

## Stereochemie planarchiraler Verbindungen, 6. Mitt.<sup>1</sup>:

### Synthesen von 4,12- und 4,14-disubstituierten [2.2]Metacyclophanen

Von

**Claudia Glotzmann, Elisabeth Langer, Harald Lehner und Karl Schlögl\***

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1975)

#### *Stereochemistry of Planarchiral Compounds, VI.: Syntheses of 4,12- and 4,14-Disubstituted [2.2]Metacyclophanes*

4,12- und 4,14-Dibromo-[2.2]metacyclophane (**1** und **2**) were prepared by coupling of 1-bromo-2,4-bis(bromomethyl)-benzene with phenyllithium (isomeric ratio 1:1). Lithiation of the bromides and subsequent carboxylation afforded the isomeric carboxylic acids **3** and **4**.

4,12-Dimethyl-[2.2]metacyclophane (**13**) is also accessible with 90% stereoisomeric purity by reaction of 2,4-bis-(chloromethyl)toluene (**20**) with the Li-salt of 4-methyl-isophthalaldehyde bis(propylene thioacetal) (**24**) and subsequent desulphurization with Raney-Ni. In this context it was found that bromination of 1,2,4-trimethylbenzene affords 2,5- and *not* (as stated in the literature) 2,4-bis(bromomethyl)toluene.

The separation of isomers can be accomplished on a preparative scale by column chromatography and for analytical purposes by high pressure liquid and/or gas chromatography.

Structural assignments are based on the different symmetries of 4,12- und 4,14-disubstituted [2.2]metacyclophanes belonging to point groups  $S_2$  and  $C_2$ , resp., which account for the different types of spin systems of the bridge protons in the  $^1\text{H}$ -NMR-spectra.

### Einleitung

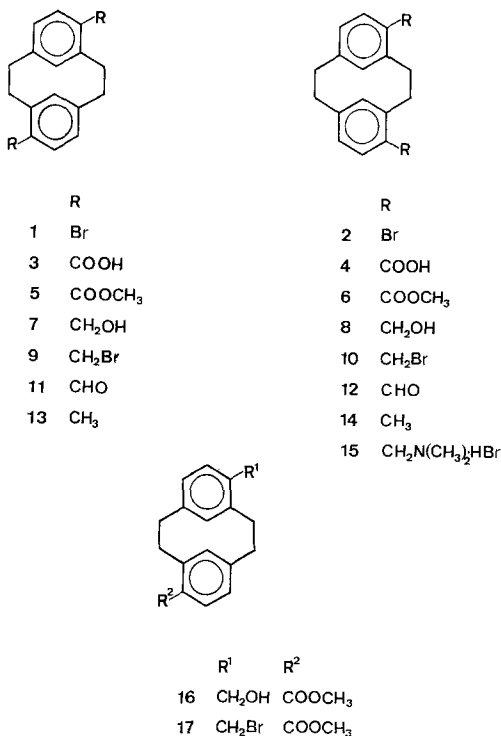
Unser Interesse an [2.2]Metacyclophanen ist in der speziellen Topologie des Grundgerüstes begründet, wovon die konformative Homogenität, die in parallelen Ebenen liegenden Benzolringe sowie die fixierte

---

\* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka mit besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Lage der Reaktionszentren C-8 und C-16 besonders hervorgehoben seien<sup>2</sup>. Wegen dieser Eigenschaften sind [2.2]Metacyclophane besonders geeignete Modellverbindungen für das Studium der Einflüsse geometrischer und elektronischer Faktoren auf die Konformation von Molekülen ohne Torsionsfreiheitsgrad<sup>3-5</sup>. Überdies lassen sich aus

Schema 1



den optischen und chiroptischen Eigenschaften von Vertretern dieser Stoffklasse wichtige Informationen bezüglich der Phänomene der optischen Aktivität aromatischer Chromophore herleiten, wie an monosubstituierten [2.2]Metacyclophanen der Punktgruppe  $C_1$  gezeigt wurde<sup>1, 6, 7</sup>.

Es sind deshalb [2.2]Metacyclophane der Punktgruppen  $C_2$  und  $S_2$  (als chirale und achirale Verbindungen), wie sie in den (symmetrisch) 4,14- bzw. 4,12-disubstituierten Derivaten vorliegen, von erheblichem Interesse. Für letztere war bisher in der Literatur noch keine Synthese bekannt. Die bei <sup>8</sup> beschriebene „stereoselektive“ Synthese von 4,14-Dimethyl-[2.2]metacyclophan liefert zwar — wie wir kürzlich zeigen

konnten<sup>9</sup> — auch das 4,12-Dimethylderivat\*, jedoch ist auf Grund der bemerkenswert großen Ähnlichkeit chemischer und physikalischer Eigenschaften der beiden Stereoisomeren (**13** und **14**, siehe unten) eine präparative Trennung nicht möglich. Sie kann erst auf der Stufe der isomeren Methylester **5** und **6** erreicht werden, die aus den Methylderivaten in einer fünfstufigen Reaktionsfolge erhältlich<sup>8</sup> und erst dann (als reine Isomere) für weitere Umsetzungen verwendbar sind. Es schien daher wünschenswert, einen präparativ brauchbaren Zugang zu 4,12- und 4,14-disubstituierten [2.2]Metacyclophanen zu erschließen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

### Ergebnisse und Diskussion

Alle präparativ brauchbaren [2.2]Metacyclophan-Synthesen beruhen auf einer Kondensation geeignet substituierter Benzolderivate. Der Substitutionstyp des gebildeten Phans ergibt sich aus der Wahl der Ausgangsprodukte. Auf Grund der Reaktionsbedingungen der bekannten Phansynthesen können Ester oder Carbonsäuren nicht als primäre Kupplungsprodukte erhalten werden; bei den Substituenten ist man auf Halogen, Alkyl oder O-Alkyl beschränkt. Die folgenden drei prinzipiellen Methoden sind bekannt:

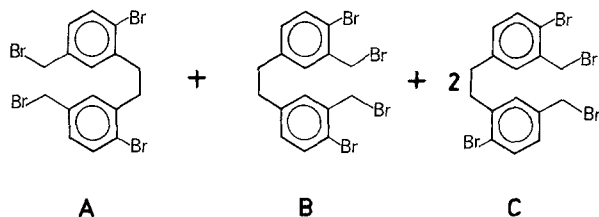
1. *Ringkontraktion höhergliedriger Phane*, wie etwa von 2,11-Dithia-[3.3]metacyclophanen<sup>12</sup>: Die Kupplung von 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol mit 1-Brom-2,4-bis(brommethyl)benzol ergab jedoch nur Polymere und nicht das gewünschte 5-Brom-2,11-dithia[3.3]metacyclophan; nach dieser Methode können daher 5,14- bzw. 5,16-Dibrom-2,11-dithia-[3.3]metacyclophan und somit auch 4,12- und 4,14-Dibrom-[2.2]metacyclophan nicht hergestellt werden.

2. *Die Wurtz—Fittig-Reaktion* ist für die Synthese von [2.2]Metacyclophanen besonders geeignet<sup>13</sup>: Auf diesem Weg wurden viele symmetrisch substituierte Alkyl-[2.2]metacyclophane erhalten<sup>14</sup>. Bei *heterogener* Reaktion sind die Ausbeuten nur gering, können aber durch Verwendung metallorganischer Verbindungen (wie Tetraphenyl-äthylen-Natrium, *TPE-Na*)<sup>15</sup> — also in *homogenem* Milieu — beträchtlich erhöht werden. Zur Synthese der Dibrom-[2.2]metacyclophane ist *TPE-Na* als Kupplungsreagens jedoch ungeeignet, da unter den erforderlichen Bedingungen Hydrogenolyse der Aryl—Br-Bindung unter Bildung von [2.2]Metacyclophan erfolgt. Erst bei Verwendung von Phenyllithium erhielten wir aus 1-Brom-2,4-bis(brommethyl)benzol

\* Bei dem in Lit. <sup>10</sup> beschriebenen 4,12-Dimethyl-[2.2]metacyclophan handelt es sich nach der heute allgemein akzeptierten<sup>11</sup> und auch von uns hier verwendeten Bezifferung der Phane um das 8,16-Dimethyl-[2.2]metacyclophan.

die stereoisomeren Dibrom-[2.2]metacyclophane **1** und **2** mit einer Ausbeute um 20% im Verhältnis von  $\approx 1:1$ , wie durch *GC* ermittelt wurde.

Auf Grund statistischer Überlegungen ist bei schrittweiser Knüpfung der Bindungen ein Isomerenverhältnis (**1**:**2**) von 1:1 zu erwarten. Die dabei *intermolekular* gebildeten Produkte **A**, **B** und **2 C** können sowohl *intra*- (Bildung von **1** und **2**) als auch *inter*-molekular (unter Bildung von Nebenprodukten) weiterreagieren. Es muß also gelten, daß die *intermolekularen* Reaktionen von **A**, **B** und **C** mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen; nur dann ist gewährleistet, daß das Verhältnis **A**:**B**:**C** zu jedem Zeitpunkt der Reaktion 1:1:2 beträgt.



**1** und **2** konnten durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  getrennt werden; Lithionierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  lieferte die Carbonsäuren **3** bzw. **4**. Zur Darstellung größerer Mengen dieser Säuren ist die Isomerentrennung auf der Stufe der Methyl-ester **5** bzw. **6** vorzuziehen. Infolge der Schwerlöslichkeit des *mono*-Alkoholates gelingt es, bei der Reduktion von **5** mit  $\text{LiAlH}_4$  (*LAH*) unter milden Bedingungen den *mono*-Alkohol **16** mit guten Ausbeuten zu erhalten, während lange Reaktionszeiten zum Diol **7** führen. Die Umwandlung der Benzylalkohole **7**, **8** und **16** in die entsprechenden Brommethyl-derivate **9**, **10** und **17** wurde mit  $\text{HBr}$  in Benzol bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Darstellung der Dimethyl-derivate **13** und **14** erfolgte entweder aus den Bromiden **1** bzw. **2** durch Lithionierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dimethylsulfat oder durch Reduktion von **9** bzw. **10** mit *LAH*. Reaktion der Brommethyl-derivate (**9**, **10**) mit 2-Nitropropan-Natrium in *DMSO* lieferte die Dialdehyde **11** und **12**. Schließlich haben wir durch Umsetzung von **10** mit Dimethylamin in Äther 4,14-Bis-(dimethylamino-methyl)-[2.2]metacyclophan (**15**) erhalten.

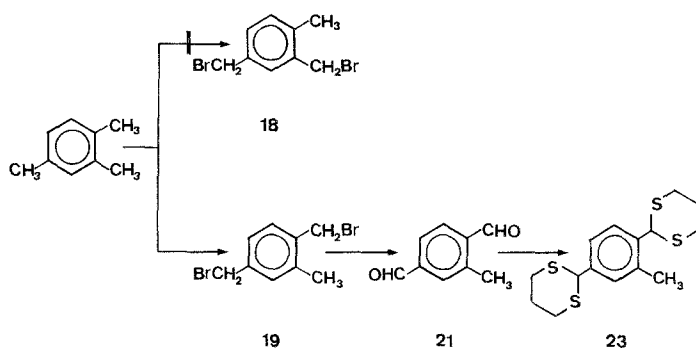
3. *Alkylierung von Lithium-1,3-dithianen*. Dieser Reaktionstyp ermöglichte die Darstellung 4-substituierter [2.2]Metacyclophane<sup>6</sup> und schien daher auch zur Synthese disubstituierter Metacyclophane besonders aussichtsreich.

Zur Darstellung der Dimethyl-[2.2]metacyclophane (**13**, **14**) nach

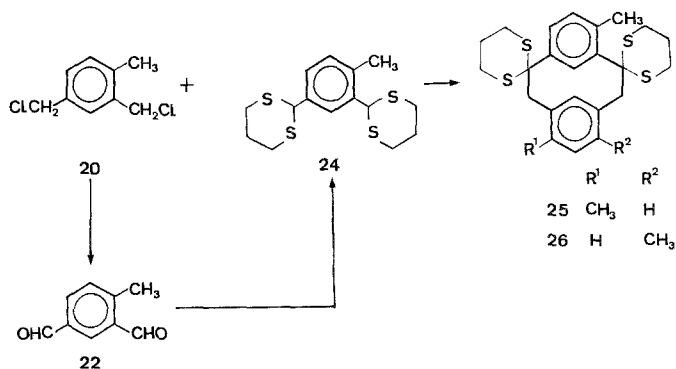
dieser Methode war das Dithian **24** sowie ein 2,4-Bis(halomethyl)toluol erforderlich. Ersteres (**24**) erhielten wir aus **20** durch Überführen in den Dialdehyd **22** und nachfolgende Acetalisierung mit Propan-1,3-dithiol.

2,4-Bis(brommethyl)toluol (**18**) soll nach Literaturangaben<sup>16</sup> durch Bromierung von 1,2,4-Trimethylbenzol erhältlich sein. Umwandlung

Schema 2



Schema 3



dieses Bromides in den Dialdehyd und nachfolgende Reaktion mit Propan-1,3-dithiol lieferte jedoch ein Bis-(propylenthioacetal), dessen NMR-Spektrum nur mit der Struktur **23**, nicht aber mit der erwarteten (**24**) in Einklang zu bringen war. Folglich handelt es sich bei der bei <sup>16</sup> beschriebenen Verbindung um 2,5-Bis-(brommethyl)toluol (**19**).

Diese Tatsache erklärt auch die vergeblichen Versuche<sup>17, 18</sup>, die Dimethyl-metacyclophane **13** und **14** durch Wurtz-Kupplung dieses nach <sup>16</sup> erhaltenen Bromides darzustellen.

Kupplung von **20** mit **24** unter Verwendung von *n*-Butyllithium in *THF* ergab schließlich mit 25% Ausbeute ein Gemisch der Isomeren **25** und **26**, in dem das 4,12-Isomere **25** mit 90% stark überwiegt, wie nach Entschwefelung mit Raney-Nickel zum entsprechenden Gemisch der Dimethyl-metacyclophane **13** und **14** und dessen Analyse mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (vgl. <sup>9</sup>) festgestellt wurde.

Die eindeutige Konfigurationszuordnung der Stereoisomeren gelang mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie: Im Aromatenbereich bilden

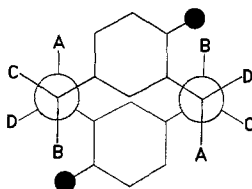


Abb. 1. Projektion entlang C-1—C-2 und C-9—C-10 für 4,12-disubstituierte [2.2]Metacyclophane

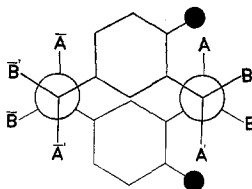


Abb. 2. Projektion entlang C-1—C-2 und C-9—C-10 für 4,14-disubstituierte [2.2]Metacyclophane

die entsprechenden Protonen beider Ringe auf Grund ihrer identischen Umgebung bei beiden Isomeren (4,12- und 4,14-Disubstitutionsprodukte) ein einziges *ABX*-System; zusätzlich koinzidieren diese Teilspektren bei jedem der untersuchten Isomerenpaare. Damit ist eine Unterscheidung auf Grund der *Aromaten*protonen *nicht* möglich.

Für die Brückenprotonen (an C-1, C-2, C-9 und C-10) sind bei den 4,12-disubstituierten Metacyclophanen die (axialen bzw. äquatorialen) Protonen an C-1 und C-2 jenen an C-9 und C-10 äquivalent und bilden daher ein einziges *ABCD*-Spinsystem. Bei den 4,14-Isomeren sind die Protonen beider Brückenteile ungleichwertig und ergeben somit zwei verschiedene *AA'BB'*-Systeme (siehe Abb. 1 und 2). Dies zeigen auch die Abb. 3 und 4, in denen die Teilspektren der Dimethyl-[2.2]metacyclophane (**13** und **14**) im Bereich von 1,5 bis 3,5 ppm wiedergegeben sind. Die Spektren wurden mit Hilfe des Rechenprogramms *LAOCOON III*<sup>19</sup> simuliert.

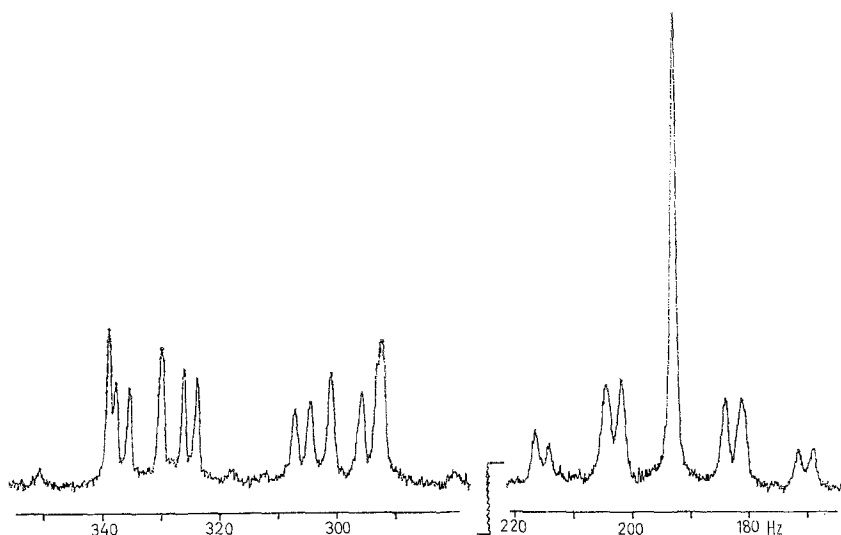


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Brückenteils von 4,12-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (**13**). Die chem. Verschiebungen und Koppelungskonstanten für das  $ABCD$ -Spinsystem (siehe Abb. 2) betragen:  $\delta_A = 185,0$  Hz,  $\delta_B = 202,5$  Hz,  $\delta_C = 298,5$  Hz,  $\delta_D = 332,5$  Hz;  $J_{AB} = 12,8$  Hz,  $J_{AC} = 4,1$  Hz,  $J_{AD} = -12,85$  Hz,  $J_{BC} = -12,2$  Hz,  $J_{BD} = 3,9$  Hz,  $J_{CD} = 3,7$  Hz

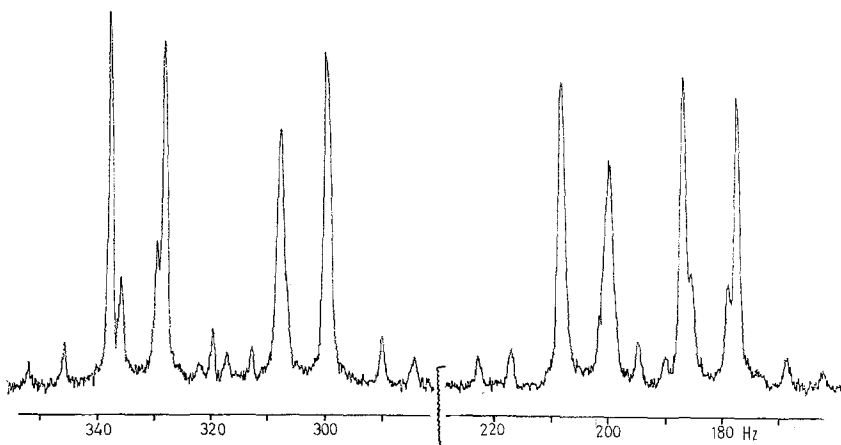


Abb. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Brückenteils von 4,14-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (**14**). Die chem. Verschiebungen und Koppelungskonstanten für die beiden  $AA'BB'$ -Spinsysteme (siehe Abb. 3) betragen:  $\delta_A = \delta_{A'} = 182,0$  Hz,  $\delta_B = \delta_{B'} = 331,0$  Hz;  $J_{AB} = -12,85$  Hz,  $J_{AA'} = 11,8$  Hz,  $J_{BB'} = 4,0$  Hz,  $J_{AB'} = J_{A'B} = 3,9$  Hz;  $\delta_{\bar{A}} = \delta_{\bar{A}'} = 204,0$  Hz,  $\delta_{\bar{B}} = \delta_{\bar{B}'} = 303,0$  Hz,  $J_{\bar{A}\bar{B}} = -12,2$  Hz,  $J_{\bar{A}\bar{A}'} = 13,4$  Hz,  $J_{\bar{B}\bar{B}'} = 3,3$  Hz,  $J_{\bar{A}\bar{B}'} = J_{\bar{A}'\bar{B}} = 4,1$  Hz

Einen ersten Hinweis bezüglich der konfigurativen Zuordnung hatte bereits ein Vergleich der Schmelzpunkte ergeben. Auf Grund der höheren Symmetrie sollten die 4,12-disubstituierten Phane höher als die 4,14-Isomeren schmelzen. Tatsächlich sind die Schmelzpunkte der Verbindungen **1**, **3**, **5**, **7**, **9** und **11** um 18 bis 95° höher als die der entsprechenden Isomeren **2**, **4**, **6**, **8**, **10** und **12**.

Dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte 1010 und 1635. Für die Aufnahme der NMR-Spektren sind wir Frau Dr. U. Herzig und Frau H. Martinek, für die Massenspektren den Herren H. Bieler und Dr. A. Nikišorov zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner dem Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien für die Zuteilung von Rechenzeit. Die Analysen wurden von Herrn H. Bieler im Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Zur Charakterisierung und Strukturermittlung der dargestellten Verbindungen verwendeten wir folgende Geräte: Kofler-Heiztischmikroskop (Schmp. \*, korrigiert), Perkin-Elmer 237 (IR), Varian A-60 A bzw. XL-100 (<sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>), Varian-MAT CH-7 (MS). Alle Reaktionen wurden unter Argon ausgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurde Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck), für die Säulenchromatographie Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II—III, Merck) verwendet. Die zur Chromatographie verwendete Petroläther-(PÄ)-Fraktion hatte einen Siedebereich von 60—70°. Für die Gaschromatographie (GC) kam das Gerät Varian 1400 mit FID zum Einsatz. Die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (LC) haben wir mit dem Gerät UFC-1000/06 (Hupe und Busch) mit einem UV-Monitor (254 nm) bei 20° ausgeführt. Sie diente vor allem zur Reinheitskontrolle. Trennbedingungen: SiO<sub>2</sub> (30—50 µ)-Säule, 1/8" × 2 m; n-Hexan—CHCl<sub>3</sub> (2,5%) als Elutionsmittel; 0,4 ml/min. Die Retentionsvolumina (V) sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Eingangsdruck: 60 kp/cm<sup>2</sup>. (Vgl. auch <sup>20</sup>, <sup>21</sup>, <sup>22</sup>.)

#### 4,12- und 4,14-Dibrom-[2.2]metacyclophan (**1** und **2**)

Zu 1,2 g (0,17 g-Ät) Li-Spänen in 300 ml absol. Äther tropfte man unter Rückfluß innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 13,6 g (86 mMol) Brombenzol in 200 ml Benzol. Nach dem Erkalten gab man langsam (innerhalb von 8 Stdn.) 13,6 g (40 mMol) 1-Brom-2,4-bis-(brommethyl)benzol<sup>6</sup> in 180 ml Benzol zu und erhitze kurz zum Sieden. Der nach Waschen mit H<sub>2</sub>O, Trocknen und Verdampfen des Benzols im Vak. verbleibende Rückstand wurde 4mal mit Äthanol ausgekocht, die vereinigten Extrakte eingeeengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Säule: 30 × 400 mm) in PÄ chromatographiert,

\* Wegen der bei den meisten Verbindungen auftretenden Phasenumwandlungen wurden die Proben am Objektträger geschmolzen, langsam erkalten gelassen, und der Schmelzpunkt erst dann durch langsames Aufheizen bestimmt.



wobei man 1,4 g (19% d. Th.) Isomerengemisch erhielt. Es bestand laut GC (50 ft SCOT XE-60, 200° isotherm) aus je 50% **1** und **2**.

Zur Trennung der Isomeren wurden 300 mg der Mischung an einer Stufensäule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit *PÄ* chromatographiert, wobei **1** vor **2** eluiert wurde. **1**; Schmp. 171° (aus Eisessig).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (366,08). Ber. Br 43,68. Gef. Br 43,40.

MS (*m/e*): 368 (5), 366 (10), 364 (5), 340 (2), 338 (4), 336 (2), 288 (6), 287 (6), 286 (6), 285 (6), 208 (5), 207 (33), 206 (100), 205 (36), 204 (6), 203 (14), 202 (11).

NMR:  $\delta = 7,62, 7,01, 4,42$  (*ABX*-System,  $J_{AB} = 8$  Hz,  $J_{AX} \approx 0$  Hz,  $J_{BX} = 1,9$  Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, H an C-6 und C-14 sowie H an C-8 und C-16), 3,9—2,9 (4 H; äquatoriale Protonen an C-1, C-2, C-9 und C-10), 2,7—1,6 (4 H; axiale Protonen an C-1, C-2, C-9 und C-10).

**2**; Schmp. 130—133° (aus Eisessig).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (366,08). Ber. Br 43,68. Gef. Br 43,45.

MS (*m/e*): 368 (5), 366 (10), 364 (5), 340 (2), 338 (4), 336 (2), 287 (4), 286 (2), 285 (4), 207 (12), 206 (100), 205 (19), 204 (4), 203 (6), 202 (5).

NMR:  $\delta = 7,61, 6,99, 4,42$  (*ABX*-System,  $J_{AB} = 8$  Hz,  $J_{AX} \approx 0$  Hz,  $J_{BX} = 2$  Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, an C-6 und C-12 sowie an C-8 und C-16), 3,9—2,9 (4 H; äquatoriale H an C-1, C-2, C-9 und C-10), 2,7—1,6 (4 H; axiale H an C-1, C-2, C-9 und C-10).

### [2.2]Metacyclophan-4,12-dicarbonsäure (**3**)

Eine Suspension von 100 mg (0,27 mMol) **1** in 2 ml absol. Äther wurde mit 1 mMol *n*-Butyllithium (2*n*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt und dann 30 Min. bei 20° gerührt. Das abgeschiedene Dilithiumsalz goß man auf eine Mischung von zerkleinertem Trockeneis und Äther, extrahierte mit  $\text{H}_2\text{O}$  und fällte die Säure mit 5proz. HCl: 73 mg (91% d. Th.); Schmp. > 320° (aus Eisessig).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 72,96, H 5,44, Äqu.-Gew. 148.

Gef. C 73,04, H 5,40, Äqu.-Gew. 151 (Tit.).

### [2.2]Metacyclophan-4,14-dicarbonsäure (**4**)

Darstellung analog **3**; aus 120 mg **2** erhielt man 87 mg (90% d. Th.) **4**, Schmp.  $\approx 312^\circ$  (Zers.) (aus Eisessig).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 72,96, H 5,44, Äqu.-Gew. 148.

Gef. C 73,08, H 5,53, Äqu.-Gew. 152 (Tit.).

### [2.2]Metacyclophan-4,12- und 4,14-dicarbonsäure-dimethylester (**5** und **6**)

Die Darstellung aus den Säuren **3** bzw. **4** erfolgte mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Methanol; Ausb. 95% d. Th. Beide Ester sind laut LC einheitlich ( $V = 7,3$  bzw. 10,3 ml).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): CO-Banden bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (324,36).

**5**; Schmp. 156—158° (aus Äthanol).

MS (*m/e*): 324 (82, Molkülion), 309 (27), 296 (18), 293 (36), 277 (33), 266 (24), 265 (100), 264 (21), 233 (24), 221 (27), 219 (21), 206 (67), 205 (51), 204 (18), 203 (21), 202 (20), 191 (15), 190 (12), 189 (15), 178 (15), 165 (12), 163 (21).

NMR:  $\delta$  = 8,03, 7,22, 4,43 (*ABX*-System,  $J_{AB}$  = 8,0 Hz,  $J_{AX}$   $\approx$  0 Hz,  $J_{BX}$  = 1,4 Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-14 sowie an C-8 und C-16), 3,95 (s, 6 H; OCH<sub>3</sub>), 4,5–1,9 (8 H; H an C-1, C-2, C-9, C-10).

6; Schmp. 138–140° (aus Äthanol).

MS (*m/e*): 324 (52, Molekülion), 309 (35), 296 (20), 293 (30), 277 (11), 266 (25), 265 (100), 264 (21), 234 (12), 233 (35), 232 (11), 231 (10), 221 (30), 220 (10), 219 (33), 207 (19), 206 (61), 205 (62), 204 (21), 203 (34), 202 (29).

NMR:  $\delta$  = 8,04, 7,20, 4,43 (*ABX*-System,  $J_{AB}$  = 7,9 Hz,  $J_{AX}$   $\approx$  0 Hz,  $J_{BX}$  = 1,5 Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-12 sowie an C-8 und C-16), 4,00 (s, 6 H; OCH<sub>3</sub>), 4,5–1,9 (8 H; H an C-1, C-2, C-9, C-10).

#### *Trennung der isomeren Ester 5 und 6*

Zur Darstellung größerer Mengen von **3** und **4** bzw. **5** und **6** nimmt man zweckmäßig die Isomerentrennung auf der Stufe der Ester vor. Aus 1,50 g eines Gemisches von **1** und **2** erhielt man 1,20 g Estergemisch (**5** und **6**), das an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (30 × 400 mm) mit Benzol–*PÄ* (4:1) getrennt wurde, wobei **5** (521 mg) vor **6** (560 mg) eluiert wurde. Daraus wurden die Carbonsäuren **3** bzw. **4** durch 1stdg. Kochen mit 10proz. methanol. KOH mit prakt. quant. Ausbeuten gewonnen.

#### *4,12- und 4,14-Bis(hydroxymethyl)-[2.2]metacyclophan (7 und 8)*

Zur Darstellung wurden die Ester **5** bzw. **6** (200 mg; 0,62 mMol) mit 50 mg LAH (1,25 mMol) in 5 bzw. 10 ml absol. Äther 10 bzw. 5 Stdn. gekocht, dann mit wenig H<sub>2</sub>O zersetzt, vom Niederschlag abdekantiert und der Rückstand mit Aceton (**7**) bzw. Äther (**8**) ausgekocht. Die org. Phase haben wir im Vak. eingengt, den Rückstand in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet und im Vak. eingedampft. Ausb. 133 bzw. 143 mg (80 bzw. 86% d. Th.), Schmp. 211° (**7**, aus Benzol–Äthanol) bzw. 116° (**8**, aus Benzol–*PÄ*).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (268,34).

MS (*m/e*): **7**; 268 (19, Molekülion), 265 (9), 219 (13), 208 (19), 207 (100), 206 (11), 205 (23), 204 (6), 203 (10), 202 (9), 192 (7), 191 (10).

**8**; 268 (15, Molekülion), 219 (11), 208 (19), 207 (100), 206 (7), 205 (24), 204 (8), 203 (10), 202 (9), 192 (6), 191 (6), 189 (6), 179 (9), 178 (6).

#### *4,12- und 4,14-Bis(brommethyl)-[2.2]metacyclophan (9 und 10)*

Lösungen von 100 bzw. 80 mg **7** bzw. **8** in 7 ml Benzol wurden bei 10° mit HBr gesättigt, die Mischungen nach 30 Min. in wäßr. Na-Ascorbat-Lösungen gegossen, die Benzolphasen mit H<sub>2</sub>O gut gewaschen, getrocknet und im Vak. abgedampft, wobei man 135 bzw. 97 mg (92 bzw. 90% d. Th.) vom Schmp. 203° (**9**, aus Benzol–Äther) bzw. 175–177° (**10**, aus *PÄ*) erhielt.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (394,13). Ber. Br 40,55.

Gef. Br 40,30 (**9**) bzw. 40,25 (**10**).

**9**; MS (*m/e*): 396 (11), 394 (22), 392 (11), 317 (18), 316 (100), 315 (18), 314 (99), 302 (8), 300 (8), 288 (8), 286 (8), 280 (30), 236 (12), 235 (23), 234 (40), 222 (10), 221 (24), 220 (38), 219 (14), 218 (11), 217 (8), 216 (10), 207 (13), 206 (28), 205 (18), 204 (26), 203 (24).

NMR:  $\delta$  = 7,48, 7,17, 4,42 (*ABX*-System,  $J_{AB}$  = 8 Hz,  $J_{AX}$   $\approx$  0 Hz,  $J_{BX}$  = 1,8 Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-14, sowie an C-8 und

C-16), 4,71 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>Br), 3,8—2,9 (4 H; äquatoriale Brückenprotonen), 2,8—1,9 (4 H; axiale Brücken-H).

**10**; MS (*m/e*): 396 (10), 394 (21), 392 (10), 341 (10), 316 (24), 315 (100), 314 (24), 313 (100), 287 (10), 285 (10), 235 (30), 234 (30), 233 (80), 220 (22), 219 (39), 218 (22), 217 (14), 207 (18), 206 (15), 205 (33), 204 (20), 203 (26).

NMR:  $\delta$  = 7,41, 7,09, 4,38 (*ABX*-System,  $J_{AB}$  = 8 Hz,  $J_{AX}$   $\approx$  0 Hz,  $J_{BX}$  = 1,7 Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, an C-6 und C-12 sowie an C-8 und C-16), 4,65 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>Br), 3,8—2,9 (4 H; äquatoriale Brücken-H), 2,8—1,9 (4 H; axiale Brücken-H).

#### [2.2]Metacyclophan-4,12- und 4,14-dialdehyd (**11** und **12**)

1,2 ml Äthanol wurden mit 20 mg (0,8 mMol) NaH versetzt, und nach beendeter H<sub>2</sub>-Entwicklung 120 mg (1,35 mMol) 2-Nitropropan zugegeben. Diese Lösung gab man innerhalb von 10 Min. unter Rühren zu einer Suspension von 130 mg (0,33 mMol) bzw. 110 mg (0,27 mMol) **9** bzw. **10** in 20 ml *DMSO*, wobei die Mischung nach 5 Min. homogen war. Sie wurde nach 10 Min. in eine wäßr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen, mit Äther versetzt, die org. Phase mehrmals mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet und im Vak. eingedampft. Die Reinigung der Rückstände erfolgt durch präparative *DC* (Benzol); dabei erhielt man 60 bzw. 55 mg (69 bzw. 74% d. Th.) **11** bzw. **12** vom Schmp. 170—190° (Zers., aus Äthanol) bzw. 120—122° (aus Äthanol). Beide Produkte waren laut *LC* (*V* = 9 bzw. 21,7 ml) rein und isomerenfrei.

IR (CCl<sub>4</sub>): 2855, 2720 und 1700 cm<sup>-1</sup> (**11**); 2860, 2725 und 1700 cm<sup>-1</sup> (CO; **12**).

**11**; MS (*m/e*): 264 (100, Molekülion), 246 (14), 236 (16), 235 (17), 221 (10), 218 (15), 208 (16), 207 (60), 206 (10), 205 (30), 203 (19), 202 (23), 193 (10), 192 (13), 191 (18), 190 (13), 189 (18), 179 (22), 178 (21).

NMR:  $\delta$  = 10,50 (s, 2 H; CHO), 7,95, 7,36, 4,38 (*ABX*-System; 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-14 sowie C-8 und C-16), 4,8—1,8 (8 H; H an C-1, C-2, C-9 und C-10).

**12**; MS (*m/e*): 264 (100, Molekülion), 246 (12), 236 (15), 235 (16), 221 (10), 218 (15), 208 (16), 207 (63), 206 (12), 205 (30), 203 (21), 202 (26), 193 (13), 192 (15), 191 (20), 190 (14), 189 (21), 179 (25), 178 (23).

NMR:  $\delta$  = 10,30 (s, 2 H; CHO), 7,89, 7,28, 4,38 (*ABX*-System,  $J_{AB}$  = 7,9 Hz,  $J_{AX}$   $\approx$  0 Hz,  $J_{BX}$  = 1,6 Hz; 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-12, sowie an C-8 und C-16), 4,5—1,8 (8 H; H an C-1, C-2, C-9 und C-10).

#### 4,12- und 4,14-Dimethyl-[2.2]metacyclophan (**13** und **14**)

a) Aus **9** bzw. **10**:

55 bzw. 100 mg (0,14 bzw. 0,25 mMol) **9** bzw. **10** wurden mit 8 bzw. 16 mg (0,20 bzw. 0,40 mMol) *LAH* in 5 bzw. 10 ml absol. Äther 1 Stde. bei 20° gerührt. Übliche Aufarbeitung ergab 28 mg (85% d. Th.) **13** vom Schmp. 110—112° (aus Äthanol) bzw. 54 mg (91%) **14** vom Schmp. 63 bis 65° (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> (236,34).

b) Aus **1** bzw. **2**:

Suspensionen von 60 mg (0,16 mMol) **1** bzw. **2** in 5 ml absol. Äther wurden bei 20° unter Rühren mit 0,40 mMol *n*-Butyllithium (*2n*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt, nach 30 Min. auf 0° gekühlt und innerhalb von 5 Min. 0,5 ml Dimethylsulfat in 2 ml Äther zugegeben.

Man versetzte mit wäßr.  $\text{NH}_3$ , wusch die Ätherphase mehrfach mit wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, trocknete und dampfte ab, wobei man in beiden Fällen 32 mg (85% d. Th.) **13** bzw. **14** erhielt, die mit den nach a) dargestellten laut Schmp., MS und NMR-Spektrum identisch waren.

**13**; MS (*m/e*): 236 (71, Molekülion), 235 (13), 222 (33), 221 (100), 220 (15), 219 (21), 209 (9), 208 (48), 207 (30), 206 (33), 205 (24), 204 (10), 203 (13), 202 (12), 194 (15), 193 (31), 192 (12), 191 (13), 190 (8), 189 (9), 180 (9), 179 (19), 178 (15).

NMR:  $\delta = 7,35, 6,90, 4,45$  (ABX-System,  $J_{AB} = 9$  Hz,  $J_{AX} \approx 0$  Hz,  $J_{BX} = 2$  Hz); 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-14 sowie an C-8 und C-16), 2,40 (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ), 3,4—1,8 (8 H; H an C-1, C-2, C-9 und C-10).

**14**; MS (*m/e*): 236 (80, Molekülion), 235 (14), 222 (19), 221 (100), 220 (14), 219 (18), 209 (9), 208 (44), 207 (12), 206 (28), 205 (17), 204 (8), 203 (10), 193 (30), 192 (10), 191 (10), 189 (8), 179 (12), 178 (12), 165 (12).

NMR:  $\delta = 7,35, 6,90, 4,45$  (ABX-System,  $J_{AB} = 9$  Hz,  $J_{AX} \approx 0$  Hz,  $J_{BX} = 2$  Hz); 6 H; H an C-5 und C-13, C-6 und C-12 sowie C-8 und C-16), 2,40 (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ), 3,4—1,8 (8 H; H an C-1, C-2, C-9 und C-10).

*4,14-Bis-(N,N-dimethylaminomethyl)-[2.2]metacyclophan-dihydrobromid*  
(**15** · 2 HBr)

In eine Lösung von 800 mg (2,03 mMol) **10** in 60 ml Äther und 10 ml THF wurde bei 0° während 2 Stdn. Dimethylamin eingeleitet, dann die Mischung 12 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt, das Dihydrobromid abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 400 mg (42% d. Th.); Schmp. 120—127°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2$  (484,29). Ber. Br 33,00, N 5,78.  
Gef. Br 32,51, N 5,60.

MS (*m/e*): 322 (3, Molekülion der freien Base), 287 (18), 284 (18), 280 (18), 279 (78), 264 (50), 236 (23), 235 (25), 234 (63), 233 (23), 231 (58), 221 (33), 220 (25), 219 (100), 206 (33), 205 (25), 204 (23), 203 (20), 202 (18).

*12-Hydroxymethyl-[2.2]metacyclophan-4-carbonsäuremethylester* (**16**)

120 mg (0,37 mMol) **5** rührte man in 10 ml Äther mit 12 mg (0,3 mMol) LAH 5 Stdn. bei 20°. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **7**. Das Rohprodukt wurde in 2 ml Äther suspendiert und nicht lösliches **7** (12 mg) abgetrennt. Reinigung des ätherlöslichen Produktes durch präparative DC (Benzol—Äthanol, 100 : 1) ergab 71 mg (65% d. Th.) **16**, Schmp. 94—96°.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3620  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (296,35).

MS (*m/e*): 296 (52, Molekülion), 268 (9), 266 (22), 265 (100), 263 (7), 250 (13), 236 (7), 235 (9), 233 (16), 221 (31), 220 (7), 219 (31), 208 (13), 207 (66), 206 (55), 205 (47), 204 (14), 203 (22), 202 (21), 193 (9), 192 (12), 191 (21), 190 (12), 189 (14), 179 (14), 178 (16).

NMR:  $\delta = 8,00, 7,22, 4,43$  (ABX-System,  $J_{AB} = 8$  Hz,  $J_{AX} \approx 0$  Hz,  $J_{BX} = 1,8$  Hz; 3 H; H an C-5, C-6 und C-8), 7,45, 7,15, 4,35 (ABX-System,  $J_{AB} = 7,5$  Hz,  $J_{AX} \approx 0$  Hz,  $J_{BX} = 1,8$  Hz; 3 H; H an C-13, C-14 und C-16), 4,82 (s, 2 H;  $\text{CH}_2\text{O}$ —), 3,93 (s, 3 H;  $\text{OCH}_3$ ), 4,4—3,0 (4 H; äquator. Brücken-H), 2,6—1,6 (4 H; axiale Brücken-H), 1,80 (s, 1 H; OH, D-austauschbar).

*12-Brommethyl-[2.2]metacyclophan-4-carbonsäuremethylester (17)*

Eine Lösung von 71 mg (0,24 mMol) **16** in 3 ml einer benzol. HBr-Lösung haben wir nach 15 Min. bei 10° in wäßr. Na-Ascorbat-Lösung gegossen, die Benzolphase mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen, getrocknet und im Vak. eingedampft. Präparative DC des Rückstandes (Benzol—PÄ, 1:2) lieferte 70 mg (89% d. Th.) vom Schmp. 98—100°.

IR (CCl<sub>4</sub>): CO-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup>. LC: V = 3,2 ml.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>2</sub> (359,25). Ber. Br 22,25. Gef. Br 22,10.

MS (*m/e*): 360 (11), 258 (11), 301 (8), 299 (8), 280 (25), 279 (100), 265 (11), 251 (12), 247 (21), 221 (15), 220 (23), 219 (43), 217 (6), 207 (10), 206 (17), 205 (26), 204 (17), 203 (19), 202 (18).

NMR: δ = 8,05, 7,22, 4,52 (ABX-System, J<sub>AB</sub> = 8 Hz, J<sub>AX</sub> ≈ 0 Hz, J<sub>BX</sub> = 1,5 Hz; 3 H; H an C-5, C-6 und C-8), 7,47, 7,13, 4,28 (ABX-System, J<sub>AB</sub> = 7,5 Hz, J<sub>AX</sub> ≈ 0 Hz, J<sub>BX</sub> = 1,5 Hz; 3 H; H an C-13, C-14 und C-16), 4,68 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>Br), 3,95 (s, 3 H; OCH<sub>3</sub>), 4,4—3,0 (4 H; äquatoriale Brücken-H), 2,6—1,7 (4 H; axiale Brücken-H).

*2-Methyl-terephthalaldehyd (21)*

Eine Mischung von 10 g (36 mMol) **19** (dargestellt nach <sup>16</sup>) und 20 g (0,143 Mol) Hexamethylenetetramin in 50 ml 50proz. wäßr. Essigsäure wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit 35 ml konz. HCl weitere 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte man mit 50 ml H<sub>2</sub>O, extrahierte mehrfach mit Äther und wusch die org. Phase mit gesätt. wäßr. NaCl-Lösung. Trocknen, Abdampfen im Vak. und Kristallisation des Rückstandes (5,0 g) aus H<sub>2</sub>O lieferte 3,0 g (56% d. Th.) **21** vom Schmp. 70—71°.

IR (CCl<sub>4</sub>): 1700 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (148,15).

NMR: δ = 10,42 (s, 1 H; CHO), 10,12 (s, 1 H; CHO), 7,90 (ABM, 3 H; H an C-3, C-5 und C-6), 2,77 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>).

*4-Methyl-isophthalaldehyd (22)*

Die Darstellung erfolgt analog **21**; dabei erhielt man aus 4,5 g 2,4-Bis(chlormethyl)toluol 2,17 g (72% d. Th.) **22**, Schmp. 48—49° (aus H<sub>2</sub>O).

IR (CCl<sub>4</sub>): 1720 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (148,15).

NMR: δ = 10,42 (s, 1 H; CHO an C-2), 10,13 (s, 1 H; CHO an C-4), 8,32, 8,05, 7,50 (ABM-System, J<sub>3,5</sub> = 1,8 Hz, J<sub>5,6</sub> = 9 Hz, J<sub>3,6</sub> ≈ 0 Hz; 3 H; H an C-3, C-5 und C-6), 2,80 (s, 3 H; CH<sub>3</sub> an C-1).

*Bis-(propylen-thioacetale) von 21 und 22 (23 bzw. 24)*

Je 20 mMol (3,0 g) der Dialdehyde in 50 ml Eisessig wurden nacheinander mit 1 ml BF<sub>3</sub>-Ätherat und (unter Schütteln) mit 5,4 g (50 mMol) Propan-1,3-dithiol versetzt. Nach 12 Stdn. bei 20° wurde abgesaugt und getrocknet. Ausb. 4,0 g (61%) bzw. 4,78 g (73%) **23** (Schmp. 202—204°, Benzol—PÄ) bzw. **24** (Schmp. 187—189°, Benzol).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>S<sub>4</sub> (328,55). Ber. S 39,03.

Gef. S 38,90 (**23**) bzw. 39,00 (**24**).

NMR von **23**:  $\delta = 7,70$  (*ABM*, 3 H; H an C-3, C-5 und C-6), 5,21 und 5,13 (s, je 1 H; Benzyl-H), 2,92 (8 H; SCH<sub>2</sub>), 2,43 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>), 2,04 (4 H, CH<sub>2</sub>).

NMR von **24**:  $\delta = 7,72$ , 7,40, 7,14 (*ABM*,  $J_{3,5} = 1,8$  Hz,  $J_{5,6} = 8$  Hz,  $J_{3,6} \approx 0$  Hz; 3 H; H an C-3, C-5 und C-6), 5,35 und 5,20 (s, je 1 H; Benzyl-H), 3,00 (m, 8 H; SCH<sub>2</sub>), 2,49 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>), 2,12 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>).

*4,12 und 4,14-Dimethyl-1,10-dioxo[2.2]metacyclophan-bis(propylen-thioacetal)* (**25** und **26**)

Eine Suspension von 3,0 g (9,1 mMol) **24** in 60 ml absol. *THF* wurde bei  $-30^\circ$  mit 9,1 mMol *n*-Butyllithium (2*n*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt und nach 4 Stdn. eine Lösung von 1,72 g (9,1 mMol) **20** in 50 ml *THF* zutropft. Hierauf wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand mit heißem Benzol extrahiert. Chromatographie des Extraktes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol lieferte 1,0 g (25% d. Th.) einer Mischung von **25** und **26**; Schmp. 220 bis 243°.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub> (444,70). Molgew. Gef. 444 (massenspekt.).

Ber. S 28,84. Gef. S 28,50.

*Entschwefelung von 25 und 26 zu den Dimethyl-[2.2]metacyclophanen 13 und 14*

Die Entschwefelung wurde mit Raney-Ni (Akt. Stufe T<sub>1</sub><sup>23</sup>) in sied. *THF* vorgenommen. Aus 100 mg **25** und **26** erhielt man nach üblicher Aufarbeitung (vgl. <sup>6</sup>) 40 mg (74% d. Th.) eines Gemisches, in dem laut NMR-Spektrum (vgl. <sup>9</sup>) 90% **13** und 10% **14** vorlagen.

## Literatur

- <sup>1</sup> 5. Mitt.: E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Tetrahedron **29**, 2473 (1973).
- <sup>2</sup> C. J. Brown, J. Chem. Soc. **1953**, 3278.
- <sup>3</sup> H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 895 (1974).
- <sup>4</sup> E. Langer und H. Lehner, Tetrahedron Letters **1974**, 1357.
- <sup>5</sup> C. Glotzmann, E. Haslinger, E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **106**, 187 (1975).
- <sup>6</sup> B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Ann. Chem. **766**, 16 (1972).
- <sup>7</sup> E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **104**, 644 (1973).
- <sup>8</sup> S. Akabori, T. Sato und K. Hata, J. Org. Chem. **33**, 3277 (1968).
- <sup>9</sup> C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Tetrahedron Letters **1975**, 675.
- <sup>10</sup> W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber und V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 943 (1961).
- <sup>11</sup> F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron **26**, 5847 (1970); siehe auch Synthesis **1973**, 85.
- <sup>12</sup> F. Vögtle, Chem. Ber. **102**, 3077 (1969).
- <sup>13</sup> A. Wurtz, Ann. Chem. **96**, 364 (1855).
- <sup>14</sup> T. Sato, S. Akabori, S. Muto und K. Hata, Tetrahedron **24**, 5557 (1968).
- <sup>15</sup> E. Müller und G. Röscheisen, Chem. Ber. **90**, 543 (1957).
- <sup>16</sup> E. Hjelt und M. Gadd, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 867 (1886).
- <sup>17</sup> B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, S. 90. New York-London: Academic Press. 1964.

- <sup>18</sup> R. W. Griffin, Jr., Chem. Rev. **63**, 45 (1963).  
<sup>19</sup> A. A. Bothner-By und S. M. Castellano, in: D. F. Detar (Hrsg.): Computer Programs for Chemistry, Vol. I. New York: Benjamin. 1968.  
<sup>20</sup> J. J. Kirkland (Hrsg.): Modern Practice of Liquid Chromatography. New York: J. Wiley. 1971.  
<sup>21</sup> R. Eberhardt, H. Lehner und K. Schlögl, Mh. Chem. **104**, 1409 (1973).  
<sup>22</sup> R. Eberhardt, C. Glotzmann, H. Lehner und K. Schlögl, Tetrahedron Letters **1974**, 4365.  
<sup>23</sup> X. A. Dominguez, I. C. Lopez und R. Franco, J. Org. Chem. **26**, 1625 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. K. Schlögl  
Lehrkanzel für Organische Chemie  
Universität Wien  
Währinger Straße 38  
A-1090 Wien  
Österreich