

- [168] K. Wilcke, Photogr. Korresp. 57, 173 (1920); J. Berchtold, Sci. Ind. Photogr. 26, 465 (1955); P. S. Hana, Neth. Pat. 5142 (1920); O. VonBronk, U. K. Pat. 188030 (1922); F. Goldmann, U. K. Pat. 464112 (1937); U. Schmieschek, F. Kluetke, DBP 684619 (1939); J. Jacobs, R. Frerichs, US-Pat. 2764693 (1956); J. J. Robillard, Photogr. Sci. Eng. 8, 18 (1964).

[169] a) B. L. Shely, B. L. Clark, US-Pat. 3072541 (1963); b) E. G. Johnson, B. W. Neher, US-Pat. 3011963 (1961).

[170] A. Rose: Concepts in Photoconductivity and Allied Problems. Wiley-Interscience, New York 1963.

[171] R. W. Redington, J. Appl. Phys. 29, 189 (1958); US-Pat. 3322538, 3322539 (1967).

[172] a) P. J. Melz in [10], S. 433; b) P. J. Melz, U. Vahtra, ibid., S. 437; c) F. W. Schmidlin, S. Tuthasi in J. Stuke, W. Brenig: Amorphous and Liquid Semiconductors. Taylor and Francis, London 1974, S. 381.

[173] a) V. Tilagin, R. F. Coles, R. A. Miller, US-Pat. 3172827 (1964); b) D. K. Meyer et al., US-Pat. 3130655 (1964).

[174] V. Tilagin, G. H. Kolb, D. K. Meyer, US-Pat. 3154414 (1964).

[175] N. R. Nail, US-Pat. 3096260 (1963); D. R. Eastman, US-Pat. 3095808 (1963).

[176] S. Tokumoto et al., Photogr. Sci. Eng. 7, 218 (1963).

[177] E. Cerwonka, A. S. Deutsch, S. Levinos, Report to U.S. Army Electronics Command, March 1966; M. C. Zerner, J. F. Sobieski, H. A. Hodges, Photogr. Sci. Eng. 13, 184 (1969).

[178] F. Bestenreiner et al., „Studies on Special Problems of Color Electrophotography“, in [12], S. 9.

[179] F. Schmidlin, „Physical Theory of Charge Pigment Electrophotography“, in [10], S. 418; „On the Ultimate Sensitivity of Xerography“, Soc. Photogr. Sci. Eng. Symp. on Advances in Applied Photographic Processing, Washington, D.C., 1974.

[180] R. Goren, L. M. Marks, Photogr. Sci. Eng. 18, 605 (1974).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Stereoisomere Chinchydrene der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe^[1]

Von Heinz A. Staab und Claus P. Herz^[*]

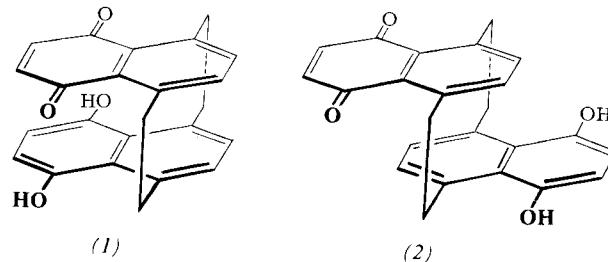
Professor Georg Wittig zum 80. Geburtstag gewidmet

Durch die Untersuchung diastereomerer Chinhydronen der [2.2]Paracyclophan-Reihe^[2] und ähnlicher Donor-Acceptor-Paracyclophane^[3] konnte experimentell eine beträchtliche Abhängigkeit der Charge-Transfer-Wechselwirkung von der gegenseitigen Orientierung von Donor und Acceptor nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang interessierten die beiden intramolekularen Chinhydronen (1) und (2) der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe: bei der *syn*-Verbindung (1) liegen Donor- und Acceptor-Bereiche des Moleküls übereinander in räumlicher Nähe, während sie beim *anti*-Isomer (2)

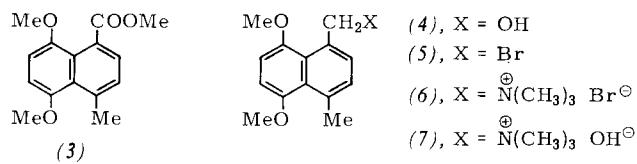
[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. C. P. Herz

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische
Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

so weit voneinander entfernt sind, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen durch den Raum hindurch nicht möglich ist.

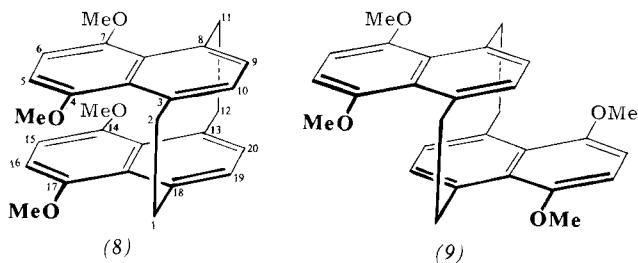


Die Synthese von (1) und (2) ging von 1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-4-methyl-5,8-dioxo-1-naphthoësäuremethylester^[4] aus, der in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid in Eisessig/Salzsäure (15 min, 80°C) analog^[5] 1,4-Dihydro-5,8-dihydroxy-4-methyl-1-naphthoësäuremethylester (Fp = 174–176°C, Zers.; 87% Ausb.) ergab. Nach Veretherung mit Dimethylsulfat/Natronlauge zum 1,4-Dihydro-5,8-dimethoxy-4-methyl-1-naphthoësäuremethylester (Fp = 85–86°C; 76% Ausb.) erhielt man durch Aromatisierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzo-chinon (DDQ; 2 h, sied. Benzol) 5,8-Dimethoxy-4-methyl-1-naphthoësäuremethylester (3) (Fp = 99–100°C; 95% Ausb.). (3) reduzierte man mit Lithiumtetrahydridoaluminat (sied.

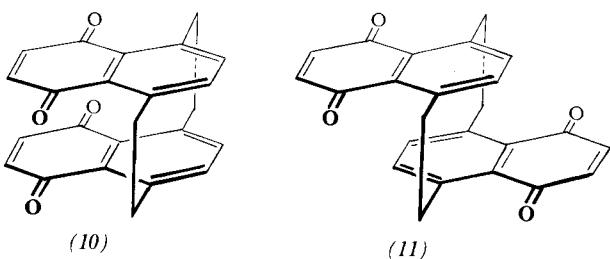


Tetrahydrofuran, 2 h) zur Hydroxymethyl-Verbindung (4) ($F_p = 78\text{--}79^\circ\text{C}$; 94 % Ausb.), die über die Brommethyl-Verbindung (5) (mit Phosphortribromid/Benzol, 30 min, 5 °C) nach Reaktion mit wasserfreiem Trimethylamin das Ammoniumbromid (6)^[6] ergab. Nach Überführen in das Hydroxid (7) (Silberoxid/Wasser, 20 h) erhielt man durch Erhitzen in Xylool am Wasserabscheider eine Mischung der *syn*- und *anti*-4,7,14,17-Tetramethoxy[2.2](1,4)naphthalinophane (8) bzw. (9), die durch Chromatographie (Kieselgel/Benzol) getrennt

wurden. Die Zuordnung von (8)^[6] (kleinerer R_F-Wert, Fp=250–251 °C, 3 % Ausb.) und (9)^[6] (Fp=280–281 °C, 23 % Ausb.) geschah aufgrund der ¹H-NMR-Spektren: für die *anti*-Verbindung (9) wird eine stärkere Abschirmung der Protonen an C-9,10,19,20 unter dem Einfluß der benachbarten Naphthalin-Einheit gefunden als bei der *syn*-Verbindung (8), bei der alle aromatischen Protonen an der Peripherie des Naphthalinophan-Systems stehen [(8): δ=2.9–3.3 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 3.82 (s, 12H, CH₃O—), 4.1–4.5 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 6.26 (s, 4H, aromat. H), 6.75 (s, 4H, aromat. H); (9): δ=2.5–3.1 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 3.93 (s, 12H, CH₃O—), 3.8–4.4 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 5.95 (s, 4H, aromat. H), 6.77 (s, 4H, aromat. H), in CDCl₃].



Demethylierung von (8) mit Methylmagnesiumiodid (60 min, 200 °C, unter Argon)^[2] und anschließende Oxidation des entstandenen Tetrahydroxy[2.2](1,4)naphthalinophans mit Silberoxid (Aceton, 60 min, 20 °C) ergab in 58proz. Ausbeute *syn*-[2.2](1,4)-5,8-Naphthochinonophan (10)^[6] in goldgelben Blättchen (Zers. > 250 °C). Entsprechend erhielt man aus (9) das *anti*-Isomer (11)^[6] in gelben Kristallen (Zers. > 250 °C; 70 % Ausb.). (10) und (11), deren massenspektrometrische Fragmentierung nahezu gleich und in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur ist, unterscheiden sich aus den beim Stereoisomerenpaar (8)/(9) erwähnten Gründen in den ¹H-NMR-Spektren [(10): δ=3.0–3.4 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 4.0–4.4 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 6.70 (s, 4H, chin. H), 7.13 (s, 4H, aromat. H); (11): δ=2.60–3.20 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 3.8–4.4 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 6.70 (s, 4H, chin. H), 6.92 (s, 4H, aromat. H), in [D₆]-Dimethylsulfoxid]. Unter Bedingungen, die denen der Demethylierungsreaktion vergleichbar sind (1 h, 200 °C, unter Argon), wurde keine *syn-anti*-Umlagerung von (8) beobachtet; dagegen entstand bei 230 °C (1 h) aus (8) ein (8)/(9)-Gemisch (etwa 1:1 nach vorläufigen Versuchen).



Partielle Hydrierung (1 Äqu. H₂, Palladium/Kohle, Dioxan, 20 °C) überführte (10) in das Chinhydron (1)^[6], das in 72proz. Ausbeute als fast schwarze Substanz (Zers. > 250 °C) erhalten wurde. Entsprechend entstand aus (11) das *anti*-Isomer (2)^[6] in braunschwarzen Mikrokristallen (Zers. > 250 °C; 65 % Ausb.). Die ¹H-NMR-Absorptionen sind in Übereinstimmung mit der Zuordnung zur *syn*- bzw. *anti*-Konstitution [(1): δ=2.7–3.2 (m, 4H), 4.0–4.5 (m, 4H), 6.40 (s, 2H), 6.45 (s,

2H), 6.80 (br. s, 4H), 9.08 (s, 2H); (2): δ=2.3–3.1 (m, 4H), 3.7–4.5 (m, 4H), 6.11 (s, 2H), 6.27 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 9.12 (s, 2H), in [D₆]-Dimethylsulfoxid]. Die Massenspektren von (1) und (2) sind – ähnlich wie bei den Stereoisomerenpaaren (8)/(9) und (10)/(11) – nahezu gleich.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Naphthochinhydrone mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (Tetrahydrosuran, 20 °C, 75–85 % Ausb.) umgesetzt: der Bis(trimethylsilyl)-ether von (1) bildet granatrote Nadeln vom Fp=299–300 °C^[6], derjenige von (2) ziegelrote Kristalle vom Fp=211–212 °C^[6].

Die Elektronenspektren der *syn*- und *anti*-Chinhydrene (1) und (2) sind im gesamten Absorptionsverlauf überraschend ähnlich. Während die Bis-chinone (10) und (11) [$\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5305$) bzw. 390 (4260)] oberhalb 500 nm keine Absorption mehr zeigen, haben sowohl (1) als auch (2) im Bereich von 500–700 nm breite Charge-Transfer(CT)-Banden [(1): $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1233$); (2): 550 (731), in Methanol], die konzentrationsunabhängig sind und also auch beim *anti*-Chinhydron auf einem intramolekularen Charge-Transfer beruhen müssen. Auch die Bis(trimethylsilyl)-ether von (1) und (2) haben sehr ähnliche Absorptionsspektren; bei den breiten langwelligen CT-Banden unterscheidet sich das *anti*-Isomer [$\lambda(\text{sh}) = 525 \text{ nm}$ ($\epsilon = 900$)] von der *syn*-Verbindung [$\lambda(\text{sh}) = 510 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1500$), in Chloroform] in Bandenlage und Extinktion im Vergleich zu der sehr unterschiedlichen Donor-Acceptor-Orientierung nur wenig.

Den nach unseren früheren Befunden über die Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorptionen^[2, 3] unerwartet geringen Unterschied zwischen den CT-Absorptionen der *syn*- und *anti*-Chinhydrene der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe versuchen wir mit der Annahme zu erklären, daß in diesen Systemen die direkte Donor-Acceptor-Wechselwirkung durch den Raum zurücktritt gegenüber der Übertragung durch das ankondensierte [2.2]Paracyclophan-System, dessen starke transanulare Wechselwirkung bekannt ist.

Eingegangen am 12. April 1977 [Z 714a]

- [1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber, H. A. Staab, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [2] W. Rebafka, H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974); Chem. Ber., im Druck; H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1974, 4393; Chem. Ber., im Druck; vgl. auch die MO-Berechnungen von H. Vogler, G. Ege, H. A. Staab, Tetrahedron 31, 2441 (1975).
- [3] H. A. Staab, H. Haffner, Tetrahedron Lett. 1974, 4397; Chem. Ber., im Druck; H. A. Staab, V. Taglieber, ibid., im Druck; D. Schweitzer, K. H. Haussner, V. Taglieber, H. A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976).
- [4] J. Weichert, B. Kakáč, L. Bláha, Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 843 (1962).
- [5] L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. 70, 3165 (1948).
- [6] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit der angegebenen Struktur überein.

Ein intramolekulares Chinhydron der [2](1,4)Naphthano[2]paracyclophan-Reihe^[1]

Von Claus P. Herz und Heinz A. Staab^[*]

Im Zusammenhang mit der Frage der Übertragung der Donor-Acceptor-Wechselwirkung in den stereoisomeren Chinhydronen der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe^[1] interessierte das Chinhydron (1), das 1,4-Naphthochinon als Ac-

[*] Dipl.-Chem. C. P. Herz, Prof. Dr. H. A. Staab
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg