (s. Tab. 2) läßt keinen Zweifel, daß die Konformationen von **7** und **19** jener von **14** analog sind. Auch ein Vergleich der Kernresonanzsignale der *intraanularen* Protonen an C-16 in **17** und **18** ergibt für **18** eine mit **14** ähnliche Konformation (s. Abb. 8).

Über die Änderungen der Inversionsbarrieren durch Veränderung der Bindungswinkel wird an anderer Stelle berichtet¹².

Den Mitgliedern der Lehrkanzel für Organische Chemie, insbesondere Herrn Doz. *H. Falk*, Herrn Dr. *O. Hofer*, Frau Dr. *E. Langer* und Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen sowie für ihr Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. *E. Haslinger* danke ich für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren mit dem vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellten Gerät (Varian XL-100).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon ausgeführt. Die Schmelzpunkte (Schmp.) wurden am *Kofler*-Heiztischmikroskop (Thermometerablesung) ermittelt und sind korrigiert. Zur Charakterisierung und Strukturermittlung kamen folgende Geräte zum Einsatz: Varian XL-100 (¹H-NMR), Varian-MAT CH 7 (*MS*) und Perkin-Elmer 237 (*IR*). Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) verwendet.

1,10-Dioxo-[2.2]metacyclophan (11)

1,2 g **14** wurden in einer Mischung aus 20 ml *THF* und 4 ml Wasser bei 0° gerührt. Dazu tropfte man innerhalb von 2 Min. eine Lösung von 5 g *N*-Bromsuccinimid (*NBS*) (in 30 ml Aceton + 4 ml H₂O). Nach 15 bis 30 Min. wurde das überschüss. *NBS* mit einer wäßr. Na₂SO₃-Lösung zerstört, das *THF* möglichst vollständig bei 30° im Vak. entfernt, H₂O zugesetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Die org. Phase wurde zweimal mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vak. verdampft und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Petroläther (Sdp. 60—70°) ausgekocht. Beim Erkalten der Extrakte kristallisierten 500 mg (74% d. Th.) **11** aus, Schmp. 144°²⁵, C₁₆H₁₂O₂ (236,26).

MS (*m/e*): 236 (83, Molekülion), 235 (9), 221 (6), 209 (7), 208 (40), 207 (17), 194 (15), 181 (7), 180 (42), 179 (71), 178 (31), 177 (7), 176 (6), 166 (25), 165 (100), 152 (10), 151 (6), 104 (44).

NMR (CDCl₃): δ = 7,50—7,15 (*m*, 6 H; H an C-4, C-5, C-6, C-12, C-13 und C-14), 5,90 („s“, 1 H; H an C-8), 4,18 („s“, 1 H; H an C-16), 3,86 und 3,50 (*ABq*, *J*_{AB} = 14 Hz, 4 H; H an C-2 und C-9) ppm.

1,10-Dioxo-4,6,8-trimethyl-[2.2]metacyclophan (12)

Die Darstellung erfolgte wie bei **11**; aus 500 mg **15** erhielt man 160 mg **12** (53% d. Th.), Schmp. 115° (aus Methanol).

MS (m/e): 278 (35, Molekülion), 264 (15), 263 (72), 251 (9), 250 (38), 235 (18), 222 (30), 208 (21), 207 (100), 206 (10), 193 (13), 192 (31), 191 (12), 131 (23), 129 (13), 116 (13), 115 (15).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,30\text{--}6,95$ (*m*, 3 H; H an C-12, C-13 und C-14), 6,85 (*,s''*, 1 H; H an C-5), 3,90 und 3,45 (*ABq*, $J_{AB} = 15$ Hz, 4 H; H an C-2 und C-9), 3,85 (*,s''*, 1 H; H an C-16), 2,29 (*s*, 6 H; Methylgruppen an C-4 und C-6), 0,99 (*s*, 3 H; Methylgruppen an C-8) ppm.

Bispropylthioketal des 1,10-Dioxo-[2.2]metacyclophans (14)

Eine Mischung von 7,05 g (22,5 mMol) Isophthalaldehyd-bispropylthioketal²⁶ in 105 ml *THF* versetzte man unter Rühren bei -30°C innerhalb von 10 Min. mit 44 mMol *n*-Butyllithium (2*n*-Lösung in *n*-Hexan). Nach 3 Stdn. wurden 5,94 g (22,5 mMol) 1,3-Dibromomethylbenzol in 100 ml *THF* langsam (3—4 Stdn.!) zuge tropft und danach das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Eindampfdruckstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, mehrmals mit H₂O gewaschen, getrocknet (CaCl₂), eingeeengt und mit 20 ml Benzol aufgeköcht; es kristallisierten 4,5 g (48% d. Th.) **14**; Schmp. 240—245°, C₂₂H₂₄S₄ (416,65).

MS (m/e): 416 (44, Molekülion), 313 (27), 311 (100), 279 (7), 238 (13), 234 (7), 203 (11), 202 (29).

NMR (CDCl₃): $\delta = 7,99$ (acht Linien, 2 H; H an C-12 und C-14), 7,45 (acht Linien, 1 H; H an C-13), 7,1 (*m*, 3 H; H an C-4, C-5 und C-6), 6,51 (*t*, $J_{C-13-C-16} = 0,5$ Hz, $J_{C-12-C-16} = J_{C-14-C-16} = 1,9$ Hz, 1 H; H an C-16), 3,90 (*,s''*, 1 H; H an C-8), 3,20 und 2,45 (*ABqu*, $J_{AB} = 12$ Hz, 4 H; H an C-2 und C-9), 3,15—1,80 (*m*, 12 H; S—CH₂CH₂CH₂—S) ppm.

Bispropylthioketal des 4,6,8-Trimethyl-1,10-dioxo-[2.2]metacyclophans (15)

Eine Lösung von 4,7 g (15 mMol) Isophthalaldehyd-bispropylthioketal in 100 ml absol. *THF* wurde unter Rühren und Kühlen (-30°) mit 30 mMol *n*-Butyllithium (2*n*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt. Nach 2 Stdn. tropfte man 3,24 g 1,3,5-Trimethyl-2,4-dichlormethylbenzol in 100 ml *THF* innerhalb von 6 Stdn. zu, entfernte das Lösungsmittel und nahm in CH₂Cl₂ auf. Waschen mit H₂O, Trocknen über CaCl₂, Verdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstandes aus Toluol ergaben 3,1 g (53% d. Th.) **15**; Schmp. 308°, C₂₅H₃₀S₄ (458,73).

MS (m/e): 458 (30, Molekülion), 383 (8), 351 (10), 314 (8), 313 (24), 312 (41), 310 (100), 279 (8), 262 (6), 238 (16), 230 (8), 229 (6), 215 (7), 194 (6), 164 (13).

NMR (CDCl₃): $\delta = 8,05$ (*m*, 2 H; H an C-12 und C-14), 7,34 (*m*, 1 H; H an C-13), 6,84 (*,s''*, 1 H; H an C-5), 6,47 (*t*, 1 H; H an C-16), 3,65 und 2,79 (*ABqu*, $J_{AB} = 12,5$ Hz, 4 H; H an C-2 und C-9), 4,4—1,7 (*m*, 12 H; Methylenprotonen der Thioketalgruppierung), 2,58 (*s*, 6 H; H der Methylgruppen an C-4 und C-6), 0,32 (*s*, 3 H; H der Methylgruppe an C-8) ppm.

Bispropylketal des 1,10-Dioxo-[2.2]metacyclophans (16)

110 mg (0,47 mMol) **11**, 200 mg (2,63 mMol) 1,3-Propandiol und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurden 6 Stdn. unter Verwendung eines Wasserabscheiders unter Rückfluß gekocht. Waschen der org. Phase mit 5proz.

NaHCO₃, Trocknen (Na₂SO₄) und Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. lieferten 130 mg (91% d. Th.) **16**; Schmp. 236—237° (aus Benzol).

MS (m/e): 352 (87, Molekülion), 295 (16), 248 (16), 247 (100), 237 (12), 208 (8), 191 (6), 190 (10), 189 (59), 180 (10), 179 (19), 178 (11), 174 (*m*^{*}, 352 → 247), 165 (21), 163 (8), 162 (35), 149 (38), 145,5 (*m*^{*}, 189 → 247), 118 (10), 105 (20), 104 (59), 103 (11).

NMR (CDCl₃): δ = 7,55—7,1 (*m*, 6 H; H an C-4, C-5, C-6, C-12, C-13 und C-14), 5,18 („*s*“, 1 H; H an C-16), 4,15 („*s*“, 1 H; H an C-8), 3,14 und 2,40 (*ABqu*, *J*_{AB} = 12 Hz, 4 H; H an C-2 und C-9), 2,70—2,0 (*m*, 12 H; O—CH₂—CH₂—CH₂—O) ppm.

Literatur

- ¹ R. Bucourt, in: Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. 8, S. 169. 1974.
- ² E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis. Wiley. 1965.
- ³ D. H. R. Barton, A. J. Head und P. J. May, J. Chem. Soc. **1957**, 935.
- ⁴ C. Sandris und G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. **1958**, 1524.
- ⁵ W. Klyne und V. Prelog, Experientia **16**, 521 (1960).
- ⁶ C. J. Brown, J. Chem. Soc. **1953**, 3265.
- ⁷ L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. **35**, 495 (1949).
- ⁸ R. Bucourt und D. Hainaut, Bull. Soc. Chim. **1965**, 1366.
- ⁹ H. Falk, private Mitteilung.
- ¹⁰ E. Langer und H. Lehner, Tetrahedron Letters **1974**, 1357.
- ¹¹ C. Glotzmann, E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 354 (1974).
- ¹² C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Mh. Chem. **105**, 907 (1974).
- ¹³ E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **104**, 1154 (1973); Tetrahedron Letters **1973**, 1143.
- ¹⁴ E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **104**, 1484 (1973).
- ¹⁵ M. Fujimoto, T. Sato und K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 600 (1967).
- ¹⁶ F. Vögtle, Tetrahedron Letters **1968**, 3623.
- ¹⁷ H. W. Gschwend, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8430 (1972).
- ¹⁸ J. R. Fletscher und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1969**, 1504.
- ¹⁹ R. W. Griffin und N. Orr, Tetrahedron Letters **1969**, 4567.
- ²⁰ F. Vögtle, R. Schäfer, L. Schunder und P. Neumann, Ann. Chem. **734**, 102 (1970).
- ²¹ H. T. Kalff und C. Romers, Acta Cryst. **20**, 490 (1966); E. L. Eliel, Accts. Chem. Res. **3**, 1 (1970).
- ²² A. J. De Kok und C. Romers, Rec. Trav. Chim. **89**, 313 (1970).
- ²³ Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions (A. D. Nitchell und L. C. Cross, Hrsg.). London: The Chem. Soc. 1958.
- ²⁴ C. J. Brown, J. Chem. Soc. **1953**, 3278.
- ²⁵ T. Hylton und V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6887 (1968).
- ²⁶ B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Ann. Chem. **766**, 16 (1972).

Dr. H. Lehner
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich