

ZUR STABILISIERUNG VON [5]PARACYCLOPHANEN DURCH SUBSTITUTION AM BENZOLRING

GERARDUS B.M. KOSTERMANS, WILLEM H. DE WOLF
und FRIEDRICH BICKELHAUPT*

Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit

De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Niederlande

(Received in Germany 23 February 1987)

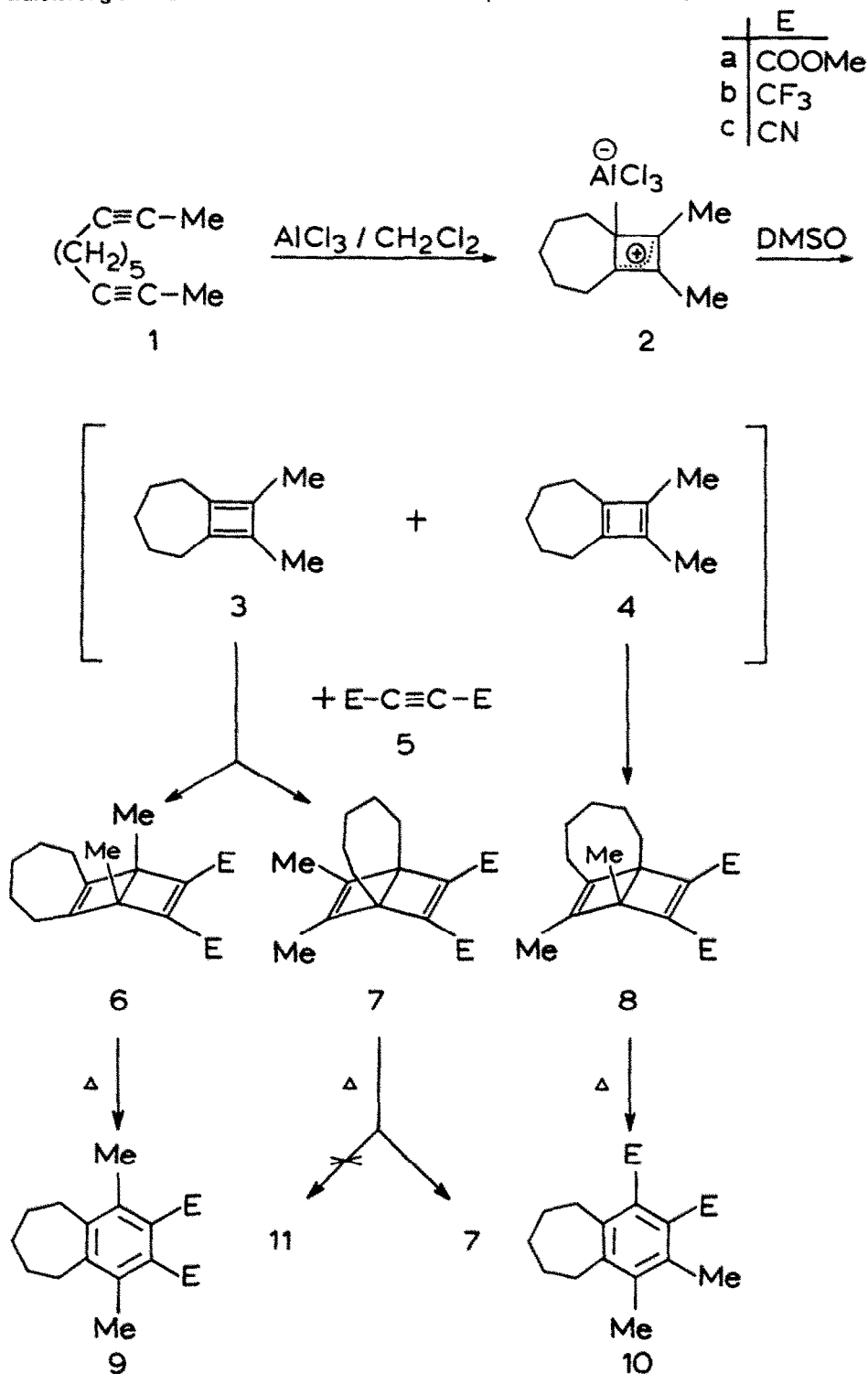
Abstract - A relatively efficient route to substituted [5]paracyclophanes **11** is described. Diels Alder reaction of the pentamethylenecyclobutadienes **3** and **4**, prepared *in situ*, with acetylenes E-C≡C-E (**5**, E = electron withdrawing group) gives a mixture of Dewar benzenes, from which the 1,4-bridged isomer **7** is conveniently isolated after aromatization of the other isomers. Irradiation (254 nm) of **7** at 220 K establishes a photo equilibrium between **7** and **11** with 2-15% of the latter, depending on E. The aromatic character of **11** is derived from the UV- and ¹H-NMR spectra; at 220 K, two conformational isomers **11'** and **11''** can be discerned. Although most **11** are thermally more stable than the parent compound [5]paracyclophane, they slowly decompose in solution at room temperature.

Das erst kürzlich direkt beobachtete [5]Paracyclophan ¹⁾ ist der bisher kleinste Vertreter der homologen Reihe von [n]Paracyclophanen. Einfache Intuition wie auch theoretische Berechnungen ²⁾ zeigen, daß die Pentamethylenkette den Benzolkern nur überspannen kann, wenn dieser stark aus seiner natürlichen Planarität zur Wannenform verbogen wird; hierdurch wird eine starke Spannung im Molekül erzeugt. Sie äußert sich zum einen darin, daß die Ausbeute an [5]Paracyclophan nur 7% beträgt, aber vor allem in einer hohen Reaktivität, so daß die Verbindung nur unterhalb von -20°C in Lösung für längere Zeit stabil ist und bei Raumtemperatur polymerisiert ¹⁾.

Es ist daher wünschenswert, stabilere Derivate darzustellen, unter anderem zur Bestimmung der Kristallstruktur. Eine gewisse Stabilisierung wurde bereits erreicht durch Einführung von einer ³⁾ bzw. zwei ⁴⁾ Esterguppen in den aromatischen Ring. Aufbauend auf unseren vorläufigen Resultaten ⁴⁾, haben wir nun weitere am Benzolring persubstituierte [5]Paracyclophane **11** dargestellt. Dadurch konnte sowohl die Ausbeute als auch die thermische Stabilität erhöht werden. Das Ziel der Isolierung einer reinen, bei Raumtemperatur stabilen Verbindung wurde jedoch wegen der hohen inherenten Reaktivität des [5]Paracyclophansystems noch nicht erreicht.

Alle bisher entwickelten Strategien zur Darstellung von (substituierten) [5]Paracyclophanen machen in der letzten Stufe von der Bestrahlung des entsprechenden 1,4-überbrückten Dewar-Benzols Gebrauch. Die Unterschiede liegen in der Darstellungsweise des Dewarbenzols. Hierfür diente erstens die

silberionen katalysierte Umlagerung des 3,3'-Pentamethylenbicyclopropenyls ¹⁾, zweitens ein photochemischer Weg mit stufenweisem Aufbau des [5.2.2]Propellangerüsts ¹⁾³⁾, und drittens die Diels-Alder-Reaktion eines Pentamethylen-cyclobutadiens mit einem elektronenarmen Alkin ⁴⁾. Diese letztere Methode stützt sich auf die Untersuchungen von H. Hogeveen und Mitarbeitern; sie hat sich vor allem zur Darstellung der Dewar-Benzolvorstufe 7 im Grammaßstab als sehr ergiebig erwiesen (Schema 1).



Schema 1

Ausgangsprodukt für unsere Darstellung von **7** ist das Undeca-2,9-dien (**1**), das nach Hogeveen ⁵⁾ mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan bei 0°C zum Komplex **2** umgesetzt wird. Zusatz von Dimethylsulfoxid führt zur Abspaltung des Aluminiumchlorids aus **2** unter Bildung der beiden intermediären Cyclobutadiene **3** und **4**. In Anwesenheit eines elektronenarmen Alkins **5** werden **3** und **4** durch Diels-Alder-Reaktion abgefangen; es bilden sich die Dewar-Benzole **6**, **7** und **8**. Die direkte Trennung der drei Dewar-Benzole im präparativen Maßstab ist wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften schwierig. Wir suchten daher nach einer zweckmäßigen Methode zur Abtrennung von **7** von den für unsere Zwecke uninteressanten Verbindungen **6** und **8**. Einen einfachen Weg fanden wir in der unterschiedlichen thermischen Stabilität von **6** und **8** einerseits und von **7** andererseits; **6** und **8** aromatisieren nämlich relativ leicht zu den entsprechenden Benzolderivaten **9** bzw. **10**, wogegen **7** als 1,4-überbrücktes Dewar-Benzol mit kurzer Brücke gegen Aromatisierung thermisch sehr stabil ist ⁶⁾. Thermolyse des Gemisches von **6**, **7** und **8** in siedendem Toluol (**a**, **c**) bzw. Xylol (**b**) ergab nach 1-4 Tagen ein Gemisch von **7** mit **9** und **10**, aus dem **7** durch Säulenchromatographie nun leicht von den Aromaten abgetrennt werden konnte. Auf diese Weise wurden **7a** (8.5% Ausbeute bezogen auf **1**), **7b** (9.5%) und **7c** (5%) erhalten. Das Verhältnis 9:7:10 spiegelt vermutlich das ursprüngliche Verhältnis 6:7:8 wider und variiert mit dem Substituenten für a-c (siehe Tabelle 1). In der a-Serie (E=COOMe) beobachtet man interessanterweise ein Verhältnis von ungefähr 1:1:2; bei Annahme einer gleichen Bildungswahrscheinlichkeit der Cyclobutadiene **3** und **4** (d.h. 3:4 = 1:1) würde dies einer statistischen Verteilung und damit ungefähr gleicher Reaktionsgeschwindigkeit für die drei Diels-Alder-Reaktionen entsprechen. In der b- und c-Reihe treten allerdings andere Produktverhältnisse auf. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. In der c-Reihe (E=CN) dürfte möglicherweise die Instabilität der Produkte eine wichtige Rolle spielen: **7c**, **9c** und **10c** zersetzten sich langsam bei Raumtemperatur, was auch die niedrigeren Ausbeuten erklärt. Die Strukturen von **6-10** ergaben sich aus ihrer Bildungsweise, ihren spektralen Daten (siehe Experimenteller Teil) sowie für **6-8** aus ihrem thermischen Verhalten (siehe oben).

Tabelle 1. Ausbeuten der Produkte **7**, **9**, **10** und **11**

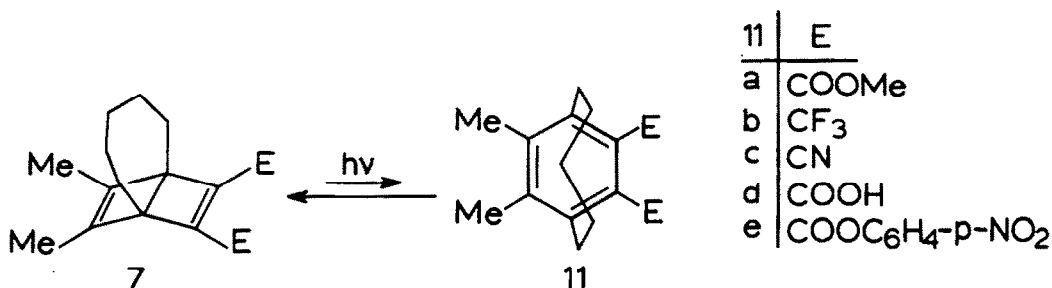
Verbindung	E	7 a)	9 a)	10 a)	11 b)	11' c)	11'' c)
a	COOMe	8.5	10	23	15	50	50
b	CF ₃	9	24	6	2	65	35
c	CN	5	1	2	10	75	25
d	COOH	-	-	-	10	45	55
e	COOC ₆ H ₄ -NO ₂	-	-	-	15	50	50

a) In % bezogen auf **1** (bzw. **3**). b) In % des Gleichgewichtsgemisches von **7** und **11**. c) In % von **11** bei 220 K; die Fehlergrenze beträgt ca. 5%.

Für die Dewar-Benzole **7d** (E = COOH) und **7e** (E = COOC₆H₄-p-NO₂) diente **7a** als Ausgangsmaterial. Verseifung von **7a** mit Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemperatur lieferte **7d** (87% Ausbeute). Mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid und 4-Dimethylaminopyridin ⁷⁾ wurde **7d** mit p-Nitrophenol verestert, wobei **7e** (17% Ausbeute) erhalten wurde; diese Reaktion wurde nur einmal ausgeführt und ist dabei

offensichtlich nicht optimal verlaufen.

Die Darstellung der substituierten [5]Paracyclophane **11** erfolgte wie in den früheren Beispielen ^{1) 3) 4)}. In einem NMR-Röhrchen wurde eine entgaste Lösung von **7** in [D₈]THF (ca. 0.1 M) mit einer Quecksilberniederdrucklampe (254 nm) 2 Stunden lang bei -50°C bestrahlt (Schema 2). Durch längere Bestrahlung wurde die Ausbeute an **11** nicht verbessert; andererseits wurde auch keine Zersetzung beobachtet, im Gegensatz zur Stammverbindung, die bei längerem Bestrahlen polymerisierte ¹⁾. Nur in der c-Serie trat geringe Zersetzung auf, die jedoch eher durch die inherente Instabilität der Dicyanverbindungen im allgemeinen verursacht sein dürfte (siehe **6c-10c**). Wie schon beim [5]Paracyclophan selbst ¹⁾ muß man daher auf das Vorliegen eines Photogleichgewichtes zwischen **7** und **11** schließen.



Schema 2

Tabelle 1 zeigt, daß mit Ausnahme der b-Serie (E = CF₃; 2% **11b**) das Gleichgewicht günstiger liegt als beim [5]Paracyclophan (6-7%) ¹⁾. Die Cyanverbindung **11c** kommt zwar mit 10% im Gleichgewicht vor, ist aber wegen der oben erwähnten Zersetzlichkeit weniger brauchbar. Am günstigsten sind die drei relativ stabilen Derivate der Dicarbonsäure, nämlich **11b** selbst (10%), der Dimethylester **11a** (15%) und der Bis-p-nitrophenylester **11e** (15%). Vom letzteren hatten wir eine etwas höhere Ausbeute erhofft in der Erwartung, daß die Dewarbenzol-Aromat-Umlagerung durch den p-Nitrophenoxy-Chromophor sensibilisiert würde. Diese Erwartung hat sich also nicht erfüllt, entweder weil der Chromophor zu weit vom Dewar-Benzol-Gerüst entfernt ist, oder weil er die Photoreaktion gar nicht beeinflusst.

Versuche zur Trennung von **11** von **7** scheiterten bisher an der ungenügenden thermischen Stabilität von **11** die von einer Halbwertszeit von wenigen Minuten bei Raumtemperatur für **11c** bis zu mehreren Stunden bei den anderen Derivaten reichte. Dennoch kann die Struktur von **11** als Derivaten des [5]Paracyclophans eindeutig aus den spektralen Daten abgeleitet werden. Zunächst weisen die UV-Spektren (Tabelle 2) einen aromatischen Chromophor aus, dessen langwelligstes Maximum gegenüber dem des entsprechend substituierten Modells **M** um ca. 80-90 nm bathochrom verschoben ist; realistischer ist allerdings der Vergleich mit den regioisomeren Aromaten **9** und **10**, denen gegenüber die bathochrome Verschiebung 60-80 nm beträgt. Damit bestätigen die UV-Spektren den bereits bei der Stammverbindung ¹⁾ und dem Monomethylester ³⁾ beobachteten Trend: Alle [5]Paracyclophane zeigen durch die erzwungene Nichtplanarität des Benzolkerns eine Bathochromie, welche viel stärker ausgeprägt ist als die anderer, weniger gespannter Cyclophane ⁸⁾.

Einen einfachen Zusammenhang zwischen den UV-Spektren und der Lage des Photogleichgewichtes **7** → **11** darf man wegen der zahlreichen Parameter, die hierbei eine Rolle spielen, nicht erwarten;

außerdem ist das verfügbare Zahlenmaterial sehr beschränkt. Doch fällt auf, daß das Photogleichgewicht für 11a sowie für 11c-e, die langwelliger absorbieren ($\lambda_{\text{max}} = 370\text{-}382\text{ nm}$), günstiger liegt (10-15% 11) als für 11b (2%), dessen Absorptionsmaximum bei kürzerer Wellenlänge liegt (355 nm). Eine quantitative Beziehung besteht zwar nicht, aber es erscheint möglich, daß vor allem im Falle von 11b durch stärkere Absorption die Photo-Rückreaktion 11b \rightarrow 7b mehr begünstigt wird als bei den anderen 11. Man könnte daher versuchen, die Lage des Gleichgewichts durch Einstrahlung von monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge zu beeinflussen; solche Versuche sind in Vorbereitung.

Neben den UV-Spektren geben die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die überzeugendsten Hinweise auf die Anwesenheit eines aromatischen Ringes in 11. Tabellen 3 und 4 zeigen eine Auswahl charakteristischer Daten; atypische Signale sind im Experimentellen Teil angegeben. Bei 220 K kann man in allen Fällen zwei Konformere 11' und 11'' unterscheiden, und zwar an Hand der Brückenmethylenprotonen (soweit sie nicht durch Signale von 7 überdeckt sind) sowie der aromatischen gebundenen Methylgruppen. Für 11a wurde durch Linienformanalyse die Barriere zwischen den Konformeren bestimmt: $\Delta H^\ddagger = 11.2\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -10.8\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 4)

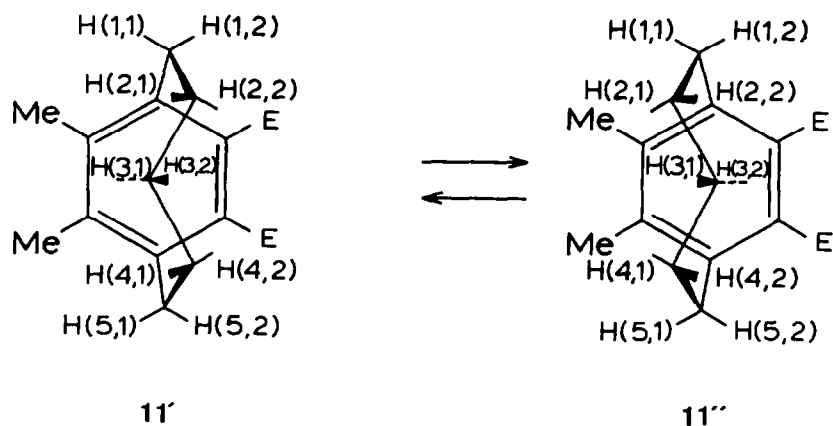
Tabelle 2. UV-Spektren von 2, 11 und Modellverbindungen M a)

E	7		11 b)		Model			
	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	$\Delta\lambda$	
a COOMe	250	3980	370	2600	M ^{e)}	281	1100	89
					9a	291	1210	79
					10a	291	1180	79
b CF ₃	270(s) ^{c)}	250	355	2900	M ^{f)}	269	890	84
					9a ^{g)}	294	1400	61
					10a ^{g)}			
c CN	256	1990	372	1900	M ^{e)}	290	2040	82
					9a ^{g)}	310	3230	62
					10a ^{g)}			
d COOH	265(s) ^{c)}	2510	375	2400				
e COOC ₆ H ₄ -NO ₂	275	21700	382 ^{d)}	3500				

a) In THF; λ_{max} in nm. b) Meßtemp. 230 K. c) (s) = Schulter d) Schulter auf dem auslaufenden RCOOC₆H₄-p-NO₂-Chromophor. e) M = o-C₆H₄E₂.

f) M = p-C₆H₄E₂. g) Als Gemisch gemessen.

Eine Zuordnung der Spektren zu den beiden Konformeren 11' und 11'' (Figur 1) ist mit den verfügbaren Daten nicht mit völliger Sicherheit möglich. Wir nehmen aber an, daß die in Figur 1 angegebene Zuordnung richtig ist, und zwar auf Grund der folgenden Analyse. Zur Unterscheidung betrachten wir zunächst die benzyllischen Protonen H(1,1) und H(1,2), von denen stets eines stärker entschirmt ist, und zwar H(1,2) in 11' bzw. H(1,1) in 11''. Wie auch bei der Stammverbindung selbst



Figur 1

Tabelle 3. Ausgewählte ^1H chemische Verschiebungen von $11'$ und $11''$ a)

	$11'$					$11''$				
	H(1,2)	H(1,1)	C-Me ^{b)}	H(2,2)	H(3,1)	H(1,1)	H(1,2)	C-Me ^{b)}	H(2,1)	H(3,2)
a	3.22	2.44 ^{c,d)}	2.31	0.44	-0.55	2.99	2.87	2.33	0.33	0.06
b	3.24	2.62	2.37	0.27	-0.58	3.28	2.68	2.40	0.43	-0.17
c	3.19	2.72	2.40	0.46	-0.60	3.28	2.72	2.41	0.46	-0.16
d	3.29	2.41	2.29	0.54	-0.52	2.97	^{c)}	2.31	0.31	0.21
e	3.44	^{c)}	2.46	0.54	-0.45	3.22	3.09	2.45	0.50	0.16

a) 400 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$; 220K; δ in ppm. Zur Numerierung siehe Fig. 1. H(1,x) und H(5,x) bzw. H(2,x) und H(4,x) sind jeweils äquivalent; die Integrale entsprechen der für 11 erwarteten Protonenzahl. ^{b)} Singulett. ^{c)} Das Signal ist durch Signale von 7 überdeckt. ^{d)} δ wurde durch Entkopplungsexperimente ermittelt.

$(\delta[\text{H}(1,1)] = 2.11 \text{ ppm}; \delta[\text{H}(1,2)] = 2.77 \text{ ppm})^1$ ist es dasjenige Proton, das durch die unsymmetrische Anordnung der Brücke dichter an der entschirmenden Aromatebene liegt. Dies folgt aus der Konformation der Brücke, die für [5]Paracyclophane mit verschiedenen Methoden berechnet wurde (MNDO^{2b,9)}, MM^{2c)}, STO-3G^{2d)} und aus der damit übereinstimmenden Karplusanalyse für alle Cyclophane, die sämtliche Protonen durch die Kopplungskonstanten verbindet und damit auch ihre chemischen Verschiebungen eindeutig festlegt; so ist z.B. durch das abgeschirmte Hochfeldproton

(H(3,1) in 11' bzw. H(3,2) in 11'') auch H(1,2) in 11' bzw. H(1,1) in 11'' unverwechselbar identifiziert. Eine Zuordnung dieser entschirmten Benzylprotonen ist allerdings nicht ohne weiteres möglich auf Grund des absoluten Wertes der chemischen Verschiebungen allein. Wie Tabelle 3 zeigt, ist die Abhängigkeit von der Art des Substituenten E nicht groß; durch den allgemeinen induktiven Effekt von E sind alle Verschiebungen gegenüber der Stammverbindung entschirmt. Sehr brauchbar ist dagegen die Differenz $\Delta\delta = \delta[H(1,2)] - \delta[H(1,1)]$. Sie hat naturgemäß für 11' bzw. 11'' das entgegengesetzte Vorzeichen, jedoch einen jeweils charakteristischen absoluten Wert. Für die Stammverbindung selbst ($\Delta\delta = 0.66$ ppm) sowie für 11b (E = CF₃) und 11c (E = CN) ($\Delta\delta = 0.47 - 0.62$ ppm) hat diese Differenz einen mittleren Wert, und zwar für beide Konformere. Für die von der Carboxylgruppe abgeleiteten Substituenten, d.h. für 11a, 11d und 11e, ist die Differenz für 11' größer ($\Delta\delta = 0.78 - 0.88$ ppm), für 11'' kleiner ($\Delta\delta = 0.12 - 0.13$

Tabelle 4. Ausgewählte H,H-Kopplungen von 11' und 11'' a)

	11'				11''			
	H(1,2)	H(1,1)	H(2,2)	H(3,1)	H(1,1)	H(1,2)	H(2,1)	H(3,2)
a	dd	b)	m ^{c)}	td	dd	ddd	m ^{c)}	td
	² J(1,1)=13			³ J(2,2)=7	² J(1,2)=13	² J(1,1)=13		³ J(2,1)=8
	³ J(2,2)=5			² J(3,2)=16	³ J(2,1)=6	³ J(2,1)=12		² J(3,1)=17
						³ J(2,2)=5		
b	dd	ddd	m ^{c)}	td	dd	ddd	m ^{c)}	td
	² J(1,1)=14	² J(1,2)=14		³ J(2,2)=7	² J(1,2)=12	² J(1,1)=12		³ J(2,1)=7
	³ J(2,2)=5	³ J(2,1)=6		² J(3,2)=17	³ J(2,1)=5	³ J(2,1)=13		² J(3,1)=16
		³ J(2,2)=13				³ J(2,2)=5		
c	dd	ddd	m ^{c)}	td	dd	ddd	m ^{c)}	td
	² J(1,1)=13	² J(1,2)=13		³ J(2,2)=7	² J(1,2)=13	² J(1,1)=13		³ J(2,1)=7
	³ J(2,2)=6	³ J(2,1)=5		² J(3,2)=16	³ J(2,1)=5	³ J(2,1)=13		² J(3,1)=17
		³ J(2,2)=13				³ J(2,2)=5		
d	dd	ddd	m ^{c)}	td	dd	b)	m ^{c)}	td
	² J(1,1)=12	² J(1,2)=12		³ J(2,2)=6	² J(1,2)=9			³ J(2,1)=7
	³ J(2,2)=5	³ J(2,1)=5		² J(3,2)=16	³ J(2,1)=4			² J(3,1)=16
		³ J(2,2)=12						
e	dd	b)	m ^{c)}	td	dd	ddd	m ^{c)}	td
	² J(1,1)=13			³ J(2,2)=6	² J(1,2)=12	² J(1,1)=12		³ J(2,1)=6
	³ J(2,2)=5			² J(3,2)=16	³ J(2,1)=6	³ J(2,1)=12		² J(3,1)=17
						³ J(2,2)=5		

a) 400 MHz; [D₆]THF; 220 K. Angegeben sind die Multiplizität sowie J(in Hz) zu dem in Klammern bezeichneten Proton.

b) Das Signal ist durch Signale von 7 überdeckt. c) Durch Doppelresonanz wurden die Kopplungen mit H(1,2) und H(1,1) sowie H(3,1) bzw. H(3,2) (siehe dort) bestätigt.

ppm). Wir erklären dies wie folgt: Wasserstoff, Methyl, Trifluoromethyl und Cyan haben als Substituenten eine geringe magnetische Anisotropie und somit einen geringen und daher vergleichbaren Einfluß auf die benachbarten benzyllischen Protonen. Die von der Carboxylgruppe abgeleiteten Substituenten (COOCH_3 , COOH , $\text{COO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$) haben dagegen eine ausgeprägte Anisotropie. Aus sterischen Gründen und in Analogie zu Esterderivaten des [6]Paracyclophans, von denen eine Kristallstruktur bekannt ist¹⁰), darf man annehmen, daß die Carbonylgruppe zur Brücke hin orientiert ist. Offenbar wird infolgedessen das am nächsten gelegene Proton H(1,2) zusätzlich entschirmt. Nun ist H(1,2) in der 11'-Serie bereits auf Grund seiner konformativen Lage entschirmt (siehe oben), so daß sich beide Effekte verstärken und $\delta[\text{H}(1,2)]$ sowie $\Delta\delta$ besonders groß werden. In der 11"-Serie ist H(1,2) dagegen das durch seine konformative Lage stärker abgeschirmte Proton; die beiden Effekte wirken entgegengesetzt, und $\Delta\delta$ wird klein.

Ein möglicherweise noch stärkeres Argument für die Strukturzuordnung von 11' und 11" liefern die zentralen Brückenprotonen H(3,1) in 11' bzw. H(3,2) in 11". Beide sind, wie auch in der Stammverbindung ($\delta[\text{H}(3,1)] = 0.01 \text{ ppm}$)¹¹) stark abgeschirmt, da sie sich über dem aromatischen Ring befinden und durch die starre Brücke beinahe in die π -Elektronenwolke gedrückt werden; sie werden hierdurch leicht identifizierbar und liefern zugleich einen überzeugenden Beweis für die Anwesenheit eines aromatischen Ringstroms in 11.¹¹) Für die Strukturzuordnung ist wichtig, daß H(3,1) in 11' eine nahezu konstante Verschiebung hat ($\delta = -0.45$ bis -0.6 ppm). Dies läßt sich zwanglos erklären, wenn H(3,1) zur Seite der Methylgruppen weist, die offenbar einen abschirmenden Effekt ausüben. Dagegen ist H(3,2) in 11" weniger abgeschirmt und sein Signal mehr von der Art des Substituenten abhängig ($\delta = 0.21$ bis -0.17 ppm). In ähnlicher Weise bestätigt auch die etwas größere Variation der chemischen Verschiebung von H(2,2) in 11" im Vergleich zu H(2,1) in 11' die vorgeschlagene Zuordnung (Tabelle 3).

Ein letztes Argument läßt sich schließlich aus der Gleichgewichtslage 11' \rightarrow 11" ableiten. Bei einer Fehlergrenze von ungefähr 5% (¹H-NMR; niedrige Konzentration !) ist das Verhältnis für 11a, 11d und 11e ungefähr 1 : 1 (Tabelle 1), das heißt die sterischen Effekte der Methylgruppen und des Carboxyls und seiner Derivate im [5]Paracyclophansystem sind etwa gleich. Aus Modellbetrachtungen und Berechnungen²) folgt, daß von der Waals-Abstoßung weniger mit der zentralen Methylengruppe, sondern eher mit den benzyllischen und homobenzyllischen Methylengruppen auftritt. Da die freie Konformationsenergie des Methyls im Cyclohexansystem größer ist ($-\Delta G^\circ = 1.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die der Carboxylderivate ($-\Delta G^\circ = 1.1 - 1.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹³, bildet das hier gefundene Konformerenverhältnis einen indirekten Beweis für die eingefrorene senkrechte und damit nach oben mehr raumfüllende Orientierung der Carboxylsubstituenten relativ zur Aromatebene.

Im Vergleich dazu ist die Cyangruppe in 11c kleiner, so daß hier das Gleichgewicht auf der Seite von 11' liegt (Tabelle 1). Unerwartet ist allerdings, daß auch für die an sich größere Trifluormethylgruppe ($-\Delta G^\circ = 2.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹³ das Gleichgewicht zugunsten von 11b' verschoben ist; es ist unklar, ob hierfür sterische oder elektronische Faktoren verantwortlich sind. Eine Absicherung der hier getroffenen Strukturzuordnung, z.B. durch eine Kristallstrukturanalyse, bleibt daher wünschenswert.

Wie bereits oben ausgeführt wurde, liefern die Hochfeldsignale eines der beiden Protonen an der zentralen Methylengruppe (H(3,1) bzw. H(3,2)) einen Beweis für einen nicht (wesentlich) geschwächten

aromatischen Ringstrom ^{9,10}). Zur selben Schlußfolgerung gelangt man auf Grund der chemischen Verschiebungen der benzyllischen Methylen- bzw. Methylgruppen ($\delta = 2.41 - 3.44$ ppm bzw. $\delta = 2.31 - 2.46$ ppm), die in den für aromatische Verbindungen erwarteten Bereich fallen. Für die Methylgruppen bieten sich als naheliegendes Vergleichsmaterial die allylischen Methylgruppen von **7** dar, die erwartungsgemäß deutlich stärker abgeschirmt sind ($\delta = 1.62 - 1.70$ ppm).

Wie bereits erwähnt, wurde das ursprüngliche Ziel einer Stabilisierung des [5]Paracyclophansystems durch Substitution (Me,E) nur zum Teil erreicht. Zwar waren alle Derivate **11** stabiler als [5]Paracyclophan. Ein solcher Stabilisierungseffekt tritt offenbar bei allen kurzkettigen [n]Phanen auf, wie das Beispiel der Esterstabilisierung von [6]Paracyclophanen zeigt^{10,14}. Die Verbindung **11c** war nur wenig stabiler, was jedoch eher eine allgemeine Eigenschaft der hier behandelten Dicyanverbindungen zu sein scheint. Mit zunehmender thermischer Stabilität folgt dann **11a**, das bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil war. Am stabilsten erwiesen sich **11e** und das trifluormethylsubstituierte **11b**, das in der NMR-Lösung (ca. 2 mM) praktisch keine Zersetzung zeigte. Leider war hier die Ausbeute so niedrig (2%), daß es aus diesem Grunde für weitere Untersuchungen weniger geeignet ist. Deutlich zeigte sich im allgemeinen, wie auch bei der Stammverbindung, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration zunimmt; es dürfte sich daher wohl um eine bimolekulare Reaktion oder eine Kettenreaktion handeln.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Geräte Bruker WH 90, WM 250 und XL 400; Tetramethylsilan als interner Standard. Bei Signalen mit „“ bzw. „“ ist die Zuordnung vorläufig und möglicherweise paarweise auszuwechseln. UV-Spektren: Geräte Cary 19, Cary 14 und Beckman 34. Massenspektren: Geräte Hewlett Packard 5890 MSD; HRMS: Gerät Varian CH 5 DF (70 eV).

Komplex 2⁵): Bei 0°C wurde zu einer Suspension von 4.75 g (32 mmol) Aluminiumchlorid in 30 ml Dichlormethan die Lösung von 4.80 g (32 mmol) Undeca-2,9-dien (**1**) zugetropft. Dann wurde die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und noch eine halbe Stunde gerührt. Für weitere Umsetzungen von **2** wurde angenommen, daß die Ausbeute an **2** quantitativ war.

Umsetzung von 2 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (5a): Bei -40°C wurden zur Lösung von 32 mmol **2** in Dichlormethan zuerst die Lösung von 9.0 g (64 mmol) **5a** in 15 ml Dichlormethan und danach 120 ml einer Lösung von 5% DMSO in Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt und auf zerstoßenes Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organische Phasen wurden zweimal mit Sole gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingedampft; überschüssiges **5a** wurden bei 10⁻¹ mbar abdestilliert. Der Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule mit 10% Ethylacetat/Pentan chromatografiert. Es wurde ein Gemisch von **6a**, **7a** und **8a** erhalten (¹H-NMR), das in 30 mL Toluol gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Danach wurde eingedampft und der Rückstand durch MPLC getrennt (Kieselgel 60, 15 µm, Eluens 10% Ethylacetat/Pentan). Die erste Fraktion ergab nach Eindampfen **7a** (0.8 g (2.7 mmol), 8.5% bezogen auf **1**). Aus der zweiten Fraktion kristallisierte nach Einengen **9a** (0.95 g (3.2 mmol), 10%); Eindampfen der Mutterlauge ergab **10a** in 90%iger Reinheit (Verunreinigung 10% **9a**; 2.17 g (7.3 mmol), 23%).

8,9-Bis(methoxycarbonyl)-10,11-dimethyl[5.2.2]propella-8,10-dien (7a): Farblose Kristalle, Schmp. 49-50°C. - ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 3.69$ (s; 6H, OCH₃), 2.1-1.8 (m; 4H, CH₂), 1.64 (s; 6H, CH₃), 1.6-1.3 (m; 6H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 162.8$ (s; C=O), 151.2 (s; C(8), C(9)), 142.8 (s; C(10), C(11)), 61.9 (s; C(1), C(7)), 51.6 (q, ¹J(CH) = 148 Hz; OCH₃), 33.2 (t, ¹J(CH) = 124 Hz; C(4)), 27.4 (t, ¹J(CH) = 125 Hz; C(3), C(5)*), 26.5 (t, ¹J(CH) = 126 Hz; C(2), C(6)), 11.3 (q, ¹J(CH) = 126 Hz; CH₃). - MS: *m/z* = 290 (0.5%, **7a**⁺). - HRMS (C₁₆H₁₉O₄): Ber. 275.1284, Gef. 275.1289.

7,8-Bis(methoxycarbonyl)-6,9-dimethylcycloheptabenzol (9a): Farblose Kristalle, Schmp. 105-106°C. - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 3.85 (s; 6H, OCH₃), 2.87 (m; 4H, CH₂), 2.28 (s; 6H, CH₃), 1.62 (m; 6H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 169.7 (s; C=O), 144.9 (s; C(5a), C(9a)), 130.4 (s; C(7), C(8)), 130.1 (s; C(6), C(9)), 52.2 (q, ¹J(CH) = 147 Hz; OCH₃), 31.3 (t, ¹J(CH) = 126 Hz; C(3)), 29.3 (t, ¹J(CH) = 126 Hz; C(1), C(5)), 26.1 (t, ¹J(CH) = 123 Hz; C(2), C(4)), 17.1 (q, ¹J(CH) = 127 Hz; CH₃). - MS: *m/z* = 290 (14%, 9a⁺), 258 (100%, [M - MeOH]⁺), 200 (30%). - HRMS (C₁₇H₂₂O₄): Ber. 290.1518, Gef. 290.1522.

6,7-Bis(methoxycarbonyl)-8,9-dimethylcycloheptabenzol (10a): Farblose Kristalle, Schmp. 62°C. - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 3.85 (s; 3H, OCH₃), 3.84 (s; 3H, OCH₃), 2.93 (m; 2H, CH₂), 2.82 (m; 2H, CH₂), 2.29 (s; 3H, CH₃), 2.27 (s; 3H, CH₃), 1.67 (m; 6H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 169.7 (s; C=O), 169.6 (s; C=O), 144.7, 138.6, 136.5, 132.2 (alle s; C(5a), C(8), C(9), C(9a)), 129.5, 129.1 (beide s; C(6), C(7)), 52.1 (q, ¹J(CH) = 147 Hz; OCH₃), 31.3 (t, ¹J(CH) = 127 Hz), 31.1 (t, ¹J(CH) = 127 Hz), 29.8 (t, ¹J(CH) = 126 Hz), 27.2 (t, ¹J(CH) = 127 Hz), 26.3 (t, ¹J(CH) = 125 Hz): (C(1) - C(5)), 17.7 (q, ¹J(CH) = 127 Hz; CH₃), 16.2 (q, ¹J(CH) = 127 Hz; CH₃). - MS: *m/z* = 290 (17%, 10a⁺), 258 (100%, [M - MeOH]⁺), 200 (90%). - HRMS: (C₁₇H₂₂O₄): Ber. 290.1518, Gef. 290.1516.

Umsetzung von 2 mit Hexafluor-2-butan (5b): Ca. 3 g (18 mmol) 5b wurden bei -30°C kondensiert. Hierzu wurde unter magnetischem Rühren eine auf -30°C gekühlte Lösung von 2 (3.4 mmol, siehe oben) zugetropft. Nach Zugabe von 15 ml einer 10%igen Lösung von DMSO in Dichlormethan wurde im Laufe von 2h auf Raumtemp. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Reaktion mit 5a beschrieben. Es wurde nach Chromatographie ein Gemisch von 6b, 7b und 8b erhalten (0.64 g), das in Xylol gelöst und 4 d unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach dem Eindampfen erfolgte Trennung durch MPLC (Kieselgel 60, Eluens Pentan). Als erste Fraktion wurde 7b (93 mg (0.3 mmol), 9.5%) erhalten; 9b und 10b wurden danach als kristallines Gemisch eluiert (320 mg (1 mmol), 30%); 9b : 10b = 4 : 1 (¹H-NMR)); 9b und 10b waren auch gaschromatographisch nicht zu trennen.

8,9-Bistrifluormethyl-10,11-dimethyl[5.2.2]propella-8,10-dien (7b): Farbloses Öl. - ¹H-NMR (90 MHz, [D₈] THF, Raumtemp.): δ = 2.02 (m; 4H, CH₂), 1.64 (s; 6H, CH₃), 1.52 (m; 6H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 145.0 (bs; C-CF₃), 142.5 (s; C-CH₃), 119.8 (q, ¹J(CF) = 272 Hz; CF₃), 61.3 (s; C(1), C(7)), 33.0 (t, ¹J(CH) = 127 Hz; C(4)), 27.1 (t, ¹J(CH) = 126 Hz; C(2), C(6)), 26.1 (t, ¹J(CH) = 125 Hz; C(3), C(5)), 11.2 (q, ¹J(CH) = 127 Hz; CH₃). - MS, *m/z* = 310 (16%, 7b⁺), 295 (9%, [M - Me]⁺), 268 (40%), 241 (61%). - HRMS (C₁₅H₁₆F₆): Ber. 310.1156, Gef. 310.1161.

7,8-Bistrifluormethyl-6,9-dimethylcycloheptabenzol (9b): Farblose Kristalle im Gemisch mit 10b, Schmp. 63-64°C. - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 2.94 (m; 4H, CH₂), 2.40 (m (vermutlich schwache Kopplung mit CF₃); 6H, CH₃), 1.81 (m; 2H, CH₂), 1.62 (m; 4H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 146.5 (s; C(5a), C(9a)), 133.4 (s; C(6), C(9)), 124.3 (q, ¹J(CF) = 277 Hz; CF₃), 30.9 (t, ¹J(CH) = 125 Hz; C(3)), 29.1 (t, ¹J(CH) = 124 Hz; C(1), C(5)), 25.8 (t, ¹J(CH) = 128 Hz; C(2), C(4)), 17.9 (q, ¹J(CH) = 129 Hz; CH₃). Die Zuordnung von C(7) und C(8) war im Gemisch mit 10b nicht möglich. - MS (Gemisch mit 10b): *m/z* = 310 (100%, M⁺), 295 (28%, [M - Me]⁺), 241 (50%). - HRMS (C₁₅H₁₆F₆): Ber. 310.1156, Gef. 310.1138.

6,7-Bistrifluormethyl-8,9-dimethylcycloheptabenzol (10b): Nur im Verhältnis 1 : 4 im kristallinen Gemisch mit 9b erhalten (siehe dort); hierdurch waren die NMR-Signale nur teilweise und mit Hilfe der Integrale zuzuordnen. - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 2.94 (m; 4H, CH₂), 2.40 (m (vermutlich schwache Kopplung mit CF₃); 3H, CH₃), 2.32 (s; 3H, CH₃), 1.81 (m; 2H, CH₂), 1.62 (m; 4H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): nur die auf Grund der Integrale (Verhältnis 10b : 9b = 1 : 4) zuzuordnenden Signale werden qualitativ angegeben: δ = 146.1 (s), 141.3 (s), 138.7 (s), 135.4 (s), 30.6 (t), 30.0 (t), 29.6 (t), 26.4 (t), 18.3 (q), 16.4 (q). Andere Signale sind überdeckt durch die von 9b.

Umsetzung von 2 mit Dicyanacetylen (5c): Wie für 5a beschrieben, wurden 0.65 g (8.6 mmol) 5c mit 7.8 mmol 2 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der ersten Chromatographie wurden 1 g eines schwarzen, teerartigen Produktes erhalten, das durch MPLC (Kieselgel 60, Eluens 5% Ethylacetat/Pentan) getrennt wurde und zuerst 7c (80 mg (0.35 mmol, 5%), danach ein Gemisch von 9c und 10c (ca. 40 mg, 2.5%; 9c : 10c = 1 : 2) ergab. 7c, 9c und 10c zersetzten sich bei Raumtemp. langsam unter Braunfärbung.

8,9-Dicyan-10,11-dimethyl[5.2.2]propella-8,10-dien (7c): Farblose Kristalle, Schmp. 112-113°C. - ¹H-NMR (90 MHz, [D₈] THF, 297 K): δ = 1.99 (m; 4H, CH₂), 1.70 (s; 6H, CH₃), 1.52 (m; 6H, CH₂). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 142.1 (s; C(10), C(11)), 137.9 (s; C(8), C(9)), 111.4 (s; CN), 67.0 (s; C(1), C(7)), 32.7 (t, ¹J(CH) = 125 Hz; C(4)), 27.3 (t, ¹J(CH) = 125 Hz; C(3), C(5)), 25.9 (t, ¹J(CH) = 125 Hz; C(2), C(6)), 11.4 (q, ¹J(CH) = 127 Hz; CH₃). - MS: *m/z* = 224 (6%, 7c⁺), 209 (41%, [M - Me]⁺), 182 (100%). - HRMS (C₁₅H₁₆N₂): Ber. 224.1313, Gef. 224.1322.

7,8-Dicyan-6,9-dimethylcycloheptabenzol (9c) : Farblose Kristalle im Gemisch mit **10c**, Schmp. 143-144°C. - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = 2.93 (m; 4H, CH_2), 2.55 (s; 6H, CH_3), 1.86 (m; 2H, CH_2), 1.65 (m; 4H, CH_2). - MS: m/z = 224 (100%, M^+), 209 (32%, $[\text{M}-\text{Me}]^+$), 195 (15%), 182 (49%). - HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$) : Ber.224.1313, Gef. 224.1341.

6,7-Dicyan-8,9-dimethylcycloheptabenzol (10c) : Nur im 2 : 1 Gemisch mit **9c** erhalten (siehe dort); die Signale fielen zum Teil mit denen von **9c** zusammen und wurden auf Grund der Integrale zugeordnet. - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 297 K) : δ = 3.13 (m; 2H, CH_2), 2.93 (m; 2H, CH_2), 2.54 (s; 3H, CH_3), 2.34 (s; 3H, CH_3), 1.86 (m; 2H, CH_2), 1.65 (m; 4H, CH_2).

8,9-Dicarboxy-10,11-dimethyl[5.2.2]propella-8,10-dien (7d) : Die Lösung von 200 mg (0.7 mmol) **7a** und 0.3 g (5 mmol) KOH in 2 ml Methanol und 1 ml Wasser wurden 24 h gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde zweimal mit Ether extrahiert. Die Wasserphase wurde angesäuert bis pH = 2 und dreimal mit Ether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit leicht angesäuertem Wasser ausgeschüttelt, getrocknet (MgSO_4) und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und ergab gelbliche Kristalle von **7d** (160 mg (0.6 mmol) , 87%). - Schmp. 215°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) : δ = 2.07 (m; 4H, CH_2), 1.64 (s; 6H, CH_3), 1.51 (m; 6H, CH_2). - MS : m/z = 262 (4%, 7d^+), 229 (100%), 217 (87%), 202 (30%). - HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$): Ber. 262.1205, Gef. 262.1191.

8,9-Bis(para-nitrophenoxycarbonyl)-10,11-dimethyl[5.2.2]propella-8,10-dien (7e) : Die Lösung von 50 mg (0.2 mmol) **7d**, 59 mg (0.4 mmol) *para*-Nitrophenol, 90 mg (0.4 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 4 mg (0.03 mmol) 4-(*N,N*-Dimethyl)aminopyridin in 2 ml Dichlormethan wurde 48 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über ein Glasfilter filtriert, zweimal mit Wasser, zweimal mit 1N HCl und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (MgSO_4) und Einengen wurde der Rückstand auf einer TLC-Platte chromatographiert (Eluens Ether). Dies ergab 16 mg **7e** als gelbes Öl (0.03 mmol (= 17%). - $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , 297 K) : δ = 8.31 und 7.38 (AA'BB' system, $^3J(\text{AB}) = 9$ Hz; 8H, Aryl-H), 2.04 (m; 4H, CH_2), 1.62 (s; 6H, CH_3), 1.49 (m; 6H, CH_2). - MS : m/z = 504 (1%, 7e^+), 489 (10%, $[7\text{e} - \text{CH}_3]^+$), 366 (18%), 338 (36%), 139 (100%). - HRMS ($\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$): Ber. 504.1531, Gef. 504.1508.

Bestrahlung von 7 : In einem Quarz-NMR-Röhrchen wurde eine Probe von **7** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst (ca. 0.1 M), durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren entgast und dann bei -50°C mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (254 nm) 2 h bestrahlt. Längere Bestrahlung führte weder zu einer Ausbeuteerhöhung von **11** noch zu einer weiteren Abnahme von **7**. Auch andere Produkte wurden nicht beobachtet, so daß man von einem echten Photogleichgewicht sprechen kann (vgl. die Photozersetzung von [5]Paracyclophan ! ¹⁾). Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$; die Resultate und Spektren sind in den Tabellen 1-3 vermeldet. Zusätzliche $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurden bei den folgenden Verbindungen beobachtet:

8,9-Bis(methoxycarbonyl)-10,11-dimethyl[5]paracyclophan (11a) : **11a'** : δ = 3.72 (s; 6H, OCH_3). - **11a''** : δ = 3.73 (s; 6H; OCH_3).

8,9-Bis(para-nitrophenoxycarbonyl)-10,11-dimethyl[5]paracyclophan (11e) : **11e'** : 8.17, 6.92 (AA'BB', $^3J(\text{AB}) = 9$ Hz; 8H, Aryl-H). **11e''** : Aryl-H isochron mit denen von **11e'**.

Literaturzitate und Fußnoten

- 1) L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi und Y. Odaira, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3716 (1985).
- 2) 2a) N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5100 (1974). - 2b) H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel und M. Jones, Jr., Chem. Ber. **111**, 1958 (1978). - 2c) L. Carballeira, J. Casado, E. González und M. A. Rios, J. Chem. Phys. **77**, 5655 (1982). - 2d) R. B. Remington, T. J. Lee und H. F. Schaefer, III, Chem. Phys. Lett. **124**, 199 (1986).
- 3) Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi und Y. Odaira, Chem. Lett. **1985**, 1301.
- 4) G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. **27**, 1095 (1986).

- 5) 5a) *P. B. J. Driessen und H. Hogeveen*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1193 (1977).
- 5b) *P. B. J. Driessen und H. Hogeveen*, *J. Organomet. Chem.* **156**, 265 (1978).
- 6) *J. W. van Straten, L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **104**, 89 (1985).
- 7) 7a) *B. Neises und W. Steglich*, *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **17**, 522 (1978). - 7b) *A. Hassner und V. Alexanian*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4475.
- 8) *P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld*, *Cyclophanes*, Academic Press, New York (1983).
- 9) *L. W. Jenneskens*, Dissertation, Vrije Universiteit, Amsterdam, (1986).
- 10) 10a) *Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai und N. Kasai*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1376 (1983). - 10b) *C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 707 (1983).
- 11) Vergleiche die aus der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von [5]Metacyclophan abgeleitete Schlußfolgerung, daß dessen Ringstrom im Vergleich zu dem des Benzols nicht merklich verringert ist ¹²⁾,
- 12) *P. C. M. van Zijl, L. W. Jenneskens, E. W. Bastiaan, C. MacLean, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt*, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1415 (1986).
- 13) *J. A. Hirsch*, *Top. Stereochem.* **1**, 199 (1967).
- 14) *J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 171, 1143, 2439 (1982).