

Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, VI<sup>1)</sup>

## Die beiden intramolekularen Chinhydrone der [2.2]Paracyclophan-Reihe

Heinz A. Staab\* und Walter Rebafka

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 22. Dezember 1976

Die intramolekularen Chinhydrone der [2.2]Paracyclophan-Reihe **1** und **2**, die sich in der Donor-Akzeptor-Orientierung unterscheiden, wurden ausgehend von den diastereomeren 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophanen, der chiralen „pseudo-ortho“-Verbindung **4** und dem achiralen „pseudogeminalen“ Isomeren **5**, synthetisiert, deren Darstellung aus geeignet substituierten Dithia[3.3]paracyclophanen (**6**–**10**) beschrieben wird. Entmethylierung und Oxidation von **4** und **5** ergab die diastereomeren [2.2](2,5)-*p*-Benzochinonophane **14** und **15**, deren partielle Hydrierung zu **1** und **2** führte. – Spektroskopische Eigenschaften von **1**, **2** und ihren Vorstufen werden – besonders im Zusammenhang der Stereoisomeren-Zuordnung – diskutiert. Der Vergleich der Charge-Transfer-Absorptionen von **1** und **2** zeigt sehr große Unterschiede, die auf die unterschiedliche Donor-Akzeptor-Orientierung in **1** und **2** zurückgeführt werden.

### Orientation Effects on Charge-Transfer Interactions, VI<sup>1)</sup>

#### The Two Intramolecular Quinhydrones of the [2.2]Paracyclophane Series

The intramolecular quinhydrones of the [2.2]paracyclophane series **1** and **2**, which differ in the donor-acceptor orientation, were synthesized *via* the corresponding diastereomeric 4,7,12,15-tetramethoxy[2.2]paracyclophanes, the chiral “pseudo-ortho” compound **4** and the achiral “pseudogeminal” isomer **5**. **4** and **5** were prepared starting from suitably substituted dithia[3.3]paracyclophanes (**6**–**10**). Demethylation of **4** and **5** and oxidation yielded the diastereomeric [2.2](2,5)-*p*-benzoquinonophanes **14** and **15**, the partial hydrogenation of which resulted in the formation of **1** and **2**. – Spectroscopic properties of **1**, **2**, and their precursors are discussed in detail, especially with regard to stereoisomerism. The comparison of the charge-transfer absorptions of **1** and **2** shows very large differences, which are ascribed to the different donor-acceptor orientation in **1** and **2**.

Wöhler<sup>2)</sup> hat 1844 mit dem Chinhydrone den ersten Vertreter der heute als Charge-Transfer- oder Elektronen-Donor-Akzeptor(EDA)-Verbindungen bezeichneten Verbindungsgruppe dargestellt. Durch ihre im Vergleich zu den Komponenten *p*-Benzochinon und Hydrochinon auffallend „tiefe Farbe“ und die Frage nach der Art der Bindung zwischen den kovalenzmäßig abgesättigten Komponenten hat diese Verbindung von Anfang an eine besondere Faszination ausge-

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, *Tetrahedron* **31**, 2441 (1975).

<sup>2)</sup> F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **51**, 145 (1844).

übt<sup>3)</sup>. Fortschritte und Irrwege zur Erklärung dieser Phänomene bilden eines der interessantesten Kapitel der Geschichte der Organischen Chemie. Ein naheliegender Irrtum war zunächst, für das Chinhydron Strukturen mit normalen chemischen Bindungen zwischen *p*-Benzochinon und Hydrochinon anzunehmen, wie es in zahlreichen Vorschlägen geschah<sup>4)</sup>. Erst um die Jahrhundertwende setzte sich unter dem Einfluß von *Thiele*, *Willstätter*, *Schlenk*, *Pfeiffer* u. a. die Ansicht durch, daß Verbindungen von der Art des Chinhydrons „Molekülverbindungen“ sind, deren Komponenten nicht durch normale chemische Valenzen, sondern durch *zwischenmolekulare* Kräfte zusammengehalten werden. Der Zusammenstellung von Hunderten solcher Molekülverbindungen durch *Pfeiffer*<sup>5)</sup> im Jahre 1927 kam für die weitere Entwicklung besondere Bedeutung zu, weil sie zeigte, daß Chinhydron und seine Verwandten mit Molekülverbindungen ganz anderer chemischer Zusammensetzung, z. B. Pikrinsäure- und Trinitrobenzol-Komplexen aromatischer Kohlenwasserstoffe, gemeinsam haben, daß jeweils eine Komponente „elektronegative Gruppen“, die andere ein „elektronenreiches Bindungssystem“ hat. Hieraus entwickelte sich die Beschreibung solcher Verbindungen als Elektronen-Donor-Akzeptor-Systeme, die über mehrere Zwischenstufen<sup>6)</sup> 1952 zum Charge-Transfer-Konzept *Mullikens*<sup>7)</sup> führte, das sowohl die „tiefe Farbe“ (= langwellige Lichtabsorption) als auch die Bindung zwischen den Komponenten grundsätzlich erklären konnte. Seither sind Elektronen-Donor-Akzeptor- oder Charge-Transfer(CT)-Effekte intensiv untersucht und zur Deutung chemischer und physikalischer Eigenschaften in weiten Bereichen der organischen Chemie – von biochemischen Reaktionsabläufen bis zur Leitfähigkeit organischer Kristalle – herangezogen worden<sup>8)</sup>.

Über die Abhängigkeit der CT-Wechselwirkung von der gegenseitigen Orientierung von Donor und Akzeptor, die nach der *Mullikenschen* Theorie wegen der Orientierungsabhängigkeit der Orbitalüberlappung („overlap and orientation principle“)<sup>9)</sup> grundsätzlich zu erwarten ist, gibt es dagegen noch kaum experimentell gesicherte Kenntnisse: Für Chinhydron ist ebenso wie für alle anderen CT-Komplexe die Donor-Akzeptor-Orientierung des 1:1-Komplexes in Lösung bis heute unbekannt, da es für solche Komplexe (schwache Wechselwirkungen, schnell sich einstellendes Dissoziationsgleichgewicht, weitgehende Dissoziation in die Komponenten) keine befriedigenden

<sup>3)</sup> „Das grüne Hydrochinon [= Chinhydron] ist einer der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Am ähnlichsten ist es hierin dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern.“ (*F. Wöhler*, Lit.<sup>2)</sup>) – „Das Verhalten dieser Wasserstoffverbindungen [= Chinhydron] ist so exceptionell, daß es schwer hält, sich eine Idee über ihre Konstitution zu machen. Man kann in der That nichts Schöneres sehen, als die metallglänzende, grüne Verbindung.“ (*J. Liebig* an *F. Wöhler* am 14. Juli 1844).

<sup>4)</sup> So z. B. *A. Kekulé*, Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. 3, S. 97, F. Enke Verlag, Stuttgart 1882.

<sup>5)</sup> *P. Pfeiffer*, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart 1927.

<sup>6)</sup> *J. Weiss*, Nature (London) **147**, 512 (1941); *J. Chem. Soc.* **1942**, 245; *W. Brackman*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 147 (1949).

<sup>7)</sup> *R. S. Mulliken*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952); *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1952); *J. Chim. Phys.* **61**, 20 (1964); s. hierzu a. *G. Briegleb*, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.

<sup>8)</sup> Neuere Übersichten: *R. Foster*, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, London-New York 1969; *R. Foster* (Herausg.), Molecular Complexes, Vol. 1 und 2, Elek Science, London 1973 und 1974; *R. Foster* (Herausg.), Molecular Association, Vol. 1, Academic Press, London-New York 1975.

<sup>9)</sup> *R. S. Mulliken*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75**, 845 (1956); zur Unzulänglichkeit dieses Prinzips bei Beschränkung auf die Donor-HOMO/Akzeptor-LUMO-Überlappung vgl. z.B. Lit.<sup>12)</sup> und Lit.<sup>11)</sup>.

<sup>10)</sup> Übersichten über Röntgenstrukturanalysen von CT-Komplexen: *C. K. Prout* und *J. D. Wright*, Angew. Chem. **80**, 688 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 659 (1968); *F. H. Herbstein*, in Perspectives in Structural Chemistry (*J. D. Dunitz* und *J. A. Ibers*, Herausg.), Vol. 4, S. 166, J. Wiley, New York-London 1971; *C. K. Prout* und *B. Kamenar*, in Molecular Complexes (*R. Foster*, Herausg.), Vol. 1, S. 151, Elek Science, London 1973.

Untersuchungsmethoden gibt. Von zahlreichen kristallinen CT-Komplexen sind zwar Röntgenstrukturanalysen bekannt<sup>10)</sup>, aber die Packung im Kristallgitter entspricht einem Kompromiß aus verschiedenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen (wie Dipol-Dipol- und anderen elektrostatischen Kräften, Dispersionskräften, Wasserstoffbrücken), zu dem CT-Wechselwirkungen nur einen geringen, in der Regel nicht gitterbestimmenden Beitrag leisten. Die für CT-Wechselwirkungen optimale Donor-Akzeptor-Anordnung kann daher der Kristallstruktur von CT-Komplexen nicht entnommen werden. Der kristalline Zustand gibt auch nicht die Möglichkeit, für Donor-Akzeptor-Systeme die Orientierungsabhängigkeit durch Eigenschaftsvergleich kristalliner CT-Komplexe mit verschiedenen Donor-Akzeptor-Anordnungen zu untersuchen, da von einem bestimmten Donor-Akzeptor-System in der Regel nur jeweils ein Kristallgitter mit einer einzigen Donor-Akzeptor-Orientierung bekannt ist. Im Kristall liegen ferner keine Donor-Akzeptor-Paare vor, wie sie für CT-Komplexe in Lösung angenommen werden und auf die sich *Mullikens* CT-Theorie primär bezieht. Vielmehr kristallisieren 1:1-Komplexe aus  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren in alternierenden Stapeln von Donor- und Akzeptor-Molekülen mit jeweils gleichem Abstand zu den Nachbarn auf beiden Seiten. Da die Stapelachsen meist nicht senkrecht auf den Molekülebenen stehen, liegen benachbarte Donor- und Akzeptor-Moleküle nicht mit ihren Zentren übereinander, sondern sind in ihren Ebenen gegeneinander versetzt. Bei den Chinhydron-Kristallen<sup>11)</sup> sind z. B. *p*-Benzochinon und Hydrochinon fast um den Durchmesser der Sechsringe parallel zueinander verschoben, so daß die Zentren der Donor- und Akzeptor-Sechsringe etwa 4 Å voneinander entfernt sind. Dies ist offensichtlich eine ungünstige Anordnung für die CT-Überlappung der  $\pi$ -Orbitale eines 1:1-Paars aus *p*-Benzochinon und Hydrochinon, das nach MO-Berechnungen<sup>12)</sup> eine maximale CT-Wechselwirkung in einer Anordnung ergeben sollte, bei der alle Kohlenstoffatome der Donor- und Akzeptor-Sechsringe genau übereinanderliegen. Solche „ekliptischen“ Anordnungen gibt es in kristallinen CT-Komplexen jedoch nur selten<sup>13)</sup>.

Als einzige Möglichkeit, CT-Wechselwirkungen systematisch als Funktion der räumlichen Donor-Akzeptor-Orientierung zu bestimmen, erscheint uns das Konzept, Donor-Akzeptor-Paare *intramolekular* mit Hilfe starrer Kohlenstoffgerüste in verschiedenen Orientierungen definierter Geometrie zu fixieren. Die dann für diese Orientierungen zu vergleichenden CT-Eigenschaften (z. B. die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der CT-Absorption) haben zudem im Gegensatz zu dissoziationsfähigen CT-Komplexen den Vorteil, einfach bestimmbare, echte Moleküleigenschaften zu sein.

Für das Chinhydron gibt es zwei Orientierungen mit ekliptischer Donor-Akzeptor-Anordnung: die „pseudogeminale“ Orientierung mit parallelen Molekülachsen von *p*-Benzochinon und Hydrochinon und die „pseudo-ortho“-Orientierung, bei der sich diese Achsen in einem Winkel von 60° kreuzen. Beide Orientierungen lassen sich durch Methyl-Brücken zwischen den 2- und 5-Positionen von Donor und Akzeptor als diastereomere Chinhydrone der [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Reihe fixieren. Wir berichten hier über Synthesen und Eigenschaften der pseudo-ortho-Verbindung **1** und der pseudogeminalen Verbindung **2**<sup>14)</sup>. In den nachstehenden Arbeiten<sup>15, 16, 17)</sup> werden entsprechende Diastereo-

<sup>11)</sup> T. Sakurai, Acta Crystallogr. **19**, 320 (1965); Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 403 (1968).

<sup>12)</sup> B. Mayoh und C. K. Prout, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **68**, 1072 (1972).

<sup>13)</sup> z. B. im Chloranil/*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin-Komplex: S. C. Wallwork, J. Chem. Soc. **1961**, 494; J. L. de Boer und A. Vos, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 720 (1968).

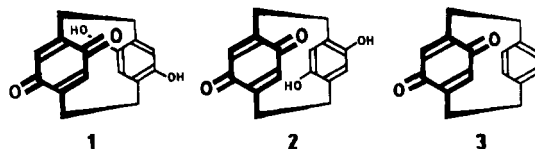
<sup>14)</sup> Vorläufige Mitteil.: W. Rebařka und H. A. Staab, Angew. Chem. **85**, 831 (1973); **86**, 234 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 776 (1973); **13**, 203 (1974).

<sup>15)</sup> H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, Chem. Ber. **110**, 3351 (1977), nachstehend.

<sup>16)</sup> H. A. Staab und H. Haffner, Chem. Ber. **110**, 3358 (1977).

<sup>17)</sup> H. A. Staab und V. Taglieber, Chem. Ber. **110**, 3366 (1977).

merenpaare von [2.2]Paracyclophanen mit anderen Donor-Akzeptor-Kombinationen beschrieben.

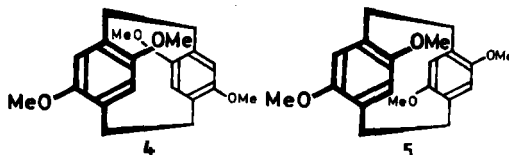


Vor 10 Jahren haben *Cram* und *Day*<sup>18)</sup> das [2]Benzochinono[2]paracyclophan (3) dargestellt. Gleichzeitig wurden die „exotischen Chinhydrone“<sup>18)</sup> 1 und 2 erwähnt, für die sich die Autoren, wegen der unterschiedlichen Bedingungen für intramolekulare Wasserstoffbrücken, aber offenbar nicht unter dem Gesichtspunkt der verschiedenen Donor-Akzeptor-Orientierung interessierten; die in Angriff genommenen Synthesen dieser Verbindungen konnten nicht verwirklicht werden. Das einzige bisher bekannte Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophan, ein *tert*-Butylamino-Derivat von 3, beschrieben *Forrester* und *Ramasseul*<sup>19)</sup>. *Verhoeven* und Mitarbb.<sup>20)</sup> haben kürzlich unabhängig von uns und mit etwas anderer Problemstellung über Donor-Akzeptor-Cyclophane anderen Typs berichtet.

## Synthese der diastereomeren [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone 1 und 2

### Syntheseplanung

Während *Cram* und *Day*<sup>18)</sup> die Synthesen von 1 und 2 ausgehend von [2.2]Paracyclophan durch sukzessive Substitution versucht hatten, lag unserer Synthese wegen der großen Schwierigkeiten der gezielten Mehrfachsubstitution am [2.2]Paracyclophan-System von vornherein der Plan zugrunde, bereits bei der Cyclisierung zum [2.2]Paracyclophan alle vier Sauerstoff-Funktionen in den 1 bzw. 2 entsprechenden Positionen vorliegen zu haben. Dies konnte nur in Form geschützter phenolischer Hydroxyl-Gruppen sein. Wegen der sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der einzelnen Syntheseschritte (saure, basische, oxidative Bedingungen, photochemische bzw. thermische Belastungen) reduzierte sich die große Zahl verfügbarer Schutzgruppen für phenolische Hydroxyl-Gruppen<sup>21)</sup> schließlich auf die Methoxyl-Gruppe, die unter allen Reaktionsbedingungen stabil sein würde, wofür andererseits mögliche Schwierigkeiten bei der späteren Entmethylierung in Kauf genommen werden mußten. Auf dem Syntheseweg zu 1 und 2 kam also den pseudo-*ortho*- und pseudogeminalen 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophanen (4 und 5) eine Schlüsselrolle zu. Von hier aus sollten, nach Entmethylierung zu den entsprechenden Tetrahydroxy-Verbindungen, 1 bzw. 2 entweder durch partielle Oxidation oder über die vollständige Oxidation zu den Bis-chinonen und anschließende partielle Reduktion darstellen sein.



<sup>18)</sup> D. J. Cram und A. C. Day, *J. Org. Chem.* **31**, 1227 (1966).

<sup>19)</sup> A. R. Forrester und R. Ramasseul, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1638.

<sup>20)</sup> L. G. Schroff, R. L. J. Zsom, A. J. A. van der Weerdt, P. I. Schrier, J. P. Geerts, N. M. M. Nibbering, J. W. Verhoeven und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 89 (1976); s. a. L. G. Schroff, A. J. A. van der Weerdt, D. J. H. Staalman, J. W. Verhoeven und Th. J. de Boer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1649.

<sup>21)</sup> J. F. W. McOmie, *Adv. Org. Chem.*, Vol. 3, S. 191, J. Wiley, New York-London 1963.

### Synthesen von pseudo-ortho- und pseudogemin.-4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (4 und 5)

Für die Synthese von **4** und **5** kam in Analogie zu bekannten [2.2]Paracyclophan-Synthesen<sup>22)</sup> der Weg über die Dimerisierung intermediär gebildeten 2,5-Dimethoxy-1,4-chinodimethans in Frage, das z. B. aus (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumbromid durch 1,6-Eliminierung zu erhalten sein sollte<sup>23)</sup>. Über diese Synthese berichten wir in der nachstehenden Arbeit<sup>15)</sup>.

Als Alternative dazu wurde die 4/5-Synthese auf dem Weg über das entsprechend tetramethoxy-substituierte 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan durchgeführt, für dessen Ringverengung zu **4** und **5** in der Gasphasen-Pyrolyse der Disulfone<sup>24)</sup>, der Photolyse der Disulfone<sup>25)</sup> und schließlich in der S-analogen Stevens-Umlagerung des Dithia[3.3]phans<sup>26)</sup> bereits eine Reihe bewährter Methoden zur Verfügung stand.

Zur Darstellung von 5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]phan (**6/7**) wurden 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol und 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Dimethylformamid/Tetrahydrofuran (1:1) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips cyclisiert (Einzelheiten s. Versuchsteil). Das Reaktionsprodukt (23% Ausb.) ließ sich chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) in die beiden möglichen Diastereomeren **A** (Schmp. 211–213°C, größerer  $R_F$ -Wert) und **B** (Schmp. 243–246°C) trennen, die im Verhältnis 2:1 entstanden. Sie haben praktisch identische IR-Spektren und Massenspektren ( $M^+$ :  $m/e$  = 392, Basispeak), unterscheiden sich jedoch in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>): Während die Singulets der vier aromatischen Protonen (**A**:  $\delta$  = 6.62; **B**:  $\delta$  = 6.62) und die 12H-Singulets der vier äquivalenten Methoxyl-Gruppen (**A**:  $\delta$  = 3.78, **B**:  $\delta$  = 3.68) weitgehend übereinstimmen, ist für die beiden Protonen der vier äquivalenten Methylen-Gruppen bei **B** die Differenz der chemischen Verschiebungen doppelt so groß wie bei **A** (**A**:  $\delta_A$  = 4.0,  $\delta_B$  = 3.5,  $J_{AB}$  = 14.5 Hz; **B**:  $\delta_A$  = 4.4,  $\delta_X$  = 3.3,  $J_{AX}$  = 15 Hz). Da die chemische Umgebung dieser Protonen in den einzelnen Phan-Hälften der beiden Diastereomeren **6** und **7** gleich ist, kann dies nur auf einem transanularen Einfluß beruhen. Tatsächlich ist im pseudogeminalen **7** in jeder CH<sub>2</sub>-Gruppe das eine der beiden Protonen nicht nur der Methoxyl-Gruppe in der ortho-Stellung des eigenen Ringes zugewandt, sondern es steht auch auf derselben Seite wie die Methoxyl-Gruppe in pseudo-ortho-Position des benachbarten aromatischen Ringes, während für das zweite Proton der CH<sub>2</sub>-Gruppe die benachbarten ortho-Stellungen beider Ringe unsubstituiert sind. Bei der pseudo-ortho-Verbindung **6** ist dagegen für die Methylen-Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> die chemische Umgebung nicht so unterschiedlich, weil jedes der beiden Protonen auf seiner Seite – entweder in der ortho-Stellung des eigenen Ringes oder in der pseudo-ortho-Stellung des Nachbarringes – einer Methoxyl-Gruppe benachbart ist. Hieraus folgt für **A** die Zuordnung zur pseudo-ortho-Verbindung **6** und für **B** die zum pseudogeminalen Diastereomeren **7**. Diese Zuordnung entspricht auch der allgemeinen Regel, daß pseudogeminal substituierte [3.3]- und [2.2]Paracyclophane den höhe-

<sup>22)</sup> Übersicht: F. Vögtle und P. Neumann, *Synthesis* **1973**, 85.

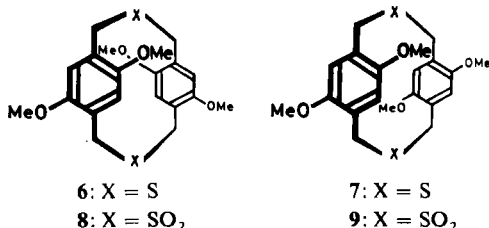
<sup>23)</sup> S. hierzu D. T. Longone und L. H. Simanyi, *J. Org. Chem.* **29**, 3245 (1964).

<sup>24)</sup> Vgl. H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973); M. Haenel und H. A. Staab, ebenda **106**, 2203 (1973); s. a. M. Haenel und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585.

<sup>25)</sup> In Übertragung des Verfahrens von M. P. Cava, R. H. Schlessinger und J. P. Van Meter, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3173 (1964).

<sup>26)</sup> S. z. B. R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3510 (1970); M. Haenel und H. A. Staab, *Chem. Ber.* **106**, 2203 (1973).

ren Schmelzpunkt, die geringere Löslichkeit und den kleineren  $R_f$ -Wert haben als ihre pseudo-*ortho*-Diastereomeren<sup>15, 16, 17)</sup>.



Die Dithia[3.3]paracyclophane **6** und **7** wurden mit Wasserstoffperoxid/Eisessig zu den entsprechenden Disulfonen **8** und **9** oxidiert, die der Gasphasenpyrolyse nach *Staab* und *Haenel*<sup>24)</sup> unterworfen wurden. Die Reaktionsbedingungen waren dabei schwieriger zu optimieren als bei den bisherigen Anwendungen dieser Methode: die Methoxyl-Substituenten erleichtern zwar wegen der Stabilisierung der intermediär auftretenden Benzyl-Radikale die Pyrolyse; es scheint jedoch, daß das primär gebildete [2.2]Paracyclophan in der Pyrolysezone auch leicht wieder wegen des gleichen stabilisierenden Substituenteneffektes in die entsprechenden Chinodimethane gespalten wird, die erst am Kühlfinger der Pyrolyseapparatur zu einem glasartigen Polymeren rekombinieren. Versuchte man, diese Polymeren-Bildung durch niedrigere Pyrolysetemperaturen zu vermeiden, so wurde unumgesetztes Disulfon zurückerhalten. Bei der als Optimum ermittelten Pyrolysetemperatur von 440 °C bei 10<sup>-3</sup> Torr bestand das Sublimat etwa zur Hälfte aus Polymeren und unumgesetztem Sulfon, die bei der Extraktion in Ether ungelöst blieben. Aus der etherischen Lösung erhielt man beim Einengen unmittelbar in nahezu reiner Form ein 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (Schmp. 121–122 °C, 50% Ausb.). Gleichgültig, ob von **8**, **9** oder dem Gemisch von beiden ausgegangen wurde, entstand immer nur dieses eine der beiden möglichen Diastereomeren **4** und **5**. Das gleiche Ergebnis hatte die photolytische SO<sub>2</sub>-Eliminierung, die durch Bestrahlen von **8** und **9** in Benzol-Suspension durchgeführt wurde (62% Ausb.). Auch die gerade zu diesem Zeitpunkt für die [2.2]Phan-Synthese eingeführte<sup>27)</sup> Photolyse von Dithia[3.3]phanen in Triethylphosphit ergab bei der Bestrahlung von **6** und von **7** nur das Tetramethoxy[2.2]-paracyclophan vom Schmp. 121–122 °C, das nach dieser Methode mit Ausbeuten von 60–70% am günstigsten darzustellen ist.

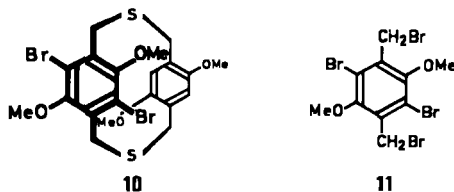
Analytische Daten, Massenspektrum [ $M^+$ :  $m/e = 328$ , Basispeak:  $m/e = 164$ ] und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta = 2.45\text{--}3.35$  (m, 8H, AA'BB' der CH<sub>2</sub>-Gruppen), 3.65 (s, 12H, Methoxyl-Gruppen), 6.09 (s, 4H, arom. Protonen), in CDCl<sub>3</sub>] bestätigen für die erhaltene Verbindung zwar die Struktur eines 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophans, lassen jedoch eine Entscheidung zwischen **4** und **5** nicht zu. **4** und **5** unterscheiden sich jedoch in ihrer molekularen Symmetrie: **4** ist eine chirale Verbindung und sollte in optisch aktive Enantiomere zu trennen sein, **5** als achirale Verbindung dagegen nicht. Für die Enantiomerentrennung des Elektronen-Donors **4** kam die CT-Wechselwirkung mit 2-(2,4,5,7-

<sup>27)</sup> J. Bruhin und W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.

Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure (TAPA)<sup>28)</sup> in Frage. Tatsächlich gelang durch Chromatographie an Kieselgel, das mit ca. 10% (–)-TAPA imprägniert war<sup>29)</sup>, eine Trennung des Tetramethoxy[2.2]paracyclophans in links- und rechtsdrehende Fraktionen, womit die pseudo-ortho-Struktur **4** für das erhaltene Tetramethoxy[2.2]paracyclophan bewiesen ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit waren aber die Synthesen und der Eigenschaftsvergleich der beiden Chinhydronen **1** und **2**, für die die beiden Tetramethoxy[2.2]paracyclophane als Vorstufen notwendig waren. Daß auch aus dem pseudogeminalen Dithia[3.3]phan **7** bei allen drei Ringverengungsreaktionen ausschließlich das pseudo-ortho-[2.2]Phan **4** entstand, bedeutete daher eine zusätzliche Komplikation, die folgendermaßen zu erklären ist: Alle drei Reaktionen beginnen zweifellos mit der homolytischen Spaltung einer C–S-Bindung unter Bildung eines Benzyl-Radikals in der einen Phan-Einheit und eines Sulfonyl- bzw. Schwefel-Radikals auf der anderen Seite. Nach SO<sub>2</sub>-Abspaltung bzw. Schwefel-Extrusion mittels Triethylphosphit entsteht ein Diradikal mit zwei benzyllischen Radikalzentren. Die Lebensdauer dieses Diradikals ist offensichtlich ausreichend, um durch Rotation eines der Aryl-Reste um 180° die C–C-Verknüpfung zu dem sterisch günstigeren [2.3]Phan zu ermöglichen. In der gleichen Richtung kann sich in der anschließenden Reaktionsstufe die ganz analog verlaufende zweite SO<sub>2</sub>- bzw. S-Eliminierung unter Bildung des [2.2]Phans auswirken. Argumente für einen solchen zweistufigen Radikalmechanismus und Beispiele für die starke Abhängigkeit der Produktbildung von sterischen Effekten haben wir schon früher angegeben<sup>24)</sup>. Daß von den Diastereomeren **4** und **5** die Verbindung **4**, bei der alle Methoxyl-Gruppen „auf Lücke“ (d. h. gegenüber unsubstituierten C-Atomen des Nachbarrings) stehen, sterisch günstiger ist als das [2.2]Paracyclophan **5** mit der doppelten transanularen Methoxyl-Methoxyl-Wechselwirkung, führt also zur ausschließlichen Bildung von **4**.

Prüfstein für diese Annahme ist die Synthese des anderen Diastereomeren **5** auf Grund der folgenden daraus abgeleiteten Überlegung: Wenn tatsächlich die Methoxyl-Methoxyl-Wechselwirkungen die Bildung von **5** verhindern, sollte die Einführung zweier sterisch anspruchsvoller Substituenten in ortho-Stellung zu den beiden Methoxyl-Gruppen der einen Phan-Hälfte bei der Ringverengung zum [2.2]Phan die vier Methoxyl-Gruppen mindestens teilweise in die pseudogeminale Anordnung zwingen, weil dann diese Substituenten mit den Methoxyl-Gruppen um die „auf Lücke“-Positionen konkurrieren. Da diese Gruppen nach vollzogener Ringverengung unter Erhalt der Konstitution wieder zu entfernen sein mußten, erschien 5,8-Dibrom-6,9,14,17-tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]-paracyclophan (**10**) als eine besonders geeignete Vorstufe.

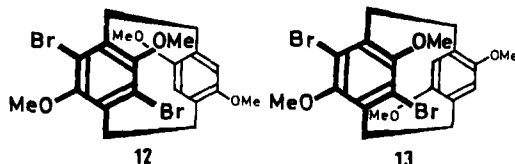


<sup>28)</sup> M. S. Newman und W. B. Lutz, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2469 (1956); Darstellung von (–)-TAPA: P. Block jr. und M. S. Newman, Org. Synth. **48**, 120 (1968).

<sup>29)</sup> L. H. Klemm und D. Reed, J. Chromatogr. **3**, 364 (1960).

Das zur **10**-Synthese benötigte sechsfach substituierte Benzol-Derivat **11** erhielt man, indem 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol zu 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol bromiert wurde (Ausb. 85%) und dieses mit *N*-Bromsuccinimid zu 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)-3,6-dimethoxybenzol (**11**) umgesetzt wurde (Ausb. 87%). Die Cyclisierung von **11** mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol, durchgeführt wie bei der 6/7-Synthese, lieferte in 7- bis 15proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 235 bis 237 °C, deren Zuordnung zu **10** sich auf das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) stützt: Neben zwei AX-Systemen der Methylen-Protonen ( $\delta_A = 5.66$ ,  $\delta_X = 3.64$ ,  $J_{AX} = 14$  Hz;  $\delta_A = 4.30$ ,  $\delta_X = 3.40$ ,  $J_{AX} = 15$  Hz) und den beiden Singulets der Methoxyl-Protonen ( $\delta = 3.65$  und  $3.85$ , je 6H) findet man bei  $\delta = 6.92$  das Singulett der beiden aromatischen Protonen, die gegenüber 6 und 7 eine Tieffeldverschiebung von 0.3 ppm zeigen. Dies entspricht recht genau dem auch sonst beobachteten Effekt (0.34 ppm)<sup>30)</sup>, den ein Brom-Substituent transanular im [3.3]Paracyclophan-System auf ein pseudogeminal zu ihm orientiertes H-Atom hat, während Methoxyl-Gruppen im [3.3]Paracyclophan keinen transanularen Verschiebungseffekt auf pseudogeminale Protonen ausüben (vgl. 6/7).

Zur Ringverengung wurde **10** in Triethylphosphit bestrahlt, wobei mit einer Gesamtausbeute von 35–40% im Verhältnis 1:1.8 die diastereomeren 4,7-Dibrom-5,8,12,15-tetramethoxy[2.2]paracyclophane **12** (Schmp. 137–139 °C) und **13** (Schmp. 157–159 °C)



entstanden, die chromatographisch getrennt wurden. Die angegebene Strukturzuordnung kann aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf Grund der von Reich und Cram<sup>31)</sup> beobachteten transanularen Substituenteneffekte auf pseudogeminale Protonen im [2.2]Paracyclophan-System abgeleitet werden. Nach diesen Regeln übt ein Brom-Substituent im [2.2]-Paracyclophan eine etwa doppelt so hohe Tieffeldverschiebung wie die Methoxyl-Gruppe aus. Von den beiden Diastereomeren muß also dasjenige die Verbindung **13** sein, dessen aromatische Protonen bei tieferem Feld absorbieren; das ist für die Verbindung mit dem Schmp. 157–159 °C der Fall [<sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>) **12**:  $\delta = 2.45$ – $3.65$  (m, 8H),  $3.65$  (s, 6H),  $6.16$  (s, 2H); **13**:  $\delta = 2.5$ – $3.75$  (m, 8H),  $3.5$  (s, 6H),  $3.7$  (s, 6H),  $6.4$  (s, 2H)]. Die getroffene Zuordnung wird eindeutig dadurch bewiesen, daß **12** durch Halogen-Metall-Austausch (*n*-Butyllithium, Diethylether) und Hydrolyse das aus 6/7 erhaltene Tetramethoxy[2.2]paracyclophan ergab, für das durch Enantiomeren-Trennung die pseudo-ortho-Struktur **4** gesichert worden war.

Ganz entsprechend erhielt man aus **13** durch Halogen-Metall-Austausch und Hydrolyse das aus 6 und 7 nicht erhältliche pseudogeminale 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (**5**). IR- und Massenspektren sind denen von **4** sehr ähnlich. Im übrigen findet man jedoch im Vergleich zu **4** die für ein pseudogeminales Diastereomeres zu erwartenden Eigenschaftsunterschiede: höherer Schmelzpunkt (229–230 °C), geringere Löslichkeit und geringere *R<sub>F</sub>*-Werte bei der Chromatographie. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ent-

<sup>30)</sup> M. Sheehan und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3544 (1969).

<sup>31)</sup> H. J. Reich und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3534 (1969).



sprechen die Methylen-Absorption ( $\delta = 2.4 - 3.65$ , 8H, AA'BB') und das Methoxyl-Singulett ( $\delta = 3.63$ , 12H) weitgehend der Verbindung **4**, doch absorbieren die aromatischen Protonen im Vergleich zu **4** ( $\delta = 6.09$ ) wegen des Fehlens gegenüberliegender Methoxyl-Gruppen bei deutlich höherem Feld ( $\delta = 5.85$ , s, 4H).

Der Vergleich der UV-Spektren von **4** und **5** zeigt einen auch für **6/7** und **12/13** zu beobachtenden Effekt: die pseudo-*ortho*-Verbindung **4** absorbiert längerwellig und mit kleinerem Extinktionskoeffizienten [ $\lambda_{\max}$  319 nm ( $\epsilon$  2760)] als das pseudogeminale Stereoisomere **5** [ $\lambda_{\max}$  311 nm ( $\epsilon$  4240)]. Der größere Extinktionskoeffizient der pseudogeminalen Verbindungen hängt zweifellos damit zusammen, daß bei allen drei Diastereomeren-Paaren jeweils die langwellige Absorptionsbande der pseudogeminalen Verbindung eine deutlich geringere Halbwertsbreite hat.

Als elektronenreiches [2.2]Paracyclophan läßt sich **5** mit Blei(IV)-acetat in Methylenchlorid und Trifluoressigsäure zu einem grünen Radikalkation oxidieren, für das die Kopplungskonstanten des ESR-Spektrums [ $a_1 = 1.38$  G (12H),  $a_2 = 0.68$  G (8H),  $a_3 = 0.20$  G (4H)] einen schnellen Austausch des Radikalelektrons zwischen beiden aromatischen Ringen des [2.2]Paracyclophan-Systems anzeigen<sup>32)</sup>.

### Synthese der beiden diastereomeren [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone (**1** und **2**)

Die Entmethylierung der Tetramethoxy[2.2]paracyclophane **4** und **5** unter Erhaltung des [2.2]Paracyclophan-Gerüsts erwies sich als der schwierigste Teil der Synthesen von **1** und **2**. Weder die bekannten Methoden der oxidativen Entmethylierung, die sich bei Hydrochinon-dimethylether mit guten Ausbeuten anwenden ließen, noch die üblichen Phenolether-Spaltungen mit Säuren und Lewis-Säuren hatten in der Anwendung auf **4** und **5** Erfolg: entweder isolierte man unumgesetztes Ausgangsmaterial zurück, oder man erhielt polymere Produkte, die offenbar durch Fragmentierung des [2.2]Paracyclophan-Gerüsts entstanden. Von den basischen Etherspaltungs-Methoden konnte zwar die Reaktion mit Natriumamid in Piperidin<sup>33)</sup> mit gutem Erfolg auf Hydrochinon-dimethylether angewandt werden (68% *p*-Benzochinon nach Natriumperiodat-Oxidation); auch diese Methode ließ sich jedoch nicht auf **4** und **5** übertragen.

Die einzige erfolgreiche Entmethylierungsmethode war die Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid<sup>34)</sup> in der folgenden Version: **4** wurde mit überschüssigem Methylmagnesiumiodid in Diethylether versetzt und nach Abdampfen des Lösungsmittels unter Stickstoff für 15 min auf 170–175 °C erhitzt, wobei unter sofort einsetzender Ethan-Entwicklung die O-Methyl-Spaltung eintrat. Das nach saurer Hydrolyse entstandene Tetrahydroxy[2.2]paracyclophan ist instabil und schwer zu reinigen, so daß das Rohprodukt unmittelbar mit Natriumperiodat zum pseudo-*ortho*-[2.2](2,5)Benzochinonophan (**14**) oxidiert wurde (nach Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform 60% Ausbeute, bezogen auf **4**).

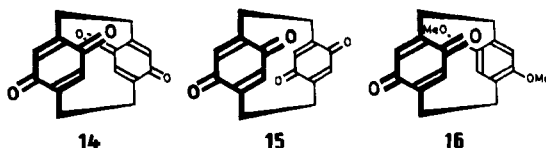
Für **14** (hellgelbe Kristalle aus Benzol/Ligroin, Zers. > 210 °C) stimmen Analyse, Molekülmasse und spektroskopische Daten [IR (KBr): starke CO-Bande 1660 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.2 - 3.5$  (m, 8H, Methylen-Protonen), 6.30 (d,  $J = 0.9$ , 4H, Ring-Protonen)] mit der geforderten Struktur überein. Das Massenspektrum zeigt nicht

<sup>32)</sup> J. Valenzuela, F. A. Neugebauer, W. Rebařka und H. A. Staab, unveröffentlicht.

<sup>33)</sup> J. F. Bunnett und T. K. Brotherton, J. Am. Chem. Soc. **78**, 155 (1956).

<sup>34)</sup> Vgl. hierzu N. A. Nelson und J. C. Wollensak, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6626 (1958); s. a. V. Grignard und J. Ritz, Bull. Soc. Chim. Fr. [5] **3**, 1181 (1936).

die sonst für [2.2]Phane sehr typische Spaltung in zwei Halfen, sondern entspricht eher dem Fragmentierungsmuster normaler *p*-Benzochinon-Derivate<sup>35)</sup>.



Bei unvollkommener Etherspaltung von **4** trat gelegentlich nach der Periodat-Oxidation neben **14** eine tiefgefarbte Verbindung auf, die sich chromatographisch abtrennen und aus Cyclohexan kristallisieren ließ (rotviolette Nadeln, Schmp. 172–173 °C). Analyse, Molekülmasse und spektroskopische Daten sprechen dafür, daß es sich um die intramolekulare Charge-Transfer-Verbindung **16** handelt, über deren Synthese und Eigenschaften in der nachstehenden Arbeit<sup>15)</sup> im Zusammenhang mit analogen CT-Systemen berichtet wird.

Durch Entmethylierung mit Methylmagnesiumiodid und Natriumperiodat-Oxidation des rohen Tetrahydroxy[2.2]paracyclophans wurde aus **5** das zu **14** diastereomere pseudogeminale [2.2](2,5)-*p*-Benzochinonophan (**15**) erhalten (Ausb. 60%, bezogen auf **5**). **15** kristallisiert aus Dioxan in tiefgelben Nadeln (Zers. >200 °C), die im Gegensatz zu **14** in den meisten organischen Lösungsmitteln (z. B. in Benzol und Chloroform) nahezu unlöslich sind. IR- und Massenspektren entsprechen weitgehend denen von **14**; die UV-Spektren (in Chloroform) weisen zwar uncharakteristische Unterschiede im Bereich der langwelligen  $n-\pi^*$ -Absorptionen auf, sind sich jedoch für die  $\pi-\pi^*$ -Absorption [**14**:  $\lambda_{\max}$  252 nm ( $\epsilon$  19300); **15**:  $\lambda_{\max}$  251 nm ( $\epsilon$  16850)] sehr ähnlich und stimmen hier in der Bandenlage auch mit dem 2,5-Dimethyl-*p*-benzochinon [ $\lambda_{\max}$  250 nm,  $\epsilon$  18000] überein; auffällig ist jedoch der angesichts der Verdoppelung des Chinon-Systems in **14** und **15** vergleichsweise niedrige Extinktionskoeffizient<sup>36)</sup>. Bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren [**14**:  $\delta$  = 2.5–3.6 (m, 8H), 6.60 (s, 4H); **15**:  $\delta$  = 2.45–3.9 (m, 8H), 6.56 (s, 4H), in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H] ist besonders die Ähnlichkeit der  $\delta$ -Werte für die Ring-Protonen überraschend, da deren Stellung zu den Carbonyl-Gruppen der Nachbarringe sehr unterschiedlich ist. Die Absorption dieser Protonen ist gegenüber 2,5-Dimethyl-*p*-benzochinon um 0.30 bzw. 0.34 ppm hochfeldverschoben, obwohl es sich hier nicht um [2.2]Paracyclophane mit aromatischen Ringssystemen handelt.

Mit Ausnahme der extremen Löslichkeitsunterschiede zwischen **14** und **15** läßt sich aus den physikalischen Eigenschaften keine eindeutige Bestätigung für die Strukturzuordnung der Diastereomeren ableiten, die zunächst nur auf ihrer Synthese aus den in ihrer Struktur gesicherten Vorstufen **4** und **5** beruhte. Da **14** und **15** die unmittelbaren Vorstufen für die Chinhydrone **1** und **2** sind, deren Vergleich Auskunft über die Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung geben sollte, war eine direkte Diastereomeren-Zuordnung erwünscht, zumal für **1** und **2** bisher keine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden konnten. Die für **14** und **15** bestimmten Kristall- und Molekülstrukturen beweisen eindeutig die bisher zugrundegelegte Zuordnung<sup>37)</sup>. Winkeldeformationen

<sup>35)</sup> J. H. Bowie, D. W. Cameron, R. G. F. Giles und D. H. W. Williams, J. Chem. Soc. B 1966, 335.

<sup>36)</sup> Vgl. hierzu S. E. Hunt, A. S. Lindsey und N. G. Savill, J. Chem. Soc. B 1967, 791.

<sup>37)</sup> Vorläuf. Mittell.: H. Irrngartinger, R.-D. Acker, W. Rebařka und H. A. Staab, Angew. Chem. 86, 705 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 674 (1974).

und Bindungslängen-Anomalien ähneln denen des „aromatischen“ [2.2]Paracyclophans<sup>38)</sup>, doch ist die boot-förmige Deformation der Sechsringe in den *p*-Benzochinon-Einheiten ausgeprägter<sup>37, 39)</sup>.

In ihrer chemischen Reaktivität unterscheiden sich **14** und **15** wegen der verschiedenen intramolekularen Orientierung der chinoiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in charakteristischer Weise: **15**, bei dem diese Bindungen paarweise in einer Ebene liegen, gibt bei der Bestrahlung (900 W Hg-Hochdrucklampe, Festkörper) in 90% Ausbeute intramolekular eine doppelte [2 + 2]-Cycloaddition zu einer polycyclischen Käfigverbindung mit vier viergliedrigen Ringen, während **14** unter den gleichen Bedingungen zu einer intramolekularen Reaktion nicht befähigt ist<sup>37)</sup>.

Die partielle katalytische Hydrierung von **14** (Pd/Aktivkohle, Dioxan) bis zur berechneten Wasserstoffaufnahme ergab nach Abdampfen der von gelb nach weinrot umgeschlagenen Lösung und Umkristallisation des Rückstands aus Diethylether/Benzol in 70proz. Ausbeute **1** in blauschwarzen feinen Kristallen (Zers. > 300°C). Die Struktur des pseudo-*ortho*-[2.2]Paracyclophan-Chinhydrons (**1**, „pseudo-*ortho*-12,15-Dihydroxy-[2](2,5)-*p*-benzochinono[2]paracyclophan“) wird eindeutig bewiesen durch Analyse, Massenspektrum ( $M^+$  ber. 270.0891, gef. 270.0895) und die spektroskopischen Daten [IR (KBr):  $\nu(O-H)$  3420,  $\nu(C=O)$  1645  $cm^{-1}$ ;  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Dimethylsulfoxid):  $\delta = 2.1-3.7$  (m, 8H, Methylen-Protonen), 5.94 (s, 2H, Ring-Protonen), 6.14 (s, 2H, Ring-Protonen), 8.7 (s, 2H, H/D-Austausch mit  $CD_3OD$ , Hydroxyl-Protonen)]. Der Charge-Transfer-Charakter der erhaltenen Verbindung kommt in einer breiten, von 400 bis 650 nm reichenden CT-Absorption zum Ausdruck (s. unten).

Die entsprechend ausgeführte partielle Hydrierung von **15** ergab **2** in schwarzen Kristallen (Zers. > 350°C, 75% Ausb.). Auch hier ist die angenommene Struktur des pseudogeminalen [2.2]Paracyclophan-Chinhydrons (**2**, „pseudogemin.-12,15-Dihydroxy-[2](2,5)-*p*-benzochinono[2]paracyclophan“) in Übereinstimmung mit Analyse und Molekülmasse ( $M^+$  ber. 270.0891, gef. 270.0898).

Unterschiede zu **1** bestehen im IR-Spektrum (KBr), wo die nach 1620  $cm^{-1}$  verschobene Carbonyl-Bande und die breite OH-Absorption um 3200  $cm^{-1}$  für eine starke Wasserstoffbrücke in **2** sprechen; wegen der Schwerlöslichkeit von **2** in unpolaren Lösungsmitteln kann bisher zwischen intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindung nicht entschieden werden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid) von **2** ähnelt dem von **1**:  $\delta = 2.0-3.5$  (m, 8H, Methylen-Protonen), 5.86 (s, 2H, Ring-Protonen), 6.02 (s, 2H, Ring-Protonen) sowie 8.7 (s, 2H, H/D-Austausch, Hydroxyl-Protonen). Im Gegensatz zu **1**, dessen  $^1H$ -NMR bis 180°C (in Dimethylsulfoxid) und 200°C (in Hexamethylphosphorsäuretriimid) unverändert bleibt, findet man für **2** in Dimethylsulfoxid eine reversible Koaleszenz der beiden 2H-Singulets ( $\delta = 5.86$  und 6.02) bei 161°C. Aus dieser Koaleszenz folgt, daß die benzoiden und chinoiden Ringe in **2** in einem – relativ zur NMR-Zeitskala – schnellen Austauschprozeß stehen, für den sich eine freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{161^\circ C}^\ddagger \approx 22.2$  kcal/mol ergibt<sup>40)</sup>. Es findet also bei **2** im Gegensatz zu **1** ein Austausch der Oxidationsstufen zwischen den beiden Hälften des Moleküls statt, der nicht nur einen Elektronen-, sondern auch einen Protonen-Transfer erfordert. Dieser

<sup>38)</sup> H. Hope, J. Bernstein und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1733 (1972).

<sup>39)</sup> H. Irngartinger, unveröffentlicht.

<sup>40)</sup> Siehe H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

Austauschprozeß bei **2** ist deshalb interessant, weil man für das Chinhydron früher im Zusammenhang mit Hypothesen zur Deutung der langwelligen Lichtabsorption einen solchen schnellen Wechsel der Oxidationsstufen angenommen hatte, was aber durch Isotopenmarkierung widerlegt wurde<sup>41)</sup>. – Auch **2** hat eine langwellige CT-Bande, die gegenüber **1** die noch zu besprechenden Unterschiede zeigt.

**1** und **2** ergeben in Dimethylsulfoxid mit Kalium-*tert*-butylat paramagnetische Radikal-Ionen, deren ESR-Kopplungskonstanten [**1**:  $a_1 = 0.74$  G (4H),  $a_2 = 0.42$  G (4H),  $a_3 = 0.08$  G (4H); **2**:  $a_1 = 1.55$  G (4H),  $a_2 = 0.94$  G (8H)] einen schnellen Elektronenaustausch zwischen den Phan-Hälften anzeigen. Es wird angenommen, daß es sich bei diesen Radikal-Anionen, die auch ausgehend von den Bis-chinonen **14** und **15** erhalten werden können, um Radikal-Trianionen handelt<sup>32)</sup>.

## Intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen bei den [2.2]Paracyclophan-Chinhydronen **1** und **2**

Die Lichtabsorption als besonders typische Eigenschaft ist bei CT-Komplexen eingehend untersucht<sup>42)</sup>. Für die Interpretation der Daten gelten jedoch die folgenden Einschränkungen: Wenn auch die CT-Absorptionen meist getrennt von den kürzerwelligen Absorptionen der Komponenten beobachtet werden, so hat man doch in den  $\lambda_{\max}$ -Werten wegen der häufig sehr breiten und flachen Banden nur ungenaue Werte für den Vergleich der Übergangsenergien. Die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{CT}$  lassen sich wegen der Dissoziation der CT-Komplexe den Absorptionsspektren nicht direkt entnehmen, sondern sie werden als Produkt mit der Assoziationskonstante  $K_{CT}$  erhalten, die durch z. T. umstrittene Extrapolationsverfahren eliminiert werden muß<sup>43)</sup>. Vergleichende Diskussionen von  $\epsilon_{CT}$  werden weiter durch die Annahme erschwert, daß auch Kollisionskomplexe („contact charge-transfer“) zur Absorptionsintensität beitragen können<sup>44)</sup>. Trotz dieser Einschränkungen wurden die Absorptionsdaten von CT-Komplexen in ausgedehnten Untersuchungen zu den Ionisationspotentialen  $I_D$  der Donoren und den Elektronenaffinitäten  $E_A$  der Akzeptoren in Beziehung gesetzt. Die Frage der Abhängigkeit der CT-Absorptionen von der Donor-Akzeptor-Orientierung blieb bisher aus den eingangs erwähnten methodischen Gründen ungeklärt. Die intramolekularen CT-Systeme **1** und **2** sowie die in den nachstehenden Arbeiten<sup>15–17)</sup> beschriebenen analogen Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane geben erstmals die Möglichkeit, die Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption für Donor-Akzeptor-Systeme, die in verschiedenen genau definierten Anordnungen vorliegen, direkt zu bestimmen.

Die Absorptionsspektren von **1** und **2** (Abb.) zeigen drastische Unterschiede bei den CT-Banden: Beide Verbindungen haben zwischen 400 und 650 nm eine breite CT-Absorption (**1**:  $\lambda_{\max}$  515 nm; **2**:  $\lambda_{\max}$  495 nm), deren Absorptionsintensität beim pseudogeminalen Chinhydron **2** im gesamten Absorptionsbereich um etwa den Faktor 10

<sup>41)</sup> I. P. Gragerov und G. P. Miklukhin, Zh. Fiz. Khim. **24**, 582 (1950) [C. A. **44**, 8711 g (1950)]; A. A. Bothner-By, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4228 (1951).

<sup>42)</sup> Übersichten: G. Briegleb, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Kap. 5, Springer-Verlag, Berlin 1961; R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Kap. 3, Academic Press, London-New York 1969.

<sup>43)</sup> Vgl. R. Foster, Lit.<sup>42)</sup>, Kap. 6.

<sup>44)</sup> L. E. Orgel und R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4839 (1957); s. a. J. N. Murrell, ebenda **81**, 5037 (1959).

größer ist als die der pseudo-*ortho*-Verbindung **1** (1:  $\epsilon_{\max}$  170; 2:  $\epsilon_{\max}$  1600, in Methanol). Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese  $\epsilon$ -Werte echte Molekülkonstanten sind, die von den erwähnten Unsicherheiten der  $\epsilon$ -Bestimmung von CT-Komplexen frei sind (die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in weitem Konzentrationsbereich zeigt, daß zwischenmolekulare CT-Wechselwirkungen auszuschließen sind). Oberhalb des für die Phan-Hälften zu erwartenden Absorptionsbereichs findet sich ein weiterer Unterschied zwischen 350 und 400 nm: während das Absorptionsspektrum von **2** bei 355 nm ein ausgeprägtes Minimum hat, fehlt dieses bei **1** völlig; hier tritt vielmehr bei 375 nm eine deutliche Absorptionsschulter auf, die auf einen zweiten kürzerwelligen CT-Übergang bei **1** hindeutet. Die für beide Verbindungen nahezu gleichen Absorptionen zwischen 310 und 320 nm [1:  $\lambda_{\max}$  317 nm ( $\epsilon$  2910); 2:  $\lambda_{\max}$  318 nm ( $\epsilon$  3200)] sind – wie der Vergleich mit **4** und **5** zeigt – der mit zwei Hydroxy-Gruppen substituierten [2.2]Paracyclophan-Hälfte zuzuschreiben, die Absorptionen um 250 nm auf Grund des Vergleichs mit **14** und **15** den *p*-Benzochinon-Hälften der Chinhydrone, wobei allerdings die Verdoppelung der Absorptionsbande bei **2** unklar bleibt [1:  $\lambda_{\max}$  259 nm ( $\epsilon$  9050); 2:  $\lambda_{\max}$  245 ( $\epsilon$  9350), 276 nm ( $\epsilon$  5150)].

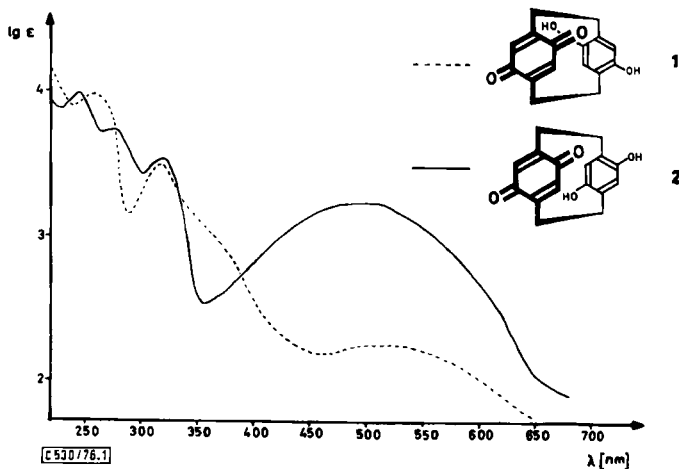


Abb.: Absorptionsspektren der beiden [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone **1** und **2** (in Methanol)

Da sich **1** und **2** bei gleicher Elektronenaffinität des Akzeptors und gleichem Ionisationspotential des Donors nur in der Donor-Akzeptor-Orientierung unterscheiden, beweisen die Absorptionsdaten von **1** und **2** klar die Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption. Über einfache HMO-Rechnungen zur Deutung dieser Befunde haben wir mit *Vogler* und *Ege* an anderer Stelle berichtet<sup>1)</sup>. Die dort für **1** und **2** als Funktion der transanularen Wechselwirkung berechneten Orbitaleenergien, Übergangsennergien und zugehörigen Übergangsmomente gestatten eine qualitative Deutung der CT-Absorptionen von **1** und **2** in folgender Weise: Für eine Überlappung, die etwa dem in **1** und **2** vorliegenden mittleren interplanaren Abstand entspricht, nähert sich bei **2** das zweithöchste besetzte Orbital der Energie des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) an; es gibt daher mit nicht sehr verschiedenen Übergangsennergien zwei CT-Übergänge in das niedrigste unbesetzte Orbital

(LUMO), die beide ein hohes Übergangsmoment haben und gemeinsam für die intensive langwellige CT-Bande in **2** verantwortlich sind. Demgegenüber ergeben sich bei **1** sehr unterschiedliche Orbitalenergien für die beiden höchsten besetzten Orbitale. Der HOMO-LUMO-Übergang erfordert eine geringere Übergangsenergie als in **2** und hat zudem ein sehr kleines Übergangsmoment, was die schwache langwellige CT-Absorption von **1** erklären würde; der Übergang vom zweithöchsten besetzten Orbital in das LUMO hat dagegen eine größere Übergangsenergie als die beiden längstwelligsten CT-Übergänge in **2** und besitzt ein ähnlich großes Übergangsmoment wie diese, so daß bei **1** eine starke kürzerwellige CT-Absorption, wie sie bei 375 nm als Schulter auftritt, verständlich wird.

Diese HMO-Rechnungen<sup>1)</sup> ergeben für den Grundzustand von **2** mit der pseudogeminalen Orientierung von Benzochinon und Hydrochinon eine größere CT-Stabilisierung als für das pseudo-ortho-System **1**. Eine direkte experimentelle Bestätigung dieser Voraussage durch Messung von Grundzustandseigenschaften von **1** und **2** (z. B. Redoxpotentialen) steht jedoch noch aus.

Durch Vergleich mit den CT-Absorptionen von **1** und **2** sollte sich eine Aussage über die bevorzugte Donor-Akzeptor-Orientierung im Chinhydron selbst ableiten lassen. Die für das Chinhydron – mit den oben erwähnten Unsicherheiten – abgeleiteten CT-Absorptionsdaten ( $\lambda_{\max}$  440 nm,  $\epsilon$  890)<sup>45)</sup> entsprechen zwar eher dem pseudogeminalen **2** als der pseudo-ortho-Verbindung **1**, doch ist die Übereinstimmung für eine zweifelsfreie Zuordnung nicht befriedigend. Eine zuverlässigere Beantwortung dieser Frage erwarten wir von den **1** und **2** entsprechenden Chinhydronen der [3.3]Paracyclophan-Reihe, da diese Verbindungen mit einer wesentlich geringeren Deformation der aromatischen und chinoiden Ringe und einem interplanaren Abstand von 3.15–3.30 Å den Verhältnissen im Chinhydron-Komplex besser entsprechen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt a. M., und der *BASF* Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**6** und **7**): Lösungen von 32.4 g (0.1 mol) 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 1000 ml Tetrahydrofuran und von 23.0 g (0.1 mol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 1000 ml Dimethylformamid wurden in einer Cyclisierungsapparatur nach Vögtle<sup>46)</sup> gleichzeitig innerhalb von 24 h in eine siedende Mischung aus 500 ml Tetrahydrofuran und 500 ml Dimethylformamid, der 50 g gepulvertes wasserfreies Kaliumcarbonat zugesetzt war, eingetropt. Nach weiteren 3 h Sieden filtrierte man die erkaltete Lösung, engte das Filtrat auf etwa die Hälfte i. Vak. ein und goß in 2 Liter Wasser. Der entstandene Niederschlag wurde nach Zusatz von verd. Salzsäure abgesaugt, nach dem Trocknen auf Kieselgel aufgezogen und aus Chloroform chromatographiert: 2.8 g **7**, 1.2 g eines 3:1-Gemisches aus **6** und **7** sowie 5.0 g **6** (insgesamt 23% Ausb.).

pseudo-ortho-5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**6**): Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 211–213°C.

$C_{20}H_{24}O_4S_2$  (392.5) Ber. C 61.20 H 6.16 S 16.34

Gef. C 60.94 H 6.04 S 16.13 Mol.-Masse 392 (MS)

<sup>45)</sup> H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 26, 304 (1953).

<sup>46)</sup> F. Vögtle, Chem. Ind. (London) 1972, 346.

*pseudogemin.-5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (7)*: Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 243–246°C.

$C_{20}H_{24}O_4S_2$  (392.5) Ber. C 61.20 H 6.16 S 16.34 Gef. C 60.95 H 6.17 S 16.26

*pseudo-ortho-5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetroxid (8)*: 1.87 g (5 mmol) **6** löste man in einer Mischung von 7.3 g Wasserstoffperoxid (30proz.), 100 ml Eisessig und 20 ml Chloroform und ließ 20 h bei Raumtemp. stehen. Das ausgefallene Disulfon wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet (1.67 g, 73%) und aus Chloroform umkristallisiert; Zers. >250°C.

$C_{20}H_{24}O_8S_2$  (456.5) Ber. C 52.62 H 5.30 S 14.05 Gef. C 52.41 H 5.27 S 14.11

*pseudogemin.-5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetroxid (9)*: Entsprechend zu **8** wurden aus 954 mg (2.43 mmol) **7** mit 4.0 g Wasserstoffperoxid (30proz.), 60 ml Eisessig und 10 ml Chloroform 792 mg (71%) **9** erhalten, das aus Chloroform/Aceton umkristallisiert wurde; Zers. >250°C.

$C_{20}H_{24}O_8S_2$  (456.5) Ber. C 52.62 H 5.30 S 14.05 Gef. C 52.90 H 5.31 S 14.05

*pseudo-ortho-4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (4)*

a) *Durch Gasphasen-Pyrolyse von 8/9*: 390 mg (0.695 mmol) **8/9**-Gemisch gab man in das Porzellanschiffchen einer Pyrolyse-Apparatur<sup>24)</sup> und heizte bei  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Torr die Verdampfungszone innerhalb 4.5 h von 230 bis 440°C auf. An dem Kühlfinger hinter der auf 440°C eingestellten Pyrolysezone schieden sich 322 mg eines aus **4**, unumgesetzten **8/9** und Polymeren bestehenden Produkts ab, aus dem **4** durch Extraktion mit Ether in reiner Form erhalten wurde: 141 mg (50%), nach Sublimation bei 80–90°C/ $10^{-3}$  Torr Schmp. 121–122°C.

$C_{20}H_{24}O_4$  (328.4) Ber. C 73.15 H 7.37

Gef. C 73.04 H 7.36 Mol.-Masse 328 (MS)

b) *Durch Photolyse von 8/9*: 768 mg (1.65 mmol) eines feingepulverten **8/9**-Gemisches wurden in 600 ml Benzol suspendiert und unter Stickstoff bei kräftigem Rühren mit einer 450 W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach 40 min dampfte man i. Vak. ein und extrahierte den Rückstand mit Ether. Unlöslich blieben 190 mg unumgesetztes **8/9**; der eingeengte ether. Extrakt wurde aus Benzol an Kieselgel chromatographiert: 260 mg (62%, bezogen auf umgesetztes **8/9**) **4**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt. – Unter den gleichen Bedingungen wurde ausgehend von den reinen Isomeren **8** und **9** ebenfalls **4** erhalten.

c) *Durch Photolyse von 6/7 in Triethylphosphit*: 704 mg (1.8 mmol) **7** wurden feingepulvert in 600 ml Triethylphosphit suspendiert und bei kräftigem Rühren unter Stickstoff 60 min mit einer 450 W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Lösung wurde i. Vak. eingeeengt, mit Ether versetzt, von unlöslichem Rückstand abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Chromatographie aus Benzol an Kieselgel ergab 400 mg (68%) **4**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

684 mg (1.75 mmol) **6** ergaben entsprechend 357 mg (63%) **4**.

*Enantiomerentrennung von 4*: Auf eine mit 110 g trockenem Kieselgel (0.02–0.5 mm) gefüllte Säule ( $\varnothing$  3.3 cm) gab man eine Lösung von 13 g (–)-TAPA<sup>28, 29)</sup>  $[[\alpha]_{365}^{28} = -95^\circ, \text{Dioxan}]$  in 300 ml warmem Chloroform. Chloroform wurde so lange aufgegeben, bis die gelbe TAPA-Zone über die ganze Säule verteilt war. Nachdem mit 1 Liter Petrolether gespült war, saugte man 12 h Luft durch die Säule, trocknete das Adsorbens nach Entfernung der obersten Schicht (2–3 cm) über  $P_4O_{10}$  bis zur Gewichtskonstanz und gab das so mit TAPA imprägnierte Kieselgel in eine Säule auf eine 3 cm hohe Schicht trockenen Kieselgels. Durch die Säule saugte man Cyclohexan, gab 172 mg **4**, gelöst in wenig Cyclohexan, auf und eluierte mit Methylenchlorid/Cyclohexan (1:3). Sobald die dunkle Zone an Säuleneende angelangt war, sammelte man das Eluat in 80-ml-Portionen. Die abgewogenen Rückstände gab man zur Drehwertsbestimmung in jeweils 1 ml Chloroform:  $[\alpha]_{365}^{28} = +5.9, +17.8, +11.2, +6.65, +1.1, -1.8, -6.1, -8.1, -8.25, -11.0, -18.0, -13.9^\circ$ .

*1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol*: 73.8 g (316 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol gab man in 10-g-Portionen unter Schütteln zu 7.0 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Tetrahydrofuran. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß verdünnte man mit 500 ml Ether, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser, trennte die organische Phase ab, trocknete und dampfte i. Vak. ein: 47.2 g (90%), Schmp. 105°C (Lit.<sup>47)</sup> 108°C).

*1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol*: Zu 13.6 g (82 mmol) 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol in 150 ml Chloroform tropfte man nach Zusatz von 0.2 g Iod innerhalb 2 h bei Raumtemp. eine Lösung von 26.4 g (170 mmol) Brom in 100 ml Chloroform ein und erhitze anschließend noch 20 min zum Sieden. Den gewaschenen und getrockneten Rückstand kristallisierte man aus 200 ml Ethanol um: 22.7 g (85%) farblose Nadeln vom Schmp. 125–126°C.

$C_{10}H_{12}Br_2O_2$  (324.0) Ber. C 37.07 H 3.73 Br 49.33  
Gef. C 37.16 H 3.66 Br 49.32 Mol.-Masse 324 (MS)

*1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)-3,6-dimethoxybenzol (11)*: Zu 50.0 g (154 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff gab man 500 mg Dibenzoylperoxid und 55.5 g (310 mmol) *N*-Bromsuccinimid und erhitze 4 h unter Rückfluß, wobei nach 30 und 90 min jeweils noch 100 mg Dibenzoylperoxid zugesetzt wurden. Die noch heiße Lösung filtrierte man ab und engte das Filtrat ein. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Cyclohexan 64.7 g (87%) **11** vom Schmp. 194–195°C.

$C_{10}H_{10}Br_4O_2$  (481.8) Ber. C 24.93 H 2.09 Br 66.34 Gef. C 25.15 H 2.21 Br 66.18

*5,8-Dibrom-6,9,14,17-tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (10)*: Entsprechend der 6/7-Synthese tropfte man gleichzeitig innerhalb 20 h Lösungen von 48.2 g (0.1 mol) **11** in 1250 ml Tetrahydrofuran und von 23.0 g (0.1 mol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 1250 ml Dimethylformamid in ein siedendes Gemisch aus 250 ml Tetrahydrofuran und 250 ml Dimethylformamid, dem 50 g wasserfreies Kaliumcarbonat zugesetzt waren. Nach weiteren 3 h Sieden saugte man noch heiß ab, dampfte i. Vak. ein und gab in 2 Liter Wasser. Nach Zusatz von verd. Salzsäure trennte man den gebildeten Niederschlag ab, vermengte ihn mit der doppelten Menge Kieselgel und extrahierte 5 h lang mit Chloroform am Heißextraktor. Chromatographie des Extrakts an Kieselgel aus Chloroform ergab **10** als Öl, das nach Zusatz von Cyclohexan kristallisierte und aus Aceton umkristallisiert wurde: 6.4 g **10** (11.6%), Schmp. 235–237°C.

$C_{20}H_{22}Br_2O_4S_2$  (550.3) Ber. C 43.65 H 4.03 Br 29.04 S 11.65  
Gef. C 43.57 H 3.96 Br 29.23 S 11.54  
Mol.-Masse 550 (MS)

*4,7-Dibrom-5,8,12,15-tetramethoxy[2.2]paracyclophane (12 und 13)*: 1.3 g (23.6 mmol) **10** bestrahlte man in 600 ml Triethylphosphit unter Stickstoff 16 h. Das durch Einengen i. Vak. erhaltene Öl ergab nach Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform in 35–40proz. Gesamtausbeute ein Gemisch von **12** und **13** im Verhältnis 1:1.8 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Die Isomerentrennung gelang durch Chromatographie an Kieselgel aus Benzol/Tetrachlorkohlenstoff (2:1).

**12** schmilzt nach Umkristallisation aus Ligroin (Sdp. 60–70°C) bei 137–139°C.

$C_{20}H_{22}Br_2O_4$  (486.2) Ber. C 49.41 H 4.56 Br 32.87  
Gef. C 49.25 H 4.58 Br 32.78 Mol.-Masse 486 (MS)

**13** hat nach Kristallisation aus Petroether (Sdp. 40–60°C) den Schmp. 157–159°C.

$C_{20}H_{22}Br_2O_4$  (486.2) Ber. C 49.41 H 4.56 Br 32.87  
Gef. C 49.67 H 4.44 Br 32.63 Mol.-Masse 486 (MS)

<sup>47)</sup> L. I. Smith und R. J. Opie, J. Org. Chem. 6, 427 (1941).



*pseudogemin.-4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (5)*: Zu 300 mg (0.615 mmol) isomerenfreiem **13** in 25 ml Diethylether wurden unter Stickstoff bei  $-70^{\circ}\text{C}$  2.7 ml einer 1.9 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan eingetropt. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, rührte noch 0.5 h, tropfte Wasser bis zur Klärung der organischen Phase zu und isolierte aus dieser in üblicher Weise 113 mg (56%) **5**, das aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert wurde: Schmp.  $229-230^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (328.4) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.97 H 7.40

Der entsprechend mit **12** ausgeführte Halogen-Metall-Austausch ergab nach Hydrolyse das pseudo-ortho-Isomere **4**, identisch mit dem aus **6/7** gewonnenen Produkt.

*pseudo-ortho-[2.2](2,5)-p-Benzochinonophan (14)*: Aus 3.3 g (23 mmol) Methyljodid und 560 mg (23 mmol) Magnesium-Spänen wurde unter Stickstoff in 50 ml Ether die Grignard-Verbindung hergestellt, die nach Verdünnen mit weiteren 70 ml Ether unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Glaswolle in einen 250-ml-Kolben filtriert wurde. Man löste darin 860 mg (2.62 mmol) **4**, dampfte den Ether i. Vak. vollständig ab und gab den Kolben unter Stickstoff bei Normaldruck für 15 min in ein auf  $170-175^{\circ}\text{C}$  vorgeheiztes Ölbad, wobei die Reaktion unter Gasentwicklung sofort eintrat (Vorsicht: gelegentlich kam es bei dieser Reaktion zu heftiger Verpuffung!). Nach dem Erkalten versetzte man mit 50 ml Ether, hydrolysierte durch tropfenweisen Zusatz von Wasser, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und extrahierte mit insgesamt 250 ml Ether. Nach Trocknen und Abdampfen des Ethers erhielt man 750 mg der Tetrahydroxy-Verbindung, die in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde. Nach Verdünnen mit 20 ml Wasser gab man 3.3 g (15.4 mmol) Natriumperiodat in 20 ml Wasser hinzu und ließ 40 min bei Raumtemp. stehen. Extraktion mit Chloroform ergab nach Trocknen und Einengen des Extraktes einen braunroten Rückstand, den man aus Chloroform an Kieselgel chromatographierte: 431 mg (61%) rohes **14**, das nach Umkristallisation aus Benzol/Ligroin (Sdp.  $60-70^{\circ}\text{C}$ ) in hellgelben Kristallen (Zers.  $>210^{\circ}\text{C}$ ) analysenrein erhalten wurde.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (268.3) Ber. C 71.64 H 4.51  
Gef. C 71.46 H 4.78 Mol.-Masse 268 (MS)

*pseudo-ortho-12,15-Dimethoxy-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan (16)*: Bei einem wie oben durchgeführten Versuch der Etherspaltung von **4** wurde nach der Natriumperiodat-Oxidation bei der Chromatographie als erste Fraktion eine weinrote Lösung erhalten. Einengen und Umkristallisation aus Cyclohexan ergaben rotviolette Nadeln vom Schmp.  $172-173^{\circ}\text{C}$ , die identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen<sup>15)</sup> **16** waren.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08  
Gef. C 72.44 H 6.29 Mol.-Masse 298 (MS)

*pseudogemin.-[2.2](2,5)-p-Benzochinonophan (15)*: In einer wie bei der **14**-Synthese aus 112 mg (4.9 mmol) Magnesium-Spänen und 600 mg (4.2 mmol) Methylmagnesiumjodid in Ether dargestellten Grignard-Lösung wurden nach Zusatz von 5 ml Benzol 100 mg (0.305 mmol) **5** gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. gab man den Kolben für 15 min in ein auf  $170^{\circ}\text{C}$  geheiztes Ölbad. Aufarbeitung wie bei **14** ergab ein braunes Pulver, das in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Lösung von 1.0 g (4.67 mmol) Natriumperiodat in 50 ml Wasser versetzt wurde. Die Reaktionslösung färbte sich dabei innerhalb von Sekunden von braun über violettschwarz (Chinhydron!) nach gelb, und es schieden sich innerhalb von Minuten gelbe Nadeln von **15** ab, die abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert wurden: 46 mg (59%) **15**, Zers.  $>200^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (268.3) Ber. C 71.64 H 4.51  
Gef. C 71.47 H 4.52 Mol.-Masse 268 (MS)

*pseudo-ortho-12,15-Dihydroxy-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan (1)*: In einer analytischen Hydrierapparatur wurde die Lösung von 82 mg (0.306 mmol) **14** in 20 ml Dioxan nach mehrfachem Spülen der Apparatur mit Wasserstoff zu der Suspension von 32 mg Palladium auf Aktivkohle in 35 ml Dioxan gegeben. Man führte die Hydrierung bis zur Aufnahme von 6.8 ml Wasserstoff durch, filtrierte vom Katalysator ab und dampfte ein. Nach Umkristallisation aus Benzol/Diethylether 57 mg (70%) **1** in blauschwarzen feinen Kristallen (Zers. > 300°C).

$C_{16}H_{14}O_4$  (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22

Gef. C 71.27 H 4.93  $M^+$  (hochaufgel.): ber. 270.0891, gef. 270.0895

*pseudogemin.-12,15-Dihydroxy-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan(2)*: 55 mg (0.205 mmol) **15** in 50 ml Dioxan wurden in einer Hydrierapparatur (s. oben) zu einer Suspension von 700 mg Palladium auf Aktivkohle in 30 ml Dioxan gegeben und bis zur Aufnahme von 4.6 ml Wasserstoff gerührt ( $\approx 5$  min). Übliche Aufarbeitung ergab nach Kristallisation aus Dioxan 41 mg (75%) **2** in schwarzen Kristallen (Zers. > 350°C).

$C_{16}H_{14}O_4$  (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22

Gef. C 71.39 H 5.32  $M^+$  (hochaufgel.): ber. 270.0891, gef. 270.0898

[530/76]