

# ABSOLUTE KONFIGURATION UND CIRCULARDICHROISMUS VON OPTISCH AKTIVEN [2.2]PARACYCLOPHAN-DERIVATEN

H. FALK, P. REICH-ROHRWIG und K. SCHLÖGL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 9 September 1969; Received in the UK for publication 18 September 1969)

**Zusammenfassung**—Ausgehend von optisch aktiver [2.2]Paracyclophancarbonsäure (1) und 3-([2.2]-Paracyclophanoyl)-propionsäure (16) wurden 20 optisch aktive Derivate und Folgeprodukte dargestellt und untereinander chemisch korreliert. Die absoluten Konfigurationen wurden durch kinetische Racematspaltung des Anhydrids von 1 mit (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin und durch Anwendung der Methode von Horeau auf zwei epimere Carbinole (18 und 19) ermittelt. Sie sind (*R*) für (-)-1 und (-)-16.

Der Circulardichroismus der beschriebenen Verbindungen wird (vor allem in Hinblick auf die Konfiguration) zusammen mit den Absorptionsspektren diskutiert.

**Abstract**—Starting from optically active [2.2]paracyclophancarboxylic acid (1) and 3-([2.2]paracyclophanoyl)propionic acid (16) 20 optically active derivatives and subsequent products were prepared and configurationally correlated. The absolute configurations were established by kinetic resolution of the anhydride of 1 with (-)- $\alpha$ -phenethylamine and by application of Horeau's method to two epimeric carbinols (18 and 19) as being (*R*) for (-)-1 and (-)-16.

The circular dichroism of the compounds described is discussed together with the absorption spectra—mainly with a view to the configuration.

## EINLEITUNG

CHIRALE Derivate des [2.2]Paracyclophans\* kann man hinsichtlich des Ursprungs ihrer Isomerie unter die Torsions(stereo)isomeren einordnen;<sup>2</sup> es ist hier ja die Drehung um Einfachbindungen so stark behindert, dass eine Umwandlung von Isomeren ineinander ( $\equiv$  Racemisierung) nicht möglich ist. Dieser Klassifizierung nach der molekularen Ursache für das Auftreten von optischen Isomeren ( $\equiv$  Chiralität) steht jene gegenüber, die auf der Symmetrie des Systems beruht. Die letztgenannte Einteilung ist auch mit jenem Prinzip identisch, nach dem die stereochemische Nomenklatur chiraler Verbindungen erfolgt.<sup>3</sup>

\* Die Nomenklatur des [2.2]Paracyclophans stellt einen Spezialfall der Nomenklatur von Cyclophanensystemen dar.<sup>1</sup> "Para-" gibt an, dass zwei Aromaten in *para*-Stellung überbrückt sind; die Zahlen in [ ] geben die Längen der Brücken an. Die verwendete Stellungsbezeichnung (sie beginnt am Ende der längsten Brücke, läuft über den höher substituierten Ring im Uhrzeigersinn und geht dann über die zweite Brücke auf den anderen Ring über; demnach wird z. B. 1 als [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäure bezeichnet) ist aber inkorrekt. 1. hat eine Bezeichnung in der angegebenen Weise auch eine stereochemische Konsequenz: man benennt ja nur ein einziges Enantiomere, setzt also die Kenntnis seiner Absolutkonfiguration voraus, und 2. muss die Benennung von Verbindungen mit anellierten Systemen, wie 17–20 gemäss IUPAC-Regel A21–5 so erfolgen, dass die Bezeichnung des anellierten Systems Vorrang hat (die peripheren Seiten der Basiskomponente werden mit *a*, *b*, *c* und *d* bezeichnet, die Brückenatome erhalten damit neue Stellungsnummern). So heisst die Verbindung 17 korrekt 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[d][2.2]paracyclophan und nicht 4,5-Tetramethylen-17-Keto[2.2]paracyclophan.<sup>1</sup>

Wir verwenden den vom Trivialnamen abgeleiteten Namen (IUPAC-Regel A12–2), wobei bei Kenntnis der Konfiguration die stereochemische Nomenklatur<sup>3</sup> (*R*, *S*) zur Anwendung kommt.

So kann man Ansa-Verbindungen, Paracyclophane, "sterisch gehinderte" Alkene (z.B. *trans*-Cycloocten), Biaryle, Spirane und Allene zu den Torsionsisomeren zählen; unter Berücksichtigung des Symmetriearguments sind die drei erstgenannten Verbindungstypen jedoch den planar-chiralen, die letzteren den axial-chiralen Verbindungen zuzuordnen.<sup>4</sup>

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wandte sich das Interesse der Stereochemiker in zunehmendem Masse den axial- und planar-chiralen Verbindungen zu.<sup>5</sup> Einerseits wurden mit Hilfe chemischer Methoden innerhalb der Verbindungsklassen einzelne Vertreter untereinander konfigurativer verknüpft,<sup>6</sup> und dann die absoluten Konfigurationen von Schlüsselsubstanzen ermittelt;<sup>7</sup> andererseits wurden auch die optischen Eigenschaften, wie Absorptionsspektren, optische Rotationsdispersionen (ORD) und Circular dichroismus (CD)<sup>8</sup> z.T. eingehender studiert.

Cram und Allinger hatten erstmals ein optisch aktives [2.2]Paracyclophanderivat, die [2.2]Paracyclophancarbonsäure (1), dargestellt, um die Starrheit des Systems zu beweisen.<sup>9</sup>

Es schien von grossem Interesse, nicht nur die absolute Konfiguration von 1 zu ermitteln, sondern auch ihre optischen Eigenschaften sowie die ihrer Derivate und Folgeprodukte eingehender zu untersuchen; darüber soll im folgenden berichtet werden.

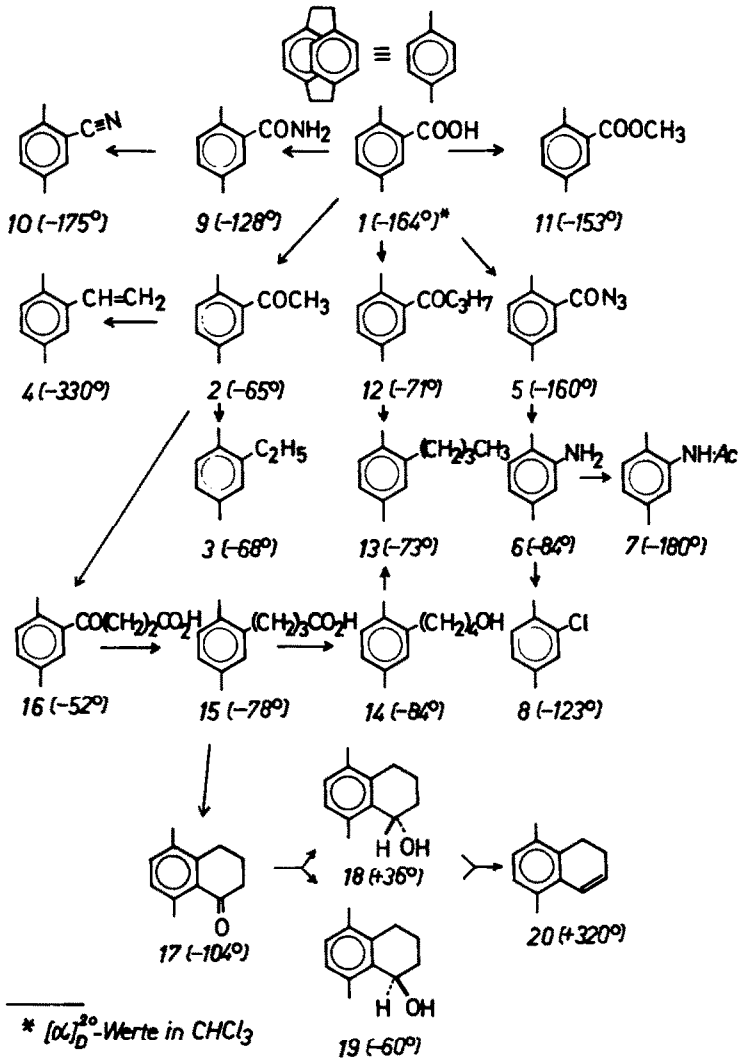
#### SYNTHESEN UND KONSTITUTION VON [2.2]PARACYCLOPHANDERIVATEN

Die Darstellung der in der Formelübersicht gezeigten Verbindungen 1–20 erfolgte im wesentlichen nach den von Cram und Mitarbeitern beschriebenen Verfahren. In der Übersicht sind bereits die optisch aktiven Verbindungen mit ihren korrekten Konfigurationen und absoluten Drehungen angegeben.

Acetylierung von [2.2]Paracyclophan (dargestellt nach<sup>10</sup>) lieferte racem. 2, das durch eine Bromoformreaktion zur Carbonsäure 1 abgebaut wurde.<sup>9</sup> Durch Reaktion des Säurechlorids von 1 mit  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  (vgl.<sup>11</sup>) erhielt man gleichfalls 2 (diese Reaktion ist zur Darstellung von optisch aktivem 2 wichtig). Aus 2 ist durch Reduktion mit LAH und nachfolgende Dehydratisierung der gebildeten Carbinole mit  $\text{KHSO}_4$  die Vinylverbindung 4, durch Clemmensen-Reduktion das Alkylderivat 3 zugänglich.<sup>12</sup> Aus dem Chlorid von 1 erhielt man ferner das Azid 5, das zum Amin 6 abgebaut werden konnte (aus letzterem sind das Acetylderivat 7 und durch Sandmeyer-Reaktion das Chlorderivat 8 zugänglich<sup>9</sup>), das Amid 9, das Nitril 10 (durch Dehydratisierung von 9), und durch Reaktion mit  $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  (in Analogie zu 2) das Butyryl-derivat 12. Aus 1 wurde mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  der Ester 11 dargestellt.

Das Derivat 12 wurde nach Clemmensen zum Butyl-paracyclophan 13 reduziert, das—wie aus der Formelübersicht hervorgeht—ein wichtiges Bindeglied für die Korrelation der von 1 und 16 abgeleiteten Paracyclophanderivate darstellt.

Die Bildung der Ketosäure 16 aus 2 durch Reaktion mit Bromessigsäure<sup>13</sup> verlief recht unbefriedigend und ergab lediglich die stereochemische Korrelation von 2 mit 16. 16 war viel besser durch Acylierung von [2.2]Paracyclophan mit Bernstein-säureanhydrid/ $\text{AlCl}_3$  zugänglich;<sup>14</sup> Clemmensen-Reduktion von 16 ergab die Buttersäure 15, die einerseits mit LAH zum Butanol 14 reduziert, und andererseits mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  zum Keton 17 cyclisiert wurde.<sup>14</sup> 14 konnte über sein Tosylat zum erwähnten Butylderivat 13, das Keton 17 mit LAH oder  $\text{NaBH}_4$  zu einem Gemisch der



durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) trennbaren, epimeren Carbinole 18 und 19 reduziert werden. 18 und 19 waren mit  $\text{KHSO}_4$  zum Cyclohexandienderivat 20 dehydrierbar.

Die Konstitutionen der erwähnten Verbindungen 1–20 konnten in den meisten Fällen auf Grund der Identität mit den von Cram beschriebenen Produkten gesichert werden (s.exp. Teil). Für die Konfigurationsermittlung (s.S. 006) war vor allem die Klärung der Struktur der stereoisomeren Carbinole 18 und 19 von Bedeutung; sie erfolgte auf Grund der Interpretation der NMR-Spektren, die schon von Cram für die Strukturermittlung epimerer Carbinole des Typs Cyclophanyl— $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  mit Erfolg herangezogen worden waren.<sup>15</sup>

Im *exo*-Carbinol 19 sind die Protonen des aromatischen Ringes (im Gegensatz zu 18) kaum einem allfälligen Anisotropieeffekt der OH-Gruppe ausgesetzt; es ist

daher das NMR-Spektrum jenem des Tetrahydro-benzo[*d*][2.2]paracyclophans<sup>14</sup> analog. Hingegen sind im *endo*-Isomeren **18** wegen des Einflusses der OH-Gruppe benachbarte Aromaten-Protonen magnetisch nichtäquivalent, weshalb das NMR-Spektrum von **18** (im Aromatenbereich) komplex ist (vgl. Abb. 1).

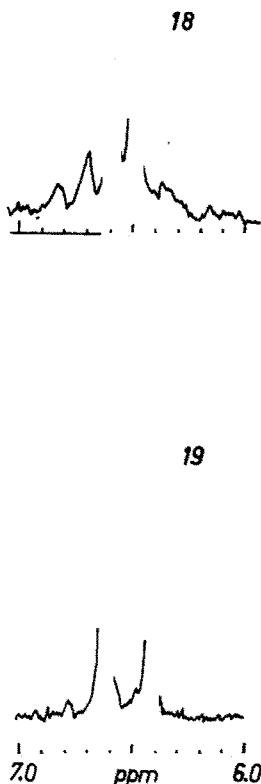


ABB. 1 NMR-Spektren von *endo*- und *exo*-4-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[*d*][2.2]-paracyclophan (**18**, **19**).

Dieses Ergebnis ist jedoch nicht in Einklang mit den Resultaten der Reduktion von **17** mit komplexen Hydriden und der Adsorbierbarkeit am DC: Während bei der Reduktion strukturell analoger Metallocenketone das *endo*-Derivat im Überschuss gebildet und am DC weniger stark adsorbiert wird<sup>5b, 18</sup> (höherer  $R_f$ -Wert), entsteht bei der Reduktion von **17** das rascher wandernd *exo*-Carbinol **19** als Hauptprodukt.

Die von Nugent auf Grund der Adsorbierbarkeiten der isomeren Carbinole (**18**, **19**) getroffene Konfigurationszuordnung<sup>16a</sup> (sowie die darauf basierende Diskussion der NMR-Spektren; vgl. auch Abb. 1)<sup>16b</sup> widerspricht daher gleichfalls der von uns postulierten.

Im vorliegenden Fall scheint uns jedoch die Zuordnung auf Grund der NMR-Spektren eindeutig zu sein.

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung bzw. -bestätigung waren auch die Massenspektren (MS) der [2.2]Paracyclophane von Interesse; sie sind u. W. bisher noch nicht beschrieben,\* weshalb kurz darauf eingegangen werden soll:

\* Die MS der [3.3]-Paracyclophane werden bei<sup>17</sup> diskutiert.

Charakteristisch ist das Auftreten der Bruchstücke  $m/e = 77(\text{C}_6\text{H}_5^+)$ ,  $78(\text{C}_6\text{H}_6^+)$ ,  $91(\text{C}_7\text{H}_7^+)$  und bei den monosubstituierten Derivaten  $104(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2^+)$ , das aus einer "Benzylspaltung" stammt. Neben den Molgewichtsspitzen meist hoher Intensität finden sich bei den substituierten Derivaten Bruchstücke, die für die funktionellen Gruppen charakteristisch sind. Dabei ist die Ladung meist am höher substituierten Teil lokalisiert, der aus einer "Benzylspaltung" resultiert; deshalb zeigt sich oft ein intensiver peak mit  $m/e = M - 104$ . Bei den Carbinolen **18** und **19** erfolgen praktisch identische Fragmentierungen: primär verläuft die Dehydratisierung ( $M - 18$ ), hierauf tritt "Benzylspaltung" auf ( $M - 18 - 104$ ), der dann die üblichen Bruchstücke folgen (vgl. exp. Teil).

#### RACEMATSPALTUNG, OPTISCHE REINHEIT UND KONFIGURATIVE KORRELATION (RELATIVE KONFIGURATION)

Cram und Allinger hatten die Säure **1** über die diastereomeren Brucinsalze gespalten und dabei nach fünfmaliger Kristallisation ein  $[\alpha]_D^{20}$  von  $+160^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) gefunden.<sup>9</sup> Auf die optische Reinheit von **1** wurde aus der Konstanz des Drehwertes bei weiteren Spaltungsoperationen, dem Schmelzverhalten von aktivem **1** und dem Erreichen identischer Drehwerte für die beiden Enantiomeren geschlossen.

Wir konnten bereits nach zweimaliger Kristallisation der Salze von **1** mit  $(-)\text{-}\alpha\text{-Phenäthylamin}$  aus Äthanol einen  $[\alpha]_D^{20}$ -Wert von  $+164^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) erzielen,<sup>\*19</sup> der auch bei weiterem Umkristallisieren des Salzes konstant blieb.

Ein kürzlich beschriebenes Verfahren zur Ermittlung der optischen Reinheit ( $p$ ), das auf der Auswertung der Intensitäten diastereotoper Protonen (im NMR-Spektrum) beruht,<sup>20</sup> und das wir mit Erfolg bei der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**21**) angewendet hatten,<sup>21</sup> versagte bei **1**. Die Methylsignale der diastereomeren- $\alpha$ -Phenäthylamide sind im NMR-Spektrum nicht unterscheidbar.

Der Wert von  $164^\circ \pm 2$  entspricht aber mit hoher Wahrscheinlichkeit optisch reinem **1** ( $p = 100\%$ ), da er ja mit zwei verschiedenen Spaltungsmethoden erreicht wurde.

Das  $\alpha$ -Phenäthylaminsalz der zweiten Schlüsselsubstanz, der Säure **16**, konnte nicht kristallin erhalten werden. **16** wurde daher über die diastereomeren Cinchonidinsalze gespalten. Hier war eine Kristallisation bis zur konstanten Drehung nicht erforderlich, da sich die optische Reinheit ja aus der chemischen Korrelation mit **1** (über **13**) ergab.

Die konfigurative Korrelation der optisch aktiven Schlüsselsubstanzen **1** und **16** folgt eindeutig aus den früher beschriebenen und in der Formelübersicht zusammengefassten chemischen Umwandlungen.

Die Verknüpfung von  $(-)\text{-}\mathbf{1}$  mit  $(-)\text{-}\mathbf{16}$  erfolgte demnach [ausser durch Umsetzung von  $(-)\text{-}\mathbf{2}$  mit  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$  zu  $(-)\text{-}\mathbf{16}$ , die, wie erwähnt, sehr unbefriedigend verlief] durch die Reaktionsfolgen  $(-)\text{-}\mathbf{1} \rightarrow (-)\text{-}\mathbf{12} \rightarrow (-)\text{-}\mathbf{13}$  einerseits und  $(-)\text{-}\mathbf{16} \rightarrow (-)\text{-}\mathbf{15} \rightarrow (-)\text{-}\mathbf{14} \rightarrow (-)\text{-}\mathbf{13}$  andererseits.

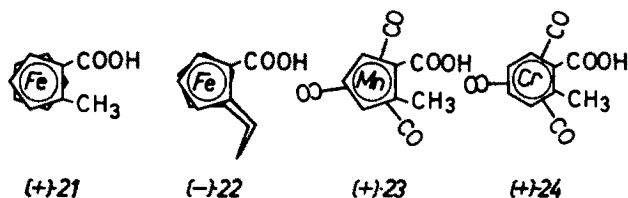
Es waren somit 20 optisch aktive Paracyclophanderivate bezüglich ihrer Konfiguration untereinander korreliert.

#### ABSOLUTE KONFIGURATION

Aus der Ermittlung der absoluten Konfiguration einer dieser Substanzen (**1-20**) mussten sich dann zwangsläufig die Konfigurationen aller Verbindungen ergeben.

\* Die minimale Diskrepanz zwischen  $160^\circ$  und dem von uns gefundenen Wert kann zwanglos aus der Verwendung eines lichtelektrischen Polarimeters (vgl. exp. Teil) erklärt werden. Die  $[\alpha]_D$ -Werte aller mit **1** korrelierten Verbindungen sind auf  $164^\circ$  umgerechnet und entsprechen daher optisch reinen Enantiomeren (vgl. die Formelübersicht).

Die absolute Konfiguration der Säure **1** konnte durch eine kinetische Racematspaltung ihres racem. Anhydrids mit  $(-)\alpha$ -Phenäthylamin ermittelt werden: Bei dieser kinetisch kontrollierten Amidierung wurde rechtsdrehendes **1** in einer optischen Ausbeute von 3-8% freigesetzt.<sup>19</sup> Wegen der gleichartigen Topologie der Umgebung der Carboxylgruppe mit jener in  $\alpha$ -substituierten Metallocencarbonsäuren (wie **21** bis **24**), deren Konfigurationen (z.T. durch Röntgenstrukturanalyse) eindeutig gesichert sind,<sup>5b</sup> können die Ergebnisse dieser kinetischen Racematspaltungen verglichen werden. Demnach besitzt  $(+)\text{-1}$  die gleiche Konfiguration wie die Metallocencarbonsäuren der gezeigten Konfiguration, die gleichfalls bei der Umsetzung ihrer Anhydride mit  $(-)\alpha$ -Phenäthylamin erhalten wurden, nämlich  $(+)\text{-}(S)$  bzw.  $(-)\text{-}(R)$ .\*



Eine weitere unabhängige Methode zur Ermittlung der absoluten Konfiguration der beschriebenen Derivate des [2.2]Paracyclophans ergibt sich aus der Bestimmung der Konfiguration der Chiralitätszentren in **18** bzw. **19**. Die Konfiguration des asymmetrischen Carbinol-C-Atoms ist ja der des planar-chiralen Teils eindeutig verknüpft, wenn man also die relative Lage der OH-Gruppe zum Cyclophanrest (*exo* oder *endo*) kennt (s.dazu S. 004), dann ergibt sich aus der Kenntnis der Konfiguration des Chiralitätszentrums die "Gesamt-konfiguration".

Dieses Prinzip hatten wir mit Erfolg zur Konfigurationsermittlung analog gebauter, optisch aktiver Metallocene angewendet;<sup>22</sup> die Ergebnisse wurden später durch unabhängige Methoden bestätigt.<sup>23</sup>

Die Konfiguration des Carbinol-C-Atoms ist hier, wie in vielen anderen Fällen mit Hilfe der Methode von Horeau<sup>24</sup> bestimmbar.

Aus dem *exo*-Carbinol  $(-)\text{-19}$  wurde bei der Umsetzung mit dem racem. Anhydrid der  $\alpha$ -Phenylbuttersäure rechtsdrehende Säure freigesetzt: Das Chiralitätszentrum besitzt demnach die Konfiguration  $(R)$ . Entsprechend verhielt sich das *endo*-Isomere **18**: Freigesetzte linksdrehende Säure zeigt die Konfiguration  $(S)$  für das asymmetrische C-Atom an, die optischen Ausbeuten betragen um 15%.

Daraus folgt für die Planarchiralität von  $(+)\text{-18}$ ,  $(-)\text{-19}$  und damit auch für  $(-)\text{-17}$  die absolute Konfiguration  $(S)$  (vgl. die Formelübersicht).

Beide Methoden ergaben also übereinstimmende Ergebnisse bezüglich der absoluten Konfiguration von  $(-)\text{-1}$  und  $(-)\text{-17}$ , wie aus der in der Formelübersicht gezeigten chemischen Korrelation von **1** und **17** (über **13**) hervorgeht.

#### CIRCULARDICHROISMUS UND ELEKTRONENABSORPTIONSSPEKTREN

Der CD der Verbindungen **1-20** wurde in Hinblick auf drei Aspekte eingehender untersucht:

Einmal sollte zur Ermittlung der absoluten Konfiguration die Oktantenregel auf den  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang des Aryl-C=O-Chromophors in **2** bzw. **17** angewendet werden.

\* Zur stereochemischen Nomenklatur von planar-chiralen Verbindungen und Metallocenen siehe<sup>3</sup> und<sup>5b</sup>

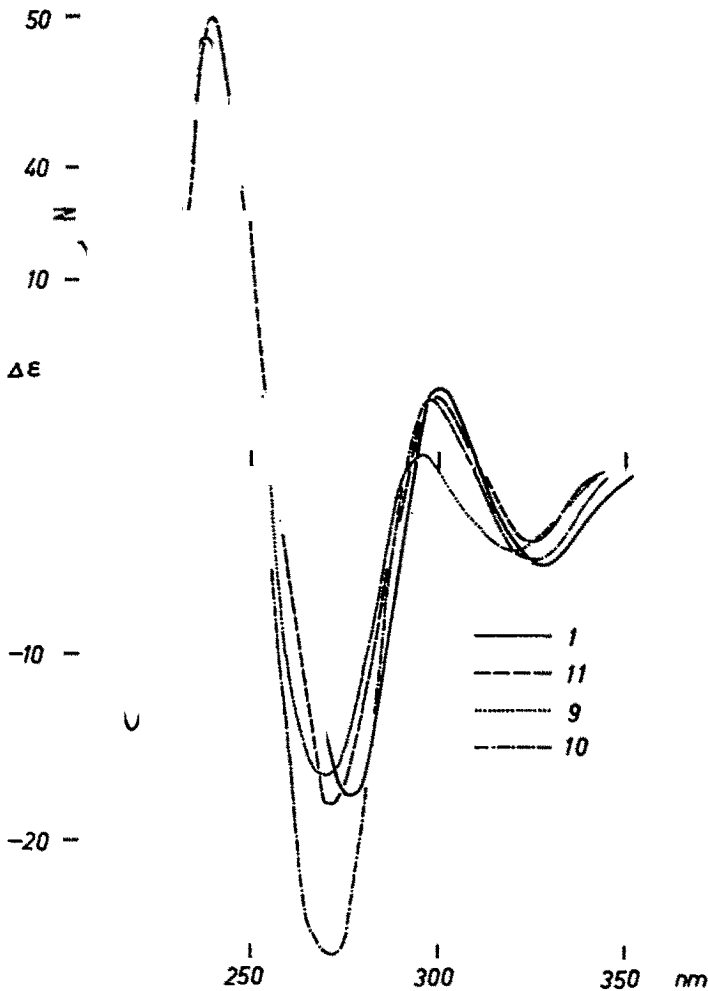


Abb. 2 CD von 1, 9, 10 und 11.

Weiters wollten wir den Zusammenhang zwischen Elektronenabsorption und CD studieren, und schliesslich schien es von Interesse, Regelmässigkeiten zwischen der Konfiguration der Paracyclophane und den Vorzeichen der beobachteten Cotton-effekte aufzufinden.

#### ERGEBNISSE

In den Abb. 2 bis 6 sind die CD-Kurven der Verbindungen 1–20 wiedergegeben. Sie sind auf optische Reinheit korrigiert und entsprechen alle der Absolutkonfiguration (R); bei den überbrückten Derivaten sind daher die CD-Kurven von (+)-17, (–)-18, (+)-19 und (–)-20 gezeigt.

*Der  $n-\pi^*$ -Übergang der C=O-Gruppe in 2 und 17.*

Zur Anwendung der von Snatzke für den  $n-\pi^*$ -Übergang von Enonen (wie 2

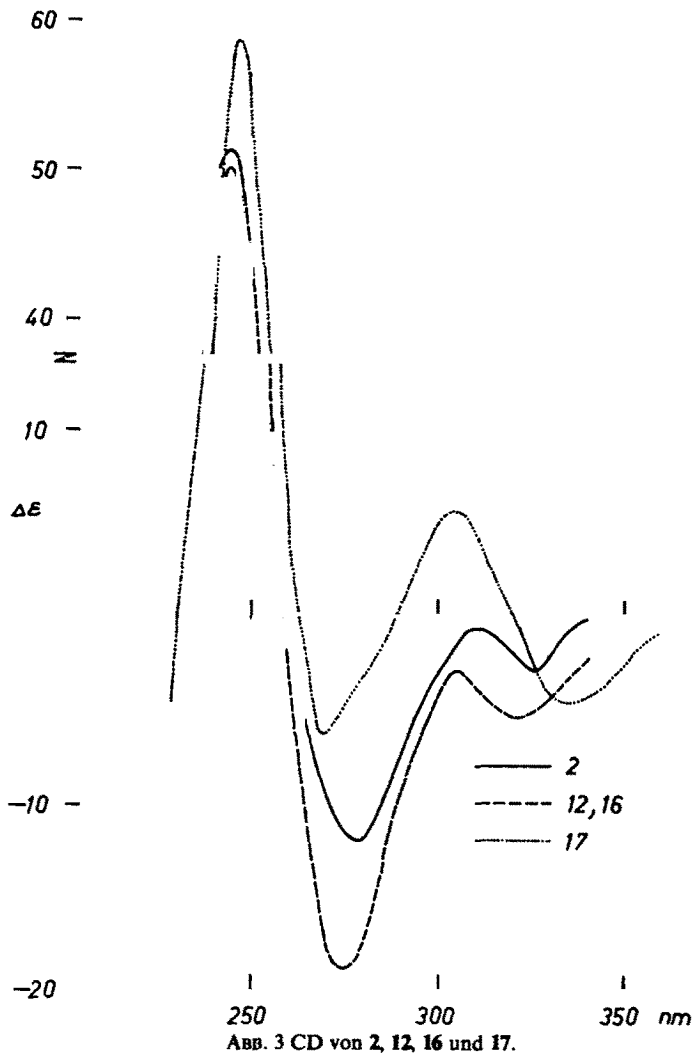


ABB. 3 CD von 2, 12, 16 und 17.

oder 17) modifizierten Oktantenregel<sup>25</sup>—und damit für die Konfigurationsermittlung aus optischen Daten—ist natürlich die Kenntnis des diesem Übergang entsprechenden Cottoneffektes Voraussetzung. Wie jedoch aus den Abb. 2 bis 6 hervorgeht, kann der CD des Absorptionsgebietes um 330 nm nicht ohne weiteres einem solchen Übergang zugeordnet werden. Die CD-Kurven der Paracyclophane ohne C=O-Chromophor (wie z.B. 10) zeigen in diesem Gebiet noch Ausläufer der optischen Aktivität des Cyclophansystems selbst.

Das Problem bestand also in einer Trennung von  $n-\pi^*$ -Effekt und dem "Cyclophan-hintergrund".

In allen untersuchten Verbindungen (mit Ausnahme des cyclischen Ketons 17)

\* Bei den gemessenen Derivaten tritt zusätzlich zwischen 360 und 370 nm eine schwache CD-Bande ( $\Delta\epsilon \sim 0.3$ ) auf, die jedoch in den Abb. 2–6 nicht berücksichtigt wurde; es könnte sich hierbei um einen Singlett-Triplett-Übergang handeln.<sup>26</sup>



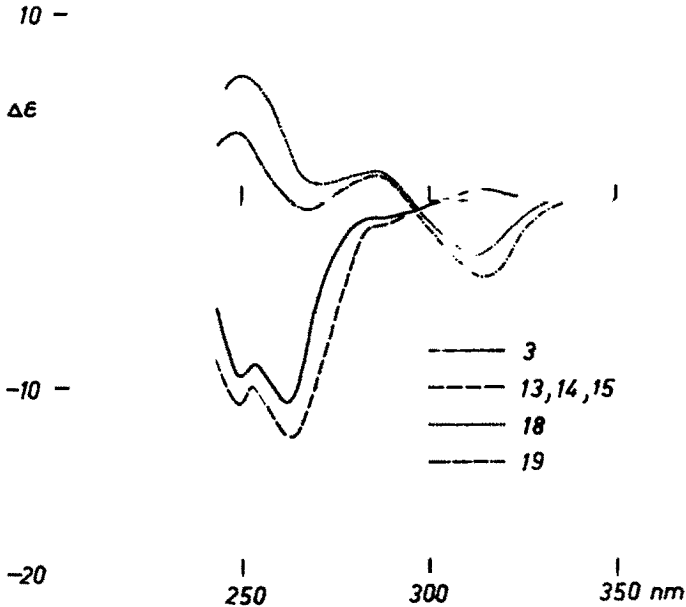


ABB. 4 CD von 3, 13, 14, 15, 18 und 19.

ist der längstwellige ausgeprägte Cottoneneffekt um 320 nm zu finden.\* Bei 17 liegt er bei 336 nm. Dass beim Acetylderivat 2 dieser Effekt gleichfalls bei 325 nm auftritt, könnte aus dem Vorliegen eines Konformationsgleichgewichtes (zwischen *s-cis* und *s-trans*-Acetyl) erklärt werden.<sup>27</sup> Ein solches Gleichgewicht führt ja zu einer Verschiebung des CD-Extremums gegenüber der Wellenlänge des elektronischen Überganges, bzw. zu einer Wellenlängenabhängigkeit in Form eines liegenden "S".<sup>28</sup> Ein derartiges Konformationsgleichgewicht müsste sich in der Temperaturabhängigkeit des CD manifestieren, die bei Verbindungen ohne möglichem Konformationsgleichgewicht nicht in Erscheinung treten dürfte.

Wir haben deshalb die Temperaturabhängigkeit des CD von 2, 3, 10 und 17 im Bereich von  $-80^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengefasst;\* es folgt daraus, dass der CD von 2 im Vergleich zu 3, 10 und 17 stärker von der Temperatur abhängig ist.

Der Cottoneneffekt von 2 um 320 nm wird mit abnehmender Temperatur intensiver als bei 17. Diese stärkere Änderung beim offenkettigen Derivat ist offensichtlich auf das oben erwähnte Konformationsgleichgewicht zurückzuführen. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die bevorzugte Konformation eines *ortho*-substituierten Acetophenons diejenige ist, in der die Acetylgruppe *s-cis* orientiert ist, d.h. der Sauerstoff zum benachbarten Substituenten hin gerichtet ist.<sup>29</sup> Daraus kann man schliessen, dass der Cottoneneffekt dieser bevorzugten Konformation von 2 (bezüglich des  $n-\pi^*$ -Überganges) ein negatives Vorzeichen besitzt. Dieser Effekt ist dem aus dem Cyclophanensystem stammenden überlagert, dessen relative Änderung mit der Temperatur aus den Messdaten von 17 ersichtlich ist.

\* Zur besseren Veranschaulichung wurden die  $\Delta\epsilon_{\lambda,1}^T$ -Werte von 2, 3 und 10 auf den  $\Delta\epsilon_{336,17}^{293}$ -Wert von 17 wie folgt umgerechnet:

$$\Delta\epsilon_{\lambda,1, \text{Korr.}}^T = \frac{\Delta\epsilon_{\lambda,1}^T \cdot \Delta\epsilon_{336,17}^{293}}{\Delta\epsilon_{\lambda,1}^{293}}$$

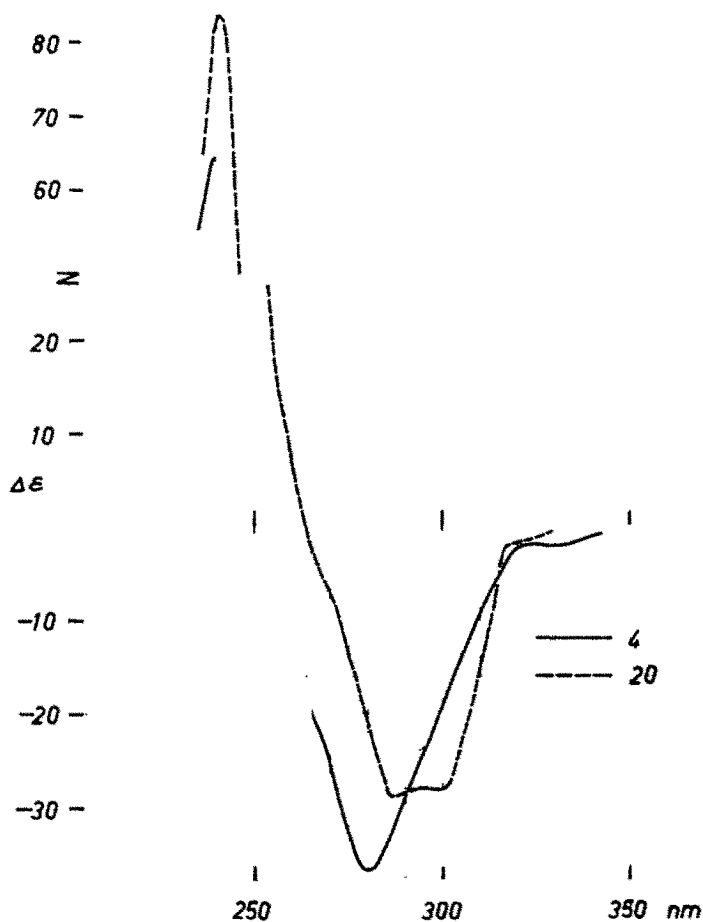


Abb. 5 CD von 4 und 20.

Die bevorzugte Konformation in (*R*)-2 sollte also die gleiche sein wie sie im cyclischen Derivat 17 gleicher Konfiguration (*R*) "fixiert" ist. Es kann daher auch dem  $n-\pi^*$ -Übergang der C=O-Gruppe in (+)-17 ein negativer Cottoneneffekt zugeordnet werden (vgl. Abb. 8).

Es ist jedoch zu beachten, dass auch in 17 eine zusätzliche Konformationsfreiheit für die C=O-Gruppe, nämlich *exoid* oder *endoid*, besteht (vgl. Abb. 8). Für die aus Modellbetrachtungen (Dreidingsmodell) wahrscheinlichere *exoide* Konformation folgt bei Anwendung der Oktantenregel für Arkyketone<sup>25</sup> ein positives Vorzeichen des fraglichen Cottoneneffektes (bei 336 nm) in (+)-17.

Es ist aber zweifellos ohne Kenntnis der absoluten Konformation von 17 recht problematisch, die Oktantenregel auf das vorliegende Problem anzuwenden. Unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse — (+)-(*R*)-17 — könnte also für die C=O-Gruppe dieser Verbindung eine *endoide* Anordnung angenommen werden (Vgl.<sup>27</sup>).

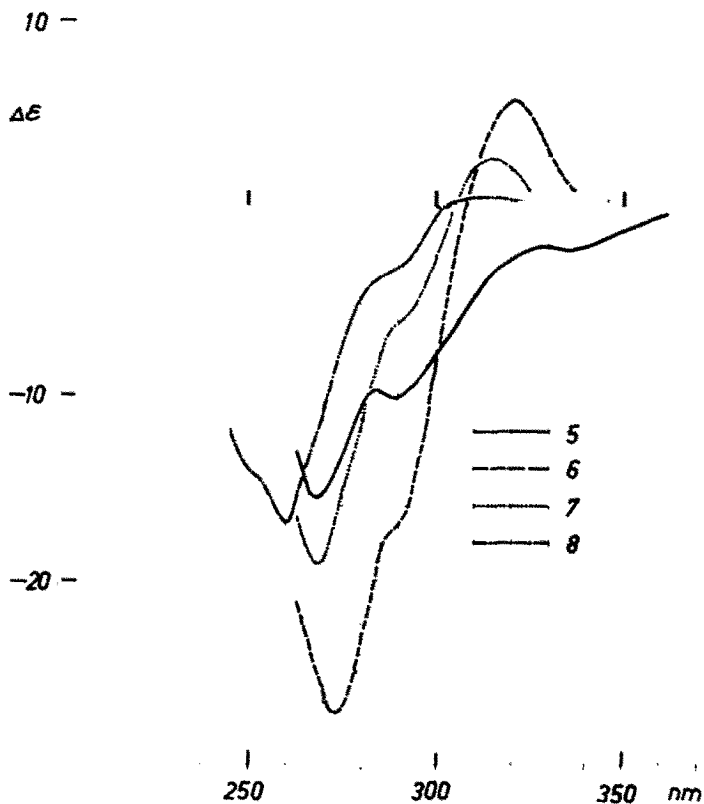


Abb. 6 CD von 5, 6, 7 und 8.

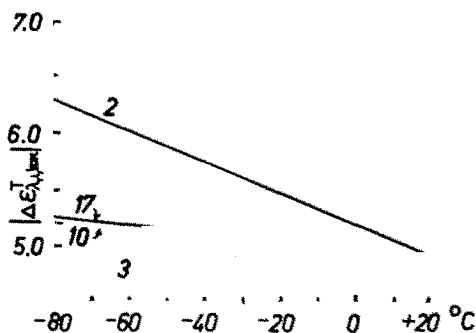


Abb. 7 Temperaturabhängigkeit des CD von 2, 3, 10 und 17.

**Absorptionsspektren und Circular dichroismus**

Die Absorptionsspektren von [2.2]Paracyclophanen sind gegenüber jenen analoger Benzolderivate viel komplizierter (s.z.B.<sup>1</sup>). Die Gründe hierfür liegen in der trans-anularen elektronischen Wechselwirkung und in der Deformation der Benzolringe.

Von den theoretischen Untersuchungen<sup>30</sup> über das Bandenspektrum von [2.2]-Paracyclophan scheint uns vor allem das Modell von Koutecký und Paldus<sup>30b</sup>

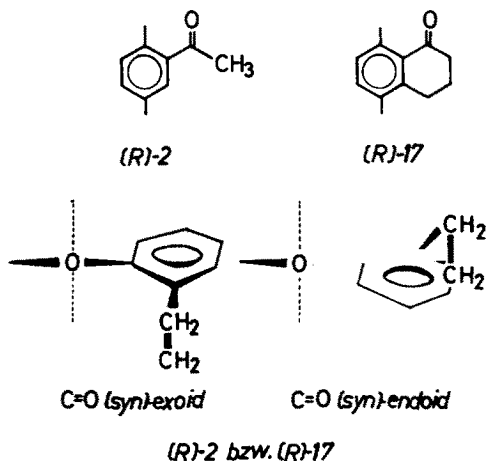


ABB. 8 Konformation und Oktantenprojektion der C=O-Gruppe in 2 und 17.

für das vorliegende Problem geeignet; hierin werden die beiden oben angegebenen Komplikationen weitgehend berücksichtigt. In der Tabelle 1 sind die von der Clar'schen Nomenklatur der Benzolbanden abgeleiteten Bezeichnungen zusammen mit der Symmetrie des Überganges, den entsprechenden Wellenlängen, den exper. gefundenen UV-Maxima und den Lagen der CD-Extrema zusammengestellt.

TABELLE 1. BANDENANALYSE VON 19

Bande	Symmetrie	Modell <sup>306</sup> (nm, ber.)	UV-Max. (nm, gef.)	CD von 19 (nm)
$\bar{\alpha}$	$A_g$	312	304 (Sch)	316
$\alpha$	$A_u$	285	282	288
$\bar{p}$	$A_g$	273	258 (Sch)	268
$\bar{\beta}$	$A_g$	250		250
$p$	$A_u$	235		
$\bar{\beta}$	$B$	218	222	

Bei einem Derivat wie 19 kann man annehmen, dass die Störung durch die OH-Gruppe gerade ausreicht, dass die Banden optisch aktiv werden, ohne jedoch das Termschema wesentlich zu verändern (vgl. auch die Diskussion des NMR-Spektrums, S. 004). Das UV-Spektrum von 19 ist praktisch mit dem des unsubstituierten Paracyclophans identisch. Ausserdem ist es bei 19 günstig, dass die Vorzeichen der aufeinanderfolgenden Cottoneffekte alternieren. Die Übereinstimmung der vom Modell geforderten mit den experimentell gefundenen Lagen der Extrema (Tab. 1) ist ausgezeichnet.

Es zeigt sich hier einmal mehr, dass die Messung des CD schwach gestörter Chromophore u. Umständen eine gute Bestätigung von Modellbetrachtungen ermöglichen kann.

#### Circulardichroismus und Konfiguration

Im folgenden seien einige Betrachtungen über allfällige Regelmässigkeiten im Zusammenhang zwischen Konfiguration und CD substituierter [2.2]Paracyclophane angeschlossen:

Für eine qualitative Bandenanalyse wurden die Wellenlängen der einzelnen Übergänge in grober Näherung dort angesetzt, wo sie sich unter Berücksichtigung der Beeinflussung des Spektrums des unsubstituierten Paracyclophans durch den betreffenden Substituenten befinden sollten. Es werden daher auch Substituenten mit ausgeprägten elektronischen Eigenschaften so behandelt, als würden sie—ähnlich wie die OH-Gruppe in 19—lediglich eine einfache Störung des "Cyclophanchromophors" bewirken.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

TABELLE 2. BANDENANALYSE DES CD SUBSTITUIERTER [2.2]PARACYCLOPHANE

Bande (um nm)	Verbindung Nr. [jeweils Konfiguration (R)] (Vorzeichen des entspr. Cottoneffektes)	
	1, 2, 4, 9–12, 17–20	3, 5–8, 13–15
$\bar{\alpha}$ (315)	(–)	(+)
$\alpha$ (290)	(+)	(–)
$\bar{\beta}$ (270)	(–)	(–)
$\beta$ (250)	(+)	(+)

Die Verbindungen 1 bis 20 lassen sich in zwei Gruppen einteilen (vgl. Tab. 2), die sich im Bereich der beiden  $\alpha$ -Banden unterscheiden; bei der zweiten Gruppe (Verbindungen 3, 5–8, 13–15) ist die Bandenanalyse nur unter grossen Vereinfachungen möglich. Ebenso ist die Zuordnung der  $\bar{\beta}$ -Bande (um 270 nm) nicht in allen Fällen eindeutig.

Auf Grund der Symmetrie des ungestörten Grundzustandes des [2.2]Paracyclophans könnte man eine Oktantenregel für den Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen des Cottoneffektes einer Bande und der Absolutkonfiguration formulieren (vgl.<sup>31</sup>). Dies scheint schon deshalb gerechtfertigt, weil beim Wechsel eines Substituenten von einem Oktanten in den anderen Konfigurationsumkehr auftritt (d.h. das andere Enantiomere entsteht). Bei den untersuchten Verbindungen kommt hierfür nur die  $\bar{\beta}$ -Bande (um 270 nm) in Frage, deren negatives Vorzeichen mit der absoluten Konfiguration (R) verknüpft ist. Weiters ist als Regelmässigkeit festzustellen, dass die beiden  $\alpha$ -Banden in allen Fällen entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen.

Nach Abschluss dieser Arbeit kam zur Kenntnis, dass Weigang und Nugent<sup>32</sup> die optische Aktivität von [2.2]Paracyclophanderivaten auf der Basis einer halbempirischen Exciton-Theorie interpretieren. Es folgt daraus, dass das Vorzeichen des ersten Excitonpaares ( ${}^bL_1 \leftarrow {}^1A \equiv \alpha, \bar{\alpha}$ ) vom Vorzeichen des spektroskopischen Momentes des betreffenden Substituenten abhängt; dies ist in Einklang mit dem Verhalten der beiden Verbindungsgruppen der Tab. 2. Die Zuordnung der beiden folgenden Banden (bei<sup>32</sup> das Paar aus  ${}^*L_1 \leftarrow {}^1A$ , bei<sup>30b</sup>  $\bar{\beta}$  und  $\beta$ ) stimmt nicht überein, da Weigang in seinem Modell die Deformation des Ringsystems und die interanulare Überlappung vernachlässigt. Bei beiden Banden sind die Vorzeichen der Cottoneffekte für die Absolutkonfiguration spezifisch, und zwar unabhängig vom Substituenten; dies wird von der Theorie gefordert. Die aus der Anwendung der Excitontheorie für 1 und seine Derivate folgende Absolutkonfiguration ist mit der von uns experimentell gefundenen in Übereinstimmung.

Zusammen mit den bei<sup>32</sup> diskutierten Verbindungen (R = CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>OH und CH<sub>3</sub>) sind nun die relativen und absoluten Konfigurationen von insgesamt 23 Derivaten des [2.2]Paracyclophans bekannt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt und sind unkorrigiert. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: NMR: Spektrometer A60-A (Varian); IR: Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer); UV: Spectronic 505 (Bausch

& Lomb). Als Lösungsmittel wurden hiefür  $\text{CCl}_4$  (IR),  $\text{CDCl}_3$  (NMR),  $\text{CHCl}_3$  (IR) und Äthanol (UV) verwendet. Die optische Aktivität der Verbindungen wurde mit einem Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) und dem Roussel-Jouan-Dichrographen, Mod. B (Thermostatierung: 200°) gemessen. Die Drehungen wurden in Konzentrationen von 0.5 bis 1% in  $\text{CHCl}_3$ ,  $d = 1$  dm, der CD in Schichtdicken von 1 bis 20 mm bei Konzentrationen von 0.001 bis 0.01% in Äthanol bestimmt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des CD erfolgte mit Hilfe einer von Snatzke beschriebenen Messzelle<sup>33, 34</sup> in absol. Äthanol. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte meist durch präparat. DC (Kieselgel G oder  $\text{HF}^{254}$ , "Merck", Lösungsmittel Benzol oder Hexan).

Die  $[\alpha]_D^{20}$ -Werte und CD-Daten der im folgenden beschriebenen Verbindungen sind in der Formelübersicht bzw. in den Abb. 2-6 enthalten.

[2.2]Paracyclophan-carbonsäure (1). (Die Darstellung erfolgte nach<sup>9</sup>).

Phenäthylaminsalz. 1.01 g 1 (40 mMol) wurde zusammen mit 0.50 g (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin (4.1 mMol) in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Der Abdampfrückstand kristallisierte nach Verreiben mit Äther: 1.450 g (98% d.Th.); Schmp. 134-155°;  $[\alpha]_D + 10.9^\circ$  ( $c = 0.8$ ;  $\text{CHCl}_3$ ); (Gef: N, 3.70. Ber: für  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ ; N, 3.75%).

Racematspaltung von 1:

mg Salz	aus ml Äthanol	mg Salz	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ der Säure 1
1450	20	680	+87°	+140°
680	11	350	+97°	+164°
350	5	180	+97°	+164°
180	3	70	+97°	+164°

[2.2]Paracyclophan-carbonsäureanhydrid. Eine Lösung von 504 mg 1 (2 mMol) in 10 ml Essigsäureanhydrid wurde 2 Stdn. am Wasserbad erwärmt, hierauf im Vak. abgedampft, und der Rückstand in Benzol aufgenommen; nach Waschen mit eiskalter Sodalösung und Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) wurde erneut abgedampft und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 91-95°; Ausbeute 440 mg (90% d.Th.). IR: Doppelbande 1790, 1740  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_3$ .

Kinetische Racematspaltung von 1. Eine Lösung von 330 mg (0.68 mMol) des Anhydrids von 1 in 5 ml absol. Pyridin wurde auf -5° gekühlt und mit einer Lösung von 200 mg (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin (1.65 mMol) in 5 ml absol. Benzol versetzt. Nach 15 Stdn. bei 0° wurde wie bei<sup>35</sup> beschrieben, aufgearbeitet. Dabei erhielt man 109 mg 1,  $[\alpha]_D + 6.15^\circ$ , und 180 mg des Phenäthylamids von 1 (Schmp. 138-155°,  $[\alpha]_D - 7.8^\circ$ ; aus Benzol-Petroläther, Schmp. 154-159°; (Gef: N, 3.86. Ber: für  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}$ ; N, 3.94%). Die optische Ausbeute beträgt demnach 3.8%.

Acetyl-[2.2]paracyclophan (2). Zu einer auf übliche Weise<sup>11</sup> bereiteten Lösung von  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  (ausgehend von 85 mg Mg, d.s. 3.5 mg Äqu.) in 12 ml absol. Äther wurde das Säurechlorid von 1 (dargestellt nach<sup>9</sup> aus 100 mg 1, d.s. 0.4 mMol) in 3 ml absol. Benzol bei Raumtemp. zutropft und anschliessend noch 1 Stde. gerührt. Übliche Aufarbeitung<sup>11</sup> lieferte 97 mg 2 (97% d.Th.), Schmp. 120-124° ( $p = 100\%$ ). IR:  $\text{C}=\text{O}$  1680  $\text{cm}^{-1}$ . UV: 335 (Sch), 292, 245 (Sch) nm.

Äthyl-[2.2]paracyclophan (3). Darstellung nach<sup>12</sup> UV: 304 (Sch), 282, 258 (Sch) nm.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ . MS: 237 (9%), 236 (48%), 133 (13%), 132 (100%), 131 (33%), 119 (11%), 118 (10%), 117 (42%), 115 (12%), 105 (14%), 104 (37%), 103 (10%), 91 (48%), 79, 78, 77, 65, 51, 43, 41 und 39 (jeweils 10%).

Vinyl-[2.2]paracyclophan (4). 20 mg 2 wurden, wie früher beschrieben,<sup>13</sup> mit LAH reduziert; das Gemisch der epimeren Carbinole wurde mit 400 mg wasserfreiem  $\text{KHSO}_4$  gut verrieben und 5 Min. im geschlossenen Rohr auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und das Rohprodukt durch präparative DC (Benzol-Petroläther) gereinigt: Ausb. 4.8 mg (26% d.Th.); Schmp. 95-98° ( $p = 100\%$ );  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ .

[2.2]Paracyclophan-carbonsäureazid (5). Darstellung nach<sup>9</sup> ( $p = 100\%$ ); UV: 314 (Sch), 288, 270 (Sch), 240 (Sch) nm.

Amino-[2.2]paracyclophan (6). Darstellung nach<sup>9</sup> Schmp. 237-240° ( $p = 100\%$ ); IR: vgl.<sup>9</sup> UV: 320, 290 (Sch), 272 und 235 nm.

Acetylamino-[2.2]paracyclophan (7). Darstellung nach<sup>9</sup> Schmp. 207-210° ( $p = 100\%$ ); UV: 316 (Sch), 292 (Sch), 265 nm.

Chlor-[2.2]paracyclophan (8). Darstellung nach<sup>9</sup> Schmp. 158-161° ( $p = 100\%$  f.d. Ausgangsmaterial 6;

ob und inwieweit bei der Sandmeyer-Reaktion Racemisierung auftritt, konnte nicht festgestellt werden, vgl.<sup>1</sup>); UV: 310 (Sch), 285 (Sch), 255 nm.

*Carbamyl-[2.2]paracyclophan* (9). Darstellung nach;<sup>12</sup> Schmp. 200–215° ( $p = 30\%$ ). UV: 315 (Sch), 270, 230 nm. IR: 3525 und 3405  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ).

*Cyano-[2.2]paracyclophan* (10). Darstellung nach;<sup>12</sup> Schmp. 115–123° ( $p = 30\%$ ); IR: 2220  $\text{cm}^{-1}$  (CN); UV: 320, 285 (Sch), 270 und 230 nm.

[2.2]Paracyclophan-carbonsäuremethylester (11). In üblicher Weise aus 1 mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in fast quant. Ausb. erhalten. (Reinigung durch präparative DC; Petroläther). Schmp. 172–175° ( $p = 100\%$ ) vgl.<sup>36</sup> IR: 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

*Butyryl-[2.2]paracyclophan* (12). Die Darstellung erfolgte analog 2 aus dem Säurechlorid von 1 mit Dipropyl-Cd. Aus 40 mg 1 (0.16 mMol) erhielt man 24 mg 12 (54% d.Th.). Schmp. 78–102° ( $p = 30\%$ ); IR: 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). (Gef: C, 86.20; H, 3.90. Ber: für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$ ; C, 86.39; H, 7.93%).

*Butyl-[2.2]paracyclophan* (13). (a) Durch Clemmensenreduktion analog 3: Aus 20 mg 12 (0.072 mMol) nach Reinigung durch präparative DC (Petroläther) 9.2 mg 13 (48% d.Th.); Schmp. 55–83° ( $p = 30\%$ ).  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ . (b) 40 mg 14 (0.14 mMol) wurden mit 120 mg *p*-Tosylchlorid in 1 ml Pyridin 5 Min. am Wasserbad erwärmt, das Tosylat in üblicher Weise isoliert und sofort mit einem Überschuss (200 mg) LAH in 14 ml absol. Tetrahydrofuran 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Reinigung durch präparative DC (Petroläther) lieferte 11.2 mg 13 (30% d. Th.); Schmp. 65–85° ( $p = 40\%$ ).

Die auf den Wegen (a) und (b) erhaltenen Produkte zeigten identische IR- und MS-Spektren. MS: 265 (9%), 264 (56%), 222 (13%), 207 (4%), 160 (35%), 159 (76%), 158 (8%), 146 (12%), 145 (100%), 128–132 (um 6%), 117 (26%), 116 (8%), 115 (23%), 111 (6%), 105 (23%), 104 (55%), 103 (21%), 91 (27%), 78 (16%), 77 (11%), 65 (5%), 55 (7%), 41 (12%).

4-[2.2]Paracyclophan-yl-butanol (14). 60 mg 15 (0.2 mMol) wurden mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert und der Methyl-ester mit LAH in siedendem Äther (1 Stde.) reduziert: 45 mg 14 (79% d.Th.); Schmp. 75–95° ( $p = 40\%$ ); IR: 3630  $\text{cm}^{-1}$  (OH);  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}$

4-[2.2]Paracyclophan-yl-buttersäure (15). Darstellung durch Clemmensenreduktion von 16 nach.<sup>14</sup> Schmp. 110–124° ( $p = 40\%$ ).

3-[2.2]Paracyclophan-yl-propionsäure (16). (a) 95 mg 2 (0.38 mMol) und 50 mg  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$  (0.36 mMol) wurden mit einer Lösung von 63 mg K (1.6 mg Äqu.) in 2 ml *t*-Butanol übergossen und die Mischung unter Rühren 10 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung auf Säuren, Veresterung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , Reinigung durch präparative DC und alkalische Verseifung ergab 2 mg 16, welches mit der unter (b) beschriebenen Säure identisch war. (b) Darstellung nach<sup>14</sup> durch Succinoylierung von [2.2]Paracyclophan.

*Racematspaltung*. 877 mg racem. 16 (2.84 mMol) wurden in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit 841 mg Cinchonidin (2.87 mMol) in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  versetzt. Durch Abdampfen, Lösen des öligen Rückstandes in Methanol (2.5 ml) und Versetzen mit Äther (90 ml) erhielt man nach 6-täg. Stehen 743 mg (43% d.Th.) des Salzes. (Die daraus freigesetzte Säure 16  $[\alpha]_D = +23.4^\circ$ , war zu 45% optisch rein, wie sich durch Korrelation mit 13 ergab). Weitere Kristallisation des Salzes aus Methanol-Äther gab eine Säure von  $p = 72\%$  ( $[\alpha]_D +37.4^\circ$ ).

4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[d][2.2]paracyclophan (17). Darstellung durch Cyclisieren von 16 mit wasserfreier Flusssäure nach<sup>14</sup> und Reinigung durch präparative DC (Benzol); Schmp. 121–141° ( $p = 72\%$ ); IR: 1661  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); UV: 340 (Sch), 290, 246 (Sch) nm; NMR: in Übereinstimmung mit der Literatur;<sup>14</sup>  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ . MS: 277 (12%), 276 (62%), 173 (13%), 172 (100%), 171 (54%), 170 (10%), 169 (34%), 159 (5%), 157 (3%), 143 (5%), 141 (4%), 129 (15%), 128 (18%), 127 (3%), 119 (18%), 116 (11%), 115 (31%), 106 (4%), 105 (11%), 104 (46%), 103 (13%), 91 (14%), 78 (12%), 77 (9%), 65 (4%).

endo- und exo-4-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-benzo[d][2.2]paracyclophan (18 und 19). Die Reduktion von 60 mg 17 mit LAH in Analogie zu<sup>15</sup> (s.a.<sup>10a</sup>) ergab ein Carbinolgemisch (18 + 19), das durch präparative DC (Benzol) aufgetrennt wurde: 32 mg 18 (54% d.Th.); Schmp. 74–90° ( $p = 72\%$ );  $R_f$ : 0.15 (Benzol); 16 mg 19 (27% d.Th.); Schmp. 89–95° ( $p = 72\%$ );  $R_f$ : 0.43 (Benzol). IR: (identisch für 18 und 19) 3605  $\text{cm}^{-1}$  (OH); UV: 304 (Sch), 282, 258 (Sch), 222 nm; NMR: siehe Abb. 5. MS: (für 18 und 19 identisch!) 279 (8%), 278 (45%), 260 (12%), 174 (31%), 173 (50%), 172 (3%), 171 (7%), 159 (6%), 157 (16%), 156 (100%), 155 (23%), 154 (4%), 153 (4%), 145 (13%), 143 (14%), 142 (9%), 141 (39%), 131 und 130 (10%), 129 und 128 (22%), 127 (7%), 119 (20%), 118 (6%), 117 (13%), 116 (7%), 115 (30%), 107 (19%), 105 (22%), 104 (47%), 103 (18%), 81 (24%), 78 (21%), 77 (15%), 65 (6%).

*Kinetische Racematspaltungen von  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid mit 18 und 19*: 18 und 19 wurden unter den bei<sup>24</sup> angegebenen Bedingungen mit racem.  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid umgesetzt. Die chemischen Ausbeuten (bestimmt durch Isolierung der Ester und des nicht umgesetzten Carbinols durch präparative

DC) betragen 33 bzw. 10%; bei 19 war als Nebenreaktion starke Dehydratisierung zu 20 zu beobachten. Aus (+)-18 wurde (-)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure und aus (-)-19 (+)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure erhalten. Die optischen Ausbeuten der kinetischen Racematspaltung betragen in beiden Fällen um 15%.

1,2-Dihydro-benzo[*d*][2,2]paracyclophan (20). Die Darstellung erfolgte in Analogie zu 4 durch Dehydratisierung des Gemisches 18 + 19; das Rohprodukt wurde durch präparative DC (Benzol-Petroläther) gereinigt. Aus 40 mg Keton 17 wurden nach Reduktion und Dehydratisierung 11 mg 20 (37% d.Th.) erhalten; Schmp. 104–119° (*p* = 72%); C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>. MS: 260 (27%), 156 (100%), 155 (28%), 141 (40%), 128 (10%), 119 und 115 (12%), 104 (19%), 91 (3%), 77 (4%).

*Danksagung*—Dem österr. Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Mittel zum Ankauf eines Dichrographen. Herrn Prof. Dr. F. Sondheimer, Cambridge, sind wir für die Bekanntgabe von unveröffentlichten experimentellen Details, Herrn Prof. Dr. G. Spiteller, Göttingen, für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. H. Egger, Wien, für ihre Interpretation, sowie Herrn Doz. Dr. G. Snatzke, Bonn, für einige CD-Messungen zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. V. Gutmann, Herrn Dr. O. Hofer und Frä. H. Martinek, alle Wien, danken wir für die Überlassung von H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, für die Ausführung der Tieftemperatur-CD-Messungen und für die Aufnahme der NMR-Spektren.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*. Academic Press, New York (1964).
- <sup>2</sup> K. Mislow, *Einführung in die Stereochemie*. Verlag Chemie, Weinheim (1967).
- <sup>3</sup> R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); Intern. Ed. **5**, 385 (1966).
- <sup>4</sup> E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim (1966).
- <sup>5</sup> \*H. Falk, *Oesterr. Chem. Ztg.* **66**, 242 (1965);  
<sup>b</sup> K. Schlögl, *Topics in Stereochemistry* (herausg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel) Bd. I, S.39. Interscience, New York (1967).
- <sup>6</sup> K. Mislow, *Angew. Chem.* **70**, 683 (1958).
- <sup>7</sup> \* J. H. Brewster und J. E. Privett, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1419 (1966);  
<sup>b</sup> H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1291 (1966); **51**, 1587 (1968);  
<sup>c</sup> J. H. Brewster und R. S. Jones, jr., *J. Org. Chem.* **34**, 354 (1969);  
<sup>d</sup> H. Akimoto, T. Shioiri, Y. Litaka und S. Yamada, *Tetrahedron Letters* **97** (1968).
- <sup>8</sup> K. Mislow, *ORD and CD in Organic Chemistry* (Edited by G. Snatzke) S. 153. Heyden, London (1967).
- <sup>9</sup> D. J. Cram und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6289 (1955).
- <sup>10</sup> G. W. Brown und F. Sondheimer, *Ibid.* **89**, 7116 (1967).
- <sup>11</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Tetrahedron* **22**, 3047 (1966).
- <sup>12</sup> D. J. Cram und L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1080 (1963).
- <sup>13</sup> Vgl. H. Goyal und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **99**, 267 (1968).
- <sup>14</sup> D. J. Cram, C. K. Dalton und G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1088 (1963).
- <sup>15</sup> D. J. Cram und F. L. Harris, jr., *Ibid.* **89**, 4642 (1967).
- <sup>16</sup> \* M. J. Nugent, *Chem. Commun.* 1160 (1967);  
<sup>b</sup> M. J. Nugent und T. L. Vigo, *J. Org. Chem.* **34**, 2203 (1969).
- <sup>17</sup> M. Sheehan und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3544 (1969).
- <sup>18</sup> \* H. Falk und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **96**, 1065 (1965);  
<sup>b</sup> H. Egger und H. Falk, *Ibid.* **97**, 1590 (1966).
- <sup>19</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Angew. Chem.* **80**, 405 (1968); Intern. Ed. **7**, 383 (1968).
- <sup>20</sup> M. Raban und K. Mislow, *Topics in Stereochemistry* (herausg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel) Bd. II, S. 199. Interscience, New York (1967).
- <sup>21</sup> P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **99**, 1752 (1968).
- <sup>22</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Ibid.* **96**, 266 (1965).
- <sup>23</sup> O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, 365 (1967).
- <sup>24</sup> A. Horeau, *Tetrahedron Letters* 506 (1961); 965 (1962).
- <sup>25</sup> G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 413, 421, 439 (1965).
- <sup>26</sup> R. C. Helgeson und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 509 (1966).
- <sup>27</sup> H. J. Reich und D. J. Cram, *Ibid.* **91**, 3534 (1969).
- <sup>28</sup> K. M. Wellman, P. H. A. Laur, W. S. Briggs, A. Moscovitz und C. Djerassi, *Ibid.* **87**, 66 (1965).
- <sup>29</sup> Vgl. H. Falk und G. Haller, *Monatsh.* **99**, 1103 (1968).



- <sup>30</sup> \* L. L. Ingraham, *J. Chem. Phys.* **18**, 988 (1950);  
  <sup>b</sup> J. Koutecký und J. Paldus, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 201 (1963).  
  <sup>c</sup> D. S. McClure, *Canad. J. Chem.* **36**, 59 (1958).
- <sup>31</sup> J. A. Schellman, *J. Chem. Phys.* **44**, 55 (1966); *Acc. Chem. Res.* **1**, 144 (1968).
- <sup>32</sup> \* O. E. Weigang, jr. und M. J. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4555 (1969);  
  <sup>b</sup> M. J. Nugent und O. E. Weigang, jr. *Ibid.* **91**, 4556 (1969).
- <sup>33</sup> G. Snatzke, D. Becher und R. J. Bull, *Tetrahedron* **20**, 2443 (1964).
- <sup>34</sup> H. Falk und O. Hofer, *Monatsh. Chem.* **100**, 1507 (1969).
- <sup>35</sup> Vgl. z.B. H. Falk und K. Schlögl, *Ibid.* **99**, 578 (1968).
- <sup>36</sup> H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3517 (1969).