

Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, VII¹⁾**Weitere Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane des Chinhydron-Typs**

Heinz A. Staab*, Claus P. Herz und Hans-Eckard Henke

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

Eingegangen am 22. Dezember 1976

Als weitere Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane mit unterschiedlicher Donor-Akzeptor-Orientierung wurden die Diastereomeren-Paare 3/4 und 5/6 dargestellt: 3 entstand, als das durch Hydrierung von 7 erhaltene Tetrahydroxy[2.2]paracyclophan unvollständig methyliert und anschließend oxidiert wurde, sowie aus 8 bei der Hydrolyse des *Birch*-Reduktionsproduktes 9; 4 erhielt man entsprechend ausgehend von 10. 5 und 6 wurden durch Silylierung von 1 und 2 dargestellt. – Wie bei den [2.2]Paracyclophan-Chinhydronen 1/2¹⁾ zeigen die pseudo-ortho-Verbindungen 3 und 5 im Vergleich zu den pseudogeminalen Isomeren 4 bzw. 6 eine etwa zehnfach geringere Extinktion der langwelligen Charge-Transfer-Bande im Bereich 400–600 nm sowie eine zusätzliche Charge-Transfer-Absorption um 350 nm.

Orientation Effects on Charge-Transfer Interactions, VII¹⁾**Further Donor-Acceptor [2.2]Paracyclophanes of the Quinhydrone Type**

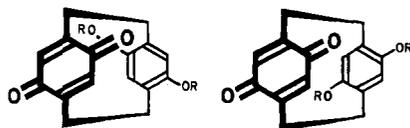
As further donor-acceptor [2.2]paracyclophanes with different donor-acceptor orientation, the diastereomeric pairs 3/4 and 5/6 were synthesized: 3 was formed when tetrahydroxy[2.2]paracyclophane (obtained by hydrogenation of 7) was methylated uncompletely and then oxidized; 3 was also prepared from 8 by hydrolysis of the *Birch* reduction product 9; 4 was obtained analogously starting from 10. 5 and 6 were synthesized by silylation of 1 and 2. – In agreement with the results reported for the [2.2]paracyclophane quinhydrones 1/2¹⁾, the pseudo-ortho compounds 3 and 5 show, in comparison with the pseudogeminal isomers 4 and 6, resp., for the long-wavelength charge-transfer absorption (400–600 nm) an intensity reduction by about a factor of ten and an additional charge-transfer absorption around 350 nm.

Aus dem Vergleich der beiden diastereomeren [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone 1 und 2 wurde eine beträchtliche Abhängigkeit der Charge-Transfer(CT)-Absorption von der Donor-Akzeptor-Orientierung abgeleitet^{1,2)}. Um zu klären, inwieweit spezifische Strukturffaktoren, vor allem unterschiedliche Voraussetzungen für intramolekulare Wasserstoffbrücken und damit einhergehende Unterschiede der konformativen Einstellung und des mesomeren Substituenteneffektes der Hydroxyl-Gruppen, für die beobachteten Absorptionsunterschiede verantwortlich sind, haben wir die von 1 und 2 abgeleiteten

¹⁾ VI. Mittel.: H. A. Staab und W. Rebařka, Chem. Ber. 110, 3333 (1977), vorstehend.

²⁾ W. Rebařka und H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 83 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974).

Dimethylether **3** und **4** sowie die Bis(trimethylsilyl)ether **5** und **6** dargestellt und die spektroskopischen Eigenschaften dieser chinhydron-artigen Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane untersucht. In den nachfolgenden Arbeiten^{3,4)} berichten wir über Untersuchungen zur Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung an [2.2]Paracyclophanen mit anderen Donor-Akzeptor-Kombinationen.



1: R = H

3: R = Me

5: R = Si(Me)₃

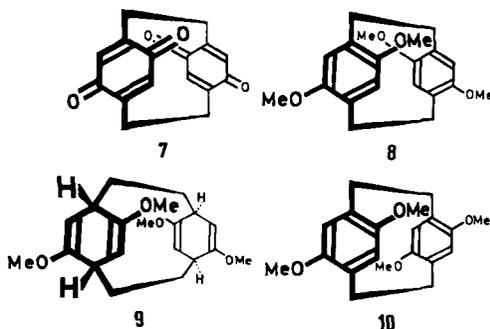
2: R = H

4: R = Me

6: R = Si(Me)₃

Synthese und Eigenschaften der diastereomeren 12,15-Dimethoxy-[2](2,5)-*p*-benzochinono[2]paracyclophane (**3** und **4**)⁵⁾

Zur Synthese von **3**, die durch direkte Methylierung von **1** nicht zu erreichen war, wurde das pseudo-*ortho*-[2.2](2,5)-*p*-Benzochinonophan (**7**)¹⁾ zum pseudo-*ortho*-4,7,12,15-Tetrahydroxy[2.2]paracyclophan katalytisch hydriert (Pd/Aktivkohle, Methanol, Aufarbeitung unter Stickstoff, quantitativ, Ausbeute). Umsetzung in zur Phenolat-Bildung ausreichender Menge 10proz. Natronlauge mit drei Äquivalenten Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (0°C, unter Stickstoff) und nachfolgende Oxidation mit Natriumperiodat ergab in 45proz. Gesamtausbeute neben **7** und **8** den Chinhydron-dimethylether **3**, identisch mit dem gelegentlich als Nebenprodukt bei der 1-Synthese aus **8** erhaltenen¹⁾ Produkt.



3 wurde ferner bei der in anderem Zusammenhang durchgeführten *Birch*-Reduktion von **8** erhalten: Mit Lithium in flüssigem Ammoniak/Ether/Ethanol (−75°C)⁶⁾ entstand ein Reduktionsprodukt (20–25% Ausb.), dessen Struktur **9** durch analytische Daten und spektroskopische Eigenschaften bewiesen wird [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–2.0 (mc,

³⁾ H. A. Staab und H. Haffner, Chem. Ber. **110**, 3358 (1977), nachstehend; s. a. Tetrahedron Lett. **1974**, 4397.

⁴⁾ H. A. Staab und V. Taglieber, Chem. Ber. **110**, 3366 (1977).

⁵⁾ Vorläufige Mitteil.: H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. **1974**, 4393.

⁶⁾ In Analogie zu J. Fishman, E. R. H. Jones, G. Lowe und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1960**, 3948.

8H, CH₂-Protonen), 2.6–3.1 (m, 4H, Methin-Protonen), 3.55 (s, 12H, CH₃O-Protonen), 4.61 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H, olefin. Protonen)]. Hydrolyse des vierfachen Enolethers **9** ergab neben dem aus zwei doppelt verbrückten 1,4-Cyclohexandion-Einheiten bestehenden regulären Hydrolyseprodukt⁷⁾ das Donor-Akzeptor-System **3**, das nach Chromatographie, Sublimation und Umkristallisation in rotviolettten Kristallen vom Schmp. 173 bis 174°C erhalten wurde; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.25\text{--}3.20$ (m, 8H, CH₂-Protonen), 3.70 (s, 6H, CH₃O-Protonen), 5.97 (s, 2H, Sechsring-Protonen), 6.18 (s, 2H, Sechsring-Protonen).

Durch *Birch*-Reduktion des pseudogeminalen Tetramethoxy[2.2]paracyclophans **10** und nachfolgende Hydrolyse erhielt man entsprechend das Diastereomere **4** (dunkelrote Nadeln, Zers. >250°C). Die im Vergleich zu **3** beobachteten Unterschiede im ¹H-NMR-Spektrum [$\delta = 2.15\text{--}3.90$ (m, 8H, CH₂-Protonen), 3.64 (s, 6H, CH₃O-Protonen), 5.82 (s, 2H, Sechsring-Protonen), 6.09 (s, 2H, Sechsring-Protonen), in CDCl₃] lassen sich in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur auf unterschiedliche transanulare Substituenteneffekte zurückführen⁸⁾. In ihren IR-Spektren [**3**: (C=O) 1658 cm⁻¹, **4**: 1654 cm⁻¹, Chloroform] und Massenspektren [$m/e = 298$ (M⁺, 100%), 283 (6), 267 (12), 239 (4), 164 (4)] stimmen **3** und **4** weitgehend überein.

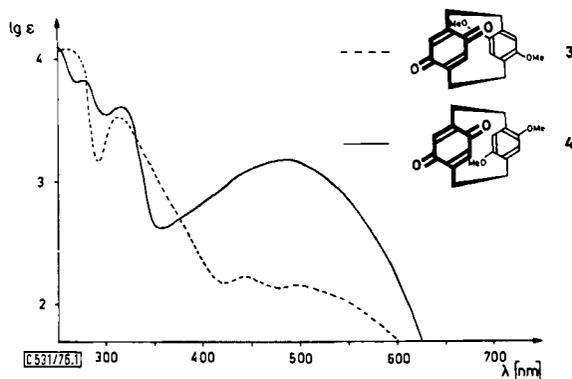


Abb.: Absorptionsspektren von **3** und **4** (in Chloroform)

Für die Elektronenspektren von **3** und **4** (Abb.) findet man wie bei den Chinhydronen **1** und **2**¹⁾, daß bei dem pseudogeminalen Diastereomeren **4** die CT-Absorption im gesamten Bereich zwischen 400 und 600 nm wesentlich intensiver ist als bei **3** [**3**: λ_{\max} 438 (ϵ 160), 498 nm (ϵ 142); **4**: λ_{\max} 483 nm (ϵ 1329), in Chloroform] und daß **4** um 350 nm ein ausgeprägtes Absorptionsminimum zeigt, während **3** an dieser Stelle eine weitere CT-Absorption hat⁹⁾. Im Absorptionsverlauf ähneln sich jeweils die pseudo-*ortho*-Verbindungen **1** und **3** sowie die pseudogeminalen Verbindungen **2** und **4** sehr weitgehend. Daraus läßt sich schließen, daß bei gleicher Orientierung die CT-Wechselwirkungen in den Chinhydronen und ihren Dimethylethern sehr ähnlich sind. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß Hydrochinon-dimethylether mit *p*-Benzochinon im Gegensatz zu Hydrochinon keinen

⁷⁾ H.-E. Henke und H. A. Staab, unveröffentlicht.

⁸⁾ S. hierzu Lit.¹⁾, und die dort angegebene Literatur.

⁹⁾ Zur theoretischen Deutung der CT-Absorption dieser [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone s. H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, *Tetrahedron* **31**, 2441 (1975).

dem Chinhydron entsprechenden kristallinen 1:1-Komplex bildet¹⁰⁾, was bestätigt, daß aus Existenz und Struktur kristalliner CT-Komplexe keine zuverlässigen Schlüsse auf das Ausmaß von CT-Wechselwirkungen gezogen werden können¹⁾.

Über Synthese und Konstitutionszuordnung der Ausgangsverbindungen **8** und **10** für die Darstellung von **3** und **4** wurde an anderer Stelle berichtet¹⁾. **8** und **10** wurden jetzt einfacher und mit besseren Ausbeuten auf folgendem Wege dargestellt¹¹⁾: 2,5-Dimethoxytoluol ergab mit *N*-Methylformanilid/Phosphoroxidchlorid 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd (85% Ausb.), der zu 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylalkohol reduziert wurde (Lithiumaluminiumhydrid, 94%). Umsetzung mit Phosphortribromid lieferte 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylbromid (91%), das mit Trimethylamin (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumbromid (97%) bildete. Daraus ließ sich nach Überführung in das Ammoniumhydroxid durch 1,6-*Hofmann*-Eliminierung (Toluol, Wasserabscheider, 12 h Rückfluß) über primär entstehendes 2,5-Dimethoxy-1,4-chinodimethan ein **8/10**-Gemisch erhalten, das durch Chromatographie (Kieselgel, Chloroform) in reines **8** (30%) und **10** (2.5%) aufgetrennt wurde.

Synthesen und Eigenschaften der 12,15-Bis(trimethylsiloxy)-[2](2,5)-*p*-benzochinon[2]paracyclophane (**5** und **6**)

Die Trimethylsilyl-Derivate **5** und **6** erhielt man aus **1** bzw. **2** in ausgezeichneten Ausbeuten durch Silylierung mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoacetamid (Tetrahydrofuran, 30 min, 20°C). **5** bildet orangefarbene Tafeln vom Schmp. 96–97°C, **6** ziegelrote Nadeln vom Schmp. 191–192°C. Der beträchtliche Schmelzpunktsunterschied zwischen den Diastereomeren ist mit der Zuordnung zur pseudo-*ortho*- bzw. pseudogeminalen Reihe ebenso in Übereinstimmung wie die Unterschiede in den ¹H-NMR-Spektren⁸⁾ [**5**: δ = 0.22 (s, 18H, Me₃Si-Protonen); 2.05–3.37 (m, 8H, CH₂-Protonen), 6.06 (s, 2H, Sechsring-Protonen), 6.20 (s, 2H, Sechsring-Protonen); **6**: δ = 0.27 (s, 18H, Me₃Si-Protonen), 2.04–2.63 (mc, 4H, CH₂-Protonen), 3.03–3.72 (mc, 4H, CH₂-Protonen), 5.82 (s, 2H, Sechsring-Protonen), 6.06 (s, 2H, Sechsring-Protonen), in CDCl₃]. Die massenspektrometrischen Fragmentierungen von **5** und **6** sind dagegen praktisch identisch [*m/e* = 414 (M⁺, 100%), 399 (12), 341 (5), 279 (12), 104 (10), 73 (55)].

Mit **5** und **6** liegt ein drittes Diastereomeren-Paar intramolekularer Chinhydronen vor, bei dem die Abhängigkeit der CT-Absorption von der Donor-Akzeptor-Orientierung untersucht werden konnte. Abgesehen von der kürzerwelligen Lage der langwelligen CT-Banden findet man zwischen **5** und **6** die gleichen Absorptionsunterschiede wie zwischen **1** und **2** oder **3** und **4**: Die CT-Absorption des pseudogeminalen **6**, die eine breite Bande von 350 bis 580 nm mit einem Maximum bei 444 nm bildet, hat wieder eine nahezu um den Faktor 10 höhere Extinktion (ε_{max} 1710) als die der pseudo-*ortho*-Verbindung **5** [λ_{max} 430 (ε 205), 500 nm (Sch, ε 116), in Chloroform]; wie bei **2** und **4** tritt auch bei **6** ein tiefes Absorptionsminimum um 350 nm auf, während **5** in diesem Bereich wie **1** und **3** eine als Schulter erkennbare zusätzliche Absorption hat. Die Spektren aller pseudo-*ortho*-Verbindungen (**1**, **3**, **5**) und aller pseudogeminalen Verbindungen (**2**, **4**, **6**) sind einander

¹⁰⁾ L. Michaelis und S. Granick, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1023 (1944).

¹¹⁾ Vgl. dazu A. Davatz und W. Jenny, Chimia **28**, 183 (1974), sowie Lit.⁵⁾, Fußnote 5.

jeweils ähnlicher als die Absorptionen der einzelnen Diastereomeren-Paare mit unterschiedlicher Donor-Akzeptor-Orientierung.

Beim pseudogeminalen [2.2]Paracyclophan-Chinhydron **2** findet im Gegensatz zur pseudo-*ortho*-Verbindung **1** ein schneller Austausch der Oxidationsstufen zwischen den Chinon- und Hydrochinon-Hälften des Moleküls statt, wie aus der reversiblen Koaleszenz der beiden 2H-Singulett der chinoiden und aromatischen Ringe hervorgeht¹¹. Da Reetz und Mitarbb.¹²⁾ über schnelle reversible Valenzisomerisierungen berichtet haben, bei denen Silyl-Gruppen von Sauerstoff zu Sauerstoff innerhalb konjugierter Bindungssysteme wandern, war interessant, ob bei **5** und **6** transannuläre Silyl-Wanderungen stattfinden würden, die hier zum Valenzausgleich transannuläre Elektronen-Übergänge erfordern würden¹³⁾. Falls ein solcher Prozeß, der formal dem beobachteten schnellen Austausch der Oxidationsstufen bei **2** entspräche, schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala stattfinden würde, müßte es entsprechend **2** zu einer Koaleszenz der beiden 2H-Singulett von **5** ($\delta = 6.06$ und 6.20) bzw. **6** ($\delta = 5.82$ und 6.06) kommen. Tatsächlich bleiben jedoch die ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** beim Erhitzen auf 170°C (in Decalin) unverändert.

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

Experimenteller Teil

2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd: Zu einer Mischung von 148.6 g (1.1 mol) *N*-Methylformanilid und 168.2 g (1.1 mol) Phosphoroxidchlorid ließ man nach 1 h Stehenlassen 110.0 g (0.72 mol) 2,5-Dimethoxytoluol unter Rühren so eintropfen, daß die Innentemperatur 20°C nicht überstieg. Anschließend hielt man 1 h bei 20°C und 2 h bei 70°C. Nach Eingießen in 1 kg Eis setzte man 5 N NaOH bis pH 3.5–4 zu, saugte das Rohprodukt ab und kristallisierte aus Ethanol um: 110.0 g (85%), Schmp. 86–87°C (Lit.¹⁴⁾ 85–86°C).

2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylalkohol: Zu einer Suspension von 2.0 g (53 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml Tetrahydrofuran gab man unter Rühren bei Eiskühlung portionsweise 20.0 g (110 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd und erhitze 1.5 h unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung ergab 18.9 g (93.5%) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylalkohol vom Schmp. 75–77°C; nach Umkristallisation aus Benzol (Sdp. 60–70°C) Schmp. 77–78°C (Lit.¹⁵⁾ 78°C).

2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylbromid: Zu 25.0 g (140 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylalkohol in 185 ml Benzol tropfte man bei +5°C 13.1 g (48 mmol) Phosphortribromid in 20 ml Benzol ein. Nach 1 h Rühren im Eisbad und 5 h bei 45°C wurde in üblicher Weise aufgearbeitet: nach Umkristallisation aus Hexan 30.8 g (91%) als farblose Nadeln mit Schmp. 57–58°C.

$C_{10}H_{13}BrO_2$ (245.1) Ber. C 49.00 H 5.35 Br 32.60 Gef. C 49.28 H 5.38 Br 32.78

(2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumbromid: In eine Lösung von 20.0 g (80 mmol) 2,5-Dimethoxy-4-methylbenzylbromid in 250 ml Ether leitete man bis zur Sättigung Trimethylamin ein. Absaugen und Trocknen des Niederschlags ergab 24.0 g (97%), Schmp. 220–223°C; nach Umkristallisation aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 224–225°C.

$C_{13}H_{22}BrNO_2$ (304.2) Ber. C 51.33 H 7.29 Br 26.27 N 4.61

Gef. C 51.41 H 7.36 Br 26.28 N 4.70

¹²⁾ M. T. Reetz, G. Neumeier und M. Kaschube, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1295.

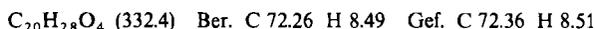
¹³⁾ Wir danken Herrn Dr. Reetz, Univ. Marburg, sehr herzlich für die Anregung zur Untersuchung dieser Frage.

¹⁴⁾ A. A. R. Sayigh, H. Ulrich und M. Green, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3482.

¹⁵⁾ L. D. Taylor und H. S. Kolesinski, *J. Polym. Sci.* **1**, 117 (1963).

4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophane (**8** und **10**): 100 g (0.33 mol) (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumbromid und 80 g (0.35 mol) Silber(I)-oxid wurden in 750 ml Wasser 20 h kräftig gerührt. Nach Filtration und Zugabe von 250 mg Phenothiazin wurde mit 2.5 Liter Toluol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Wasser- und Trimethylamin-Abscheidung erhitzte man weitere 10 h unter Rückfluß, filtrierte heiß von gebildeten Polymeren ab und dampfte i. Vak. ab. Den Rückstand chromatographierte man aus Chloroform an Kieselgel, wobei zuerst 16 g (30%) pseudo-ortho-Verbindung **8**, dann 1.3 g (2.5%) pseudogeminale Verbindung **10** erhalten wurden, beide identisch mit den nach Lit.¹⁾ dargestellten Substanzen.

pseudo-ortho-4,7,12,15-Tetramethoxy-3,6,11,14-tetrahydro[2.2]paracyclophan (**9**): Zu dem Gemisch aus 4.44 g (13.5 mmol) **8**, 6.9 g (15 mmol) Ethanol, 69 ml flüss. Ammoniak und 80 ml Ether gab man bei -75°C unter kräftigem Rühren 1.4 g (0.2 mol) Lithium-Draht. Nach 5 min unterbrach man die Reaktion durch Zugabe von Ethanol bis zur Farblosigkeit des Reaktionsgemisches und arbeitete in üblicher Weise auf: 1.1 g (25%) **9**, Schmp. $146-148^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol).



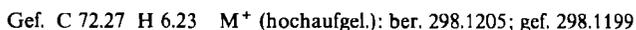
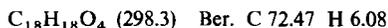
pseudo-ortho-12,15-Dimethoxy-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan (**3**)

a) Aus **9**: 500 mg (1.5 mmol) **9** wurden in 75 ml Ether mit 15 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen i. Vak. lieferte die Chromatographie des Rückstands aus Benzol an Kieselgel nach schneller laufendem **9** als dunkelrote Zone rohes **3**, das bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert wurde: 200 mg (45%), Schmp. $173-174^{\circ}\text{C}$ (aus Cyclohexan), identisch mit dem in Lit.¹⁾ beschriebenen Produkt.

b) Aus **7**: 536 mg (2 mmol) **7** in 100 ml Methanol wurden in Gegenwart von 500 mg 10% Palladium/Aktivkohle bei Raumtemp. und Normaldruck bis zur Aufnahme von 2 Äquiv. Wasserstoff hydriert (45 min). Aufarbeitung unter Stickstoff ergab in quantitat. Ausbeute das 4,7,12,15-Tetrahydroxy[2.2]paracyclophan (Zers. $>260^{\circ}\text{C}$), das sich bei Sauerstoffzutritt rasch unter Dunkel-färbung zersetzte und daher gleich weiterverarbeitet wurde. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_2]$ Aceton): $\delta = 2.35-3.25$ (m, 8H, CH_2 -Protonen), $3.5-5.5$ (br. Signal, 4H, Hydroxyl-Protonen), 6.21 (s, 4H, arom. Protonen).

Man löste diese Substanz in einer unter Argon von Sauerstoff befreiten Lösung von 320 mg (8 mmol) Natriumhydroxid in 30 ml Wasser, setzte 890 mg (6 mmol) Trimethylxonium-tetrafluorborat hinzu, rührte 1 h bei 0°C , 1 weitere h bei Raumtemp. und arbeitete nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure durch Chloroform-Extraktion auf. Den aus dem Extrakt erhaltenen Rückstand löste man in 50 ml Tetrahydrofuran und versetzte mit der Lösung von 2.1 g (10 mmol) Natriumperiodat in 100 ml Wasser. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. extrahierte man mit Chloroform und isolierte chromatographisch (Kieselgel, Chloroform) in der Reihenfolge abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit 32 mg (5%) **8**, 240 mg (40%) **3** und 52 mg (10%) **7**.

pseudogemin.-12,15-Dimethoxy-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan (**4**): 300 mg (0.9 mmol) **10** wurden mit 150 mg (21 mmol) Lithium in 10 ml flüss. Ammoniak, 15 ml Tetrahydrofuran und 500 mg Ethanol entsprechend der Darstellung von **9** aus **8** reduziert. Das rohe Reduktionsprodukt hydrolysierte man wie bei der 3-Synthese. Chromatographie, Sublimation und Kristallisation aus Cyclohexan lieferten 25 mg (9%) **4**: dunkelrote Nadeln, Zers. $>250^{\circ}\text{C}$.



pseudo-ortho-12,15-Bis(trimethylsiloxy)-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan (5): 270 mg (1 mmol) **1** in 25 ml Tetrahydrofuran versetzte man bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß mit 500 mg (2.5 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid¹⁶⁾. Nach 30 min dampfte man i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel aus Chloroform: 380 mg (92%) **5**, nach zweimaliger Sublimation (90°C, 10⁻⁴ Torr) und Kristallisation aus *n*-Pentan orangefarbene Tafeln mit Schmp. 96–97°C.

C₂₂H₃₀O₄Si₂ (414.6) Ber. C 63.73 H 7.29 Gef. C 63.96 H 7.32

pseudogemin.-12,15-Bis(trimethylsiloxy)-[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan (6): Analog wurden 540 mg (2 mmol) **2** mit 1.0 g (5 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid zu 710 mg (86%) **6** umgesetzt. Nach Sublimation (120°C, 10⁻⁴ Torr) und Kristallisation aus Ligroin (Sdp. 60–70°C) ziegelrote Nadeln, Schmp. 191–192°C.

C₂₂H₃₀O₄Si₂ (414.6) Ber. C 63.73 H 7.29 Gef. C 64.00 H 7.40

¹⁶⁾ M. Donike, J. Chromatogr. **42**, 103 (1969).