

Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, VIII¹⁾**Diastereomere 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophane**

Heinz A. Staab* und Heinz Haffner

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

Eingegangen am 22. Dezember 1976

Die beiden diastereomeren 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophane **3** und **4** wurden über die entsprechenden 2,11-Dithia[3.3]paracyclophane **9/10** und die davon abgeleiteten Disulfone **11/12** synthetisiert. Die Diastereomeren **3** und **4** ließen sich chromatographisch trennen und auf Grund der ¹H-NMR-Daten zuordnen. – Obwohl die Donor-Akzeptor-Komponenten 1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol und 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol keine spektroskopisch nachweisbare Charge-Transfer(CT)-Komplexbildung zeigen, haben die entsprechenden Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane **3** und **4** starke CT-Absorptionen im Bereich zwischen 450 und 600 nm. Zwischen **3** und **4** bestehen beträchtliche Extinktionsunterschiede der CT-Banden, die auf die unterschiedliche Orientierung des Donor-Akzeptor-Systems zurückgeführt werden.

Orientation Effects on Charge-Transfer Interactions, VIII¹⁾**Diastereomeric 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophanes**

The two diastereomeric 4,7-dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophanes **3** and **4** were synthesized via the corresponding 2,11-dithia[3.3]paracyclophanes **9/10** and the disulfones **11/12** derived therefrom. **3** and **4** were separated by chromatography and assigned on the basis of ¹H NMR. – Although the donor-acceptor components 1,4-dimethyl-2,5-dinitrobenzene and 1,4-dimethoxy-2,5-dimethylbenzene do not show any charge-transfer(CT) complexation, the corresponding donor-acceptor [2.2]paracyclophanes **3** and **4** exhibit strong CT absorptions between 450 and 600 nm. There exist considerable differences in the intensity of the CT bands between **3** and **4**, which are ascribed to the different orientations of the donor-acceptor system.

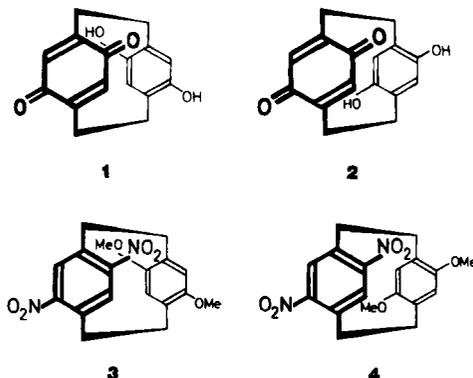
Zur Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit von Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen haben wir gleiche Donor-Akzeptor-Paare intramolekular in verschiedenen räumlichen Anordnungen fixiert. Beispiele hierfür sind die diastereomeren Chinhydrone **1** und **2** der [2.2]Paracyclophan-Reihe. Die an diesen und verwandten Chinhydrone beobachtete Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung¹⁻³⁾ gab Veranlassung zur Synthese und Untersuchung ähnlicher [2.2]Paracyclophan-Systeme mit anderen Donor-Akzeptor-Kombinationen. Wir berichten hier über 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro-

¹⁾ VII. Mitteil.: H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, Chem. Ber. 110, 3351 (1977), vorstehend.

²⁾ H. A. Staab und W. Rebařka, Chem. Ber. 110, 3333 (1977); s. a. 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).

³⁾ S. a. H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, Tetrahedron 31, 2441 (1975).

[2.2]paracyclophan, bei dem ebenfalls zwei Diastereomere möglich sind: die 1 entsprechende „pseudo-ortho“-Verbindung 3 und die 2 entsprechende „pseudogeminale“ Verbindung 4.



Synthese der beiden diastereomeren 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro-[2.2]paracyclophane (3 und 4)^{4,5)}

Für die Synthese von 3 und 4 kam die gezielte schrittweise Substitution von [2.2]-Paracyclophan nach den für die elektrophile Substitution von [2.2]Paracyclophanen abgeleiteten Regeln⁶⁾ nicht in Frage. Die Synthese mußte vielmehr von Vorstufen ausgehen, die bereits die gewünschten Substituenten in den richtigen Positionen enthielten. Am aussichtsreichsten erschien der Weg über die entsprechend substituierten Dithia[3.3]-paracyclophane, für deren Ringverengung zu den [2.2]Paracyclophanen unter Eliminierung des Schwefels mehrere Methoden zur Verfügung stehen²⁾. Von den beiden für die Cyclisierung zu den Dithia[3.3]paracyclophanen erforderlichen Komponenten war 1,4-Bis-(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (5) bekannt²⁾, während die Ausarbeitung einer für die anschließenden Syntheseschritte ausreichenden Darstellung des 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dinitrobenzols (6) Schwierigkeiten machte: Da die direkte Brommethylierung von 1,4-Dinitrobenzol wegen des deaktivierenden Effektes der beiden Nitro-Gruppen nicht möglich ist⁷⁾, mußte von 1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol (7) ausgegangen werden. Die Nitrierung von *p*-Xylol führt jedoch fast ausschließlich zum Eintritt der beiden Nitro-Gruppen in die 2,6- und 2,3-Positionen⁸⁾, so daß der Umweg über das bekannte 1-Amino-2,5-dimethyl-4-nitrobenzol (8)⁹⁾ gewählt werden mußte. 8 konnte sowohl über das Diazoniumsalz mit Natriumnitrit¹⁰⁾ als auch durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig/Schwefelsäure¹¹⁾ in guten Ausbeuten zu 7 umgesetzt werden. Bei dem Versuch der Seitenketten-Bromierung von 7 zu 6 ließ sich mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff auch nach 30 h Kochen bei häufiger Peroxid-Zugabe kaum ein Umsatz

⁴⁾ Teil der Dissertation *H. Haffner*, Univ. Heidelberg 1975.

⁵⁾ Vorläufige Mittel.: *H. A. Staab* und *H. Haffner*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4397.

⁶⁾ S. hierzu *H. J. Reich* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3505, 3527 (1969).

⁷⁾ Vgl. *R. C. Fuson* und *C. H. McKeever*, *Organic Reactions*, Vol. 1, S. 63, J. Wiley, New York 1942.

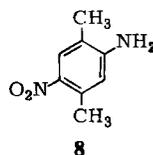
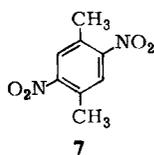
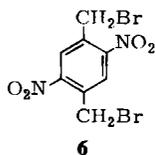
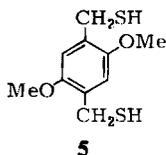
⁸⁾ *E. Lellmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **228**, 250 (1885); *H. Hasselquist*, *A^o Kemi* **13**, 421 (1959).

⁹⁾ *R. Adams* und *A. S. Nagarkatti*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4601 (1950).

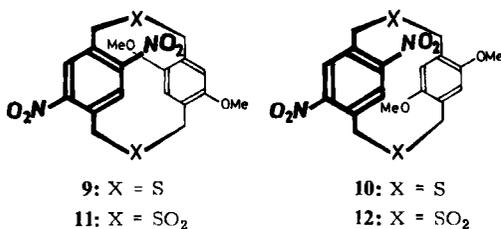
¹⁰⁾ S. hierzu *E. R. Ward*, *C. D. Johnson* und *J. G. Hawkins*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 894.

¹¹⁾ S. hierzu *R. R. Holmes* und *R. P. Bayer*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3454 (1960).

erzielen. Auch die Reaktion mit Brom (in 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 125–130°C, 300 W-Wolframlampe) ergab nach 90 h **6** nur im Verhältnis 1:3:1 neben 1-Brommethyl-4-methyl-2,5-dinitrobenzol und der Ausgangsverbindung **7**; zusätzlich wurde in geringer Menge 1,4-Bis(dibrommethyl)-2,5-dinitrobenzol isoliert. Die als Alternative versuchte Überführung von **7** in **6** über die Oxidation zu 2,5-Dinitroterephthalsäure, Reduktion des 2,5-Dinitroterephthalsäure-dimethylesters zu 1,4-Bis(hydroxymethyl)-2,5-dinitrobenzol und dessen Umsetzung mit Phosphortribromid zu **6** hatte jedoch hinsichtlich der Gesamtausbeute gegenüber der Photobromierung von **7** keine Vorteile.



Das Dikalium-Salz von **5** wurde mit **6** unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (Einzelheiten s. Versuchsteil) in *tert*-Butylalkohol/Ethanol (10:1) cyclisiert. 5,8-Dimethoxy-14,17-dinitro-2,11-dithia[3.3]paracyclophan entstand in 50–55proz. Ausbeute als Gemisch der beiden möglichen Diastereomeren **9** und **10** (nach ¹H-NMR-Spektrum im Verhältnis 1.2:1). Das in geringerer Menge gebildete Stereoisomere ließ sich auf Grund seiner schlechteren Löslichkeit durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform rein erhalten (rote Nadeln, Schmp. 268°C, und Zers.). Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) dieses Diastereomeren findet man folgende Absorptionen: δ = 7.82 (s, 2H, arom. H am nitro-substit. Ring), 6.58 (s, 2H, arom. H am methoxy-substit. Ring), 4.65–3.15 (m, 8H, CH₂-Gruppen) und 3.88 (s, 6H, Methoxyl-H). Für das zweite Stereoisomere ergeben sich aus den Spektren der angereicherten Gemische durch Vergleich mit dem für das reine Isomere erhaltenen Spektrum die folgenden ¹H-NMR-Absorptionen: δ = 8.10 (s, 2H, arom. H am nitro-substit. Ring), 6.46 (s, 2H, arom. H am methoxy-substit. Ring), 4.80–3.15 (m, 8H, CH₂-Gruppen) und 3.70 (s, 6H, Methoxyl-H). Der Vergleich der Singulets im Aromaten-Bereich läßt für die Protonen des nitro-substituierten Rings bei dem isolierten Diastereomeren eine deutlich geringere Abschirmung erkennen. Dies legt für dieses Isomere in Übereinstimmung mit der geringeren Löslichkeit (s. unten) die pseudogeminale Struktur **10** nahe; eine gesicherte Zuordnung ist jedoch auf Grund dieses transanularen Substituenteneffektes auf die chemische Verschiebung bei den [3.3]-Paracyclophanen nicht möglich¹²⁾.



¹²⁾ Vgl. M. Sheehan und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3544 (1969).

Bei dem Versuch der photochemischen Schwefel-Eliminierung durch Bestrahlen von **9/10** in Triethylphosphit^{2,13)} wurden zwar die Dithia[3.3]paracyclophane vollständig zersetzt, ohne daß aber die [2.2]Paracyclophane **3/4** erhalten wurden. Das Gemisch der beiden diastereomeren Dithia[3.3]paracyclophane **9/10** wurde daher mit Wasserstoffperoxid zu den Disulfonen **11/12** oxidiert, die der Gasphasen-Pyrolyse nach *Haenel* und *Staab*¹⁴⁾ unterworfen wurden. Das Gemisch der diastereomeren Disulfone **11/12** wurde bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr in einem Pyrolyserohr ohne Verwendung eines Trägergases bei 330–370°C verdampft und in einer auf 440°C geheizten Zone pyrolysiert (Apparatur s. Lit.¹⁴⁾). Aus dem Pyrolyseprodukt ließen sich durch Chromatographie an Kieselgel aus Benzol/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) und Umkristallisieren aus Ether zwei Substanzen in Form dunkelroter Kristalle vom Schmp. 199.5°C und 224°C isolieren, die beide auf Grund ihrer Elementarzusammensetzung den diastereomeren 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophanen **3** und **4** entsprachen. Die niedriger schmelzende Verbindung wurde in 10–18.5% Ausbeute, die höher schmelzende Substanz nur in 3–5.5% Ausbeute isoliert. Ein nahezu gleiches Produktverhältnis wurde auch erhalten, als an Stelle des Gemisches **11/12** das rein dargestellte Disulfon, vermutlich die pseudogeminale Verbindung **12**, allein pyrolysiert wurde. Neben diesen beiden Pyrolyseprodukten konnte kein 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan²⁾ nachgewiesen werden, was dem früher diskutierten¹⁴⁾ Mechanismus für die Pyrolyse (intramolekulare zweistufige Radikalreaktion) entspricht.

Während die Massenspektren der beiden Verbindungen praktisch deckungsgleich und die IR-Spektren sehr ähnlich sind, lassen sich aus einem Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (60 MHz, CDCl₃) Anhaltspunkte für die Zuordnung der beiden Reaktionsprodukte zu den Diastereomeren **3** und **4** erhalten. Die Verbindung vom Schmp. 199.5°C zeigt folgende Absorptionen: $\delta = 7.69$ (s, 2H, arom. H im nitro-substit. Ring), 5.89 (s, 2H, arom. H im methoxy-substit. Ring), 4.3–2.4 (m, 8H, CH₂-Gruppen) und 3.70 (s, 6H, Methoxyl-Gruppen); die entsprechenden Absorptionen der Verbindung vom Schmp. 224°C liegen bei $\delta = 7.49, 5.90, 4.3–2.6$ und 3.58. Die stärkere Entschirmung der Protonen im nitro-substituierten aromatischen Ring legt für das tieferschmelzende Diastereomere nach *Reich* und *Cram*¹⁵⁾ eine pseudogeminale Anordnung dieser Protonen zu den Methoxy-Gruppen des Nachbarrings nahe. Das bedeutet, daß dieses Diastereomere die pseudo-*ortho*-Verbindung **3** ist. Diese Zuordnung wird auch durch das Ausbeute-Verhältnis bei der Sulfonylpyrolyse gestützt, die nach unseren früheren Ergebnissen^{2,14)} stets weit überwiegend das sterisch günstigere [2.2]Phan mit pseudo-*ortho*-Stellung der Substituenten („auf Lücke“) ergibt, und sie entspricht der Erfahrung, daß bei analogen Diastereomeren-Paaren der [2.2]Paracyclophan-Reihe jeweils die pseudogeminale Verbindung den höheren Schmelzpunkt, die geringere Löslichkeit und den kleineren *R_f*-Wert hat²⁾. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde kürzlich für das Diastereomere mit Schmp. 199.5°C die auf Grund der erwähnten Argumente angenommene pseudo-*ortho*-Struktur **3** bestätigt¹⁶⁾.

¹³⁾ *J. Bruhin* und *W. Jenny*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215.

¹⁴⁾ *H. A. Staab* und *M. Haenel*, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973); s. a. *M. Haenel* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585.

¹⁵⁾ *H. J. Reich* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3534 (1969).

¹⁶⁾ *H. Irngartinger*, unveröffentlicht.

Charge-Transfer-Wechselwirkung in 3 und 4

Das intramolekulare Charge-Transfer(CT)-System von 3 und 4 enthält als Akzeptor-Komponente ein 1,4-Dialkyl-2,5-dinitrobenzol und als Donor-Komponente ein 1,4-Dialkyl-2,5-dimethoxybenzol. Zwischenmolekulare CT-Wechselwirkungen sind zwischen dieser Komponenten – vor allem auf Grund der geringen Elektronenaffinität des Akzeptors – nicht nachweisbar: Lösungen, die 1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol und 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol enthalten, zeigen auch bei höheren Konzentrationen und einer Variation der Mischungsverhältnisse bis 1:10 Elektronenspektren, die keine CT-Absorptionen erkennen, sondern sich durch Summation der Absorptionen der isolierten Komponenten wiedergeben lassen [λ 290 (ϵ 3720) sowie 258 (8930), 316 nm (3115), in Chloroform]¹⁷⁾. Auch bei den Dithia[3.3]phanen 9 und 10 treten keine zusätzlichen CT-Absorptionen auf; allerdings sind hier die UV-Absorptionen infolge der bekannten transannularen Wechselwirkung des [3.3]Paracyclophan-Systems¹⁸⁾ deutlich langwellig verschoben [λ 260 (sh, ϵ 10360), 308 (4880), 350 nm (sh, 2616), in Chloroform]. Im Gegensatz dazu geben 3 und 4 in Chloroform rubinrote Lösungen mit breiten CT-Banden, deren Maxima bei 475 (3) und 468 nm (4) liegen und die sich bis oberhalb 600 nm erstrecken. Bei einem relativ schwachen Donor-Akzeptor-Paar, das zwischenmolekular keine Komplexbildung erkennen läßt, wird also hier eine CT-Wechselwirkung offenbar durch den mit der Verknüpfung im [2.2]Paracyclophan-System verbundenen kürzeren Abstand zwischen Donor und Akzeptor erzwungen.

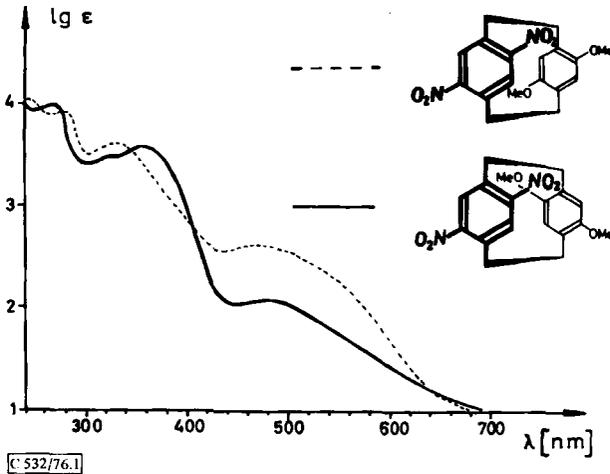


Abb.: Elektronenspektren von 3 und 4 (in Chloroform)

Der Vergleich der CT-Absorptionen von 3 und 4 (Abb.) zeigt, daß 4 im gesamten Bandenbereich um ein Mehrfaches höhere molare Extinktionskoeffizienten hat. Da es sich um intramolekulare CT-Absorptionen handelt – die Gültigkeit des Lambert-Beerschen

¹⁷⁾ Da bei diesen Komponenten eine sterische Behinderung der CT-Wechselwirkung durch die Methyl-Gruppen vorliegen könnte, wurden auch Mischungen von 1,4-Dinitrobenzol und 1,4-Dimethoxybenzol untersucht, wobei jedoch ein entsprechendes Ergebnis erhalten wurde.

¹⁸⁾ D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 76, 6132 (1954).

Gesetzes wurde im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-4} M überprüft —, kann dieses Ergebnis nicht durch verschiedene Assoziationsgrade oder Kontakt-Charge-Transfer-Absorptionen verfälscht sein, die sonst bei CT-Komplexen die Interpretation der Absorptionsintensitäten erschweren. 3 und 4, die aus gleichen Donor- und Akzeptor-Komponenten bestehen und sich nur in deren unterschiedlicher Orientierung unterscheiden, bestätigen also die Befunde über die Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorptionen, die wir schon bei den intramolekularen Chinhydronen und ihren Methyl- und (Trimethylsilyl)ethern gebunden hatten^{1,2)}. Die hier und in der nachfolgenden Arbeit¹⁹⁾ an [2,2]-Paracyclophanen mit anderen Donor-Akzeptor-Kombinationen mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die Orientierungsabhängigkeit von CT-Wechselwirkungen ein sehr allgemein nachweisbares Phänomen ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol (7)

a) *Über die Diazotierung von 8*: 10 g (60 mmol) 1-Amino-2,5-dimethyl-4-nitrobenzol (8)⁹⁾ in 18 ml konz. Schwefelsäure wurden unter schnellem Rühren in 60 g Eis eingetropfelt und anschließend mit einer kalt gesättigten Lösung von 10–20 g (145–290 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Eiswasser portionsweise versetzt. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde dann zu einer auf 60–65°C gehaltenen Lösung von 500 g Natriumnitrit und 200 g Natriumhydrogencarbonat in 4 Liter Wasser durch Einspritzen unter die Oberfläche der intensiv gerührten Lösung gegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung rührte man noch 10 min und wiederholte dann die Zugabe einer entsprechend aus 10 g 8 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung. Nach Zusatz von 250 g Natriumhydrogencarbonat wurden weitere drei aus je 10 g 8 hergestellte Lösungen des Diazoniumsalzes in analoger Weise hinzugefügt. Das durch Absaugen, Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser erhaltene Rohprodukt kristallisierte man aus Ethanol um: 55 g 7 (93%) als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 151°C (Lit. 147–148°C⁸⁾, 142°C²⁰⁾.

$C_8H_8N_2O_4$ (196.2) Ber. C 48.98 H 4.11 N 14.28 Gef. C 48.94 H 4.33 N 14.33

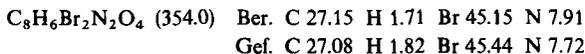
b) *Durch Oxidation von 8*: 83 g (0.5 mol) 8 in 2 Liter Eisessig wurden nacheinander mit 600 ml (5.4 mol) 30 proz. Wasserstoffperoxid und 40 ml konz. Schwefelsäure versetzt, unter Rühren langsam innerhalb 30 min auf 70–80°C erwärmt und 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten. Durch Eingießen in 6 Liter Wasser und übliche Aufarbeitung wurde ein Rohprodukt vom Schmp. 146°C erhalten (75.5 g, 77%), das nach Umkristallisieren aus Ethanol den Schmp. 151°C hatte und mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch war.

Bromierung von 7: Zu einer Lösung von 80 g (0.41 mol) 7 in 1 Liter 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurden bei 125–130°C unter Bestrahlung mit einer 300 W-Wolframlampe innerhalb von 90 h 180 g (1.12 mol) Brom in 300 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan zugetropft. Nach 100 h filtrierte man ab, dampfte i. Vak. ein, trug das erhaltene Öl (120–140 g) auf eine Säule aus 1.5 kg Kieselgel auf und eluierte mit 4 Liter Benzol. Der nach Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand (80–100 g) enthielt nach NMR-Analyse 7, 1-Brommethyl-4-methyl-2,5-dinitrobenzol und 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dinitrobenzol (6) im Verhältnis 1:3:1. Aus dem Gemisch wurde durch fraktionierte Kristalli-

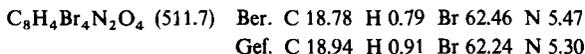
¹⁹⁾ H. A. Staab und V. Taglieber, Chem. Ber. 110, 3366 (1977), nachstehend.

²⁰⁾ J. J. Blanksma, Chemisch Weekblad 7, 727 (1910) [Chem. Zentralbl. 1910/II, 1459].

sation aus Ethanol zuerst die Hauptmenge **7**, anschließend **6** abgetrennt. Dieses reinigte man durch mehrmaliges Kristallisieren aus Chloroform: 5.5 g (4%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 129.5–130°C.

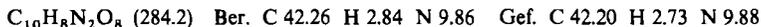


Aus den ethanol. Mutterlaugen wurden ferner bis zu 4.5 g ($\approx 2\%$) 1,4-Bis(dibrommethyl)-2,5-dinitrobenzol, Schmp. 191°C (u. Zers.), isoliert.



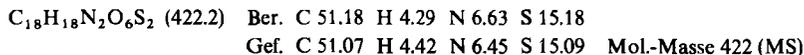
2,5-Dinitroterephthalsäure: Zu einer auf -5°C gekühlten Lösung von 50 g (0.5 mol) Chromtrioxid in 80 ml konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) gab man unter Rühren portionsweise eine Lösung von 20 g (0.1 mol) **7** in 200 ml konz. Schwefelsäure, so daß die Temperatur der Reaktionslösung 25°C nicht überstieg. Anschließend rührte man 1 h bei Eiskühlung weiter und goß auf 1 kg Eis. Die ausgefallene Säure wurde wie üblich aufgearbeitet und aus Wasser umkristallisiert: 13.7 g (52%), Schmp. 280°C (Lit. ²¹) 280°C .

2,5-Dinitroterephthalsäure-dimethylester: Aus 21 g (83 mmol) 2,5-Dinitroterephthalsäure in 600 ml Methanol wurden in üblicher Weise (Einleiten von Chlorwasserstoff, Erhitzen unter Rückfluß, 15 h) 17.4 g (75%) des Esters (Schmp. $173-174^\circ\text{C}$) erhalten; aus Chloroform Schmp. 177°C (Lit. ²²) $169-171^\circ\text{C}$).



1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dinitrobenzol (**6**): Zu 3.5 g (12 mmol) 2,5-Dinitroterephthalsäure-dimethylester in 125 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gab man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 0.5 g (15 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml Tetrahydrofuran. Übliche Aufarbeitung ergab die Bis(hydroxymethyl)-Verbindung, die ohne weitere Reinigung mit überschüss. Phosphortribromid in Benzol (90 min, Rückfluß) umgesetzt wurde. Nach Hydrolyse, Abtrennen der Benzolphase, Extraktion der wäßrigen Lösung mit Ether, Trocknen und Eindampfen der Benzol-Ether-Lösungen erhielt man durch Chromatographie an Kieselgel aus Benzol/Cyclohexan (3:2) 320 mg ($\approx 4\%$) **6**, identisch mit dem durch Bromierung von **7** erhaltenen Produkt.

5,8-Dimethoxy-14,17-dinitro-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**9/10**): 5.75 g (25 mmol) **5**²¹ wurden unter sorgfältigem Luftausschluß mit 2.8 g (50 mmol) Kaliumhydroxid in 500 ml 80proz. Ethanol in der Wärme gelöst und in einen Präzisionsdosiertrichter übergeführt. Diese Lösung wurde gleichzeitig mit der in einem zweiten Dosiertrichter enthaltenen Lösung von 8.86 g (25 mmol) **6** in 500 ml Benzol zu einem stark siedenden Gemisch aus 1 Liter *tert*-Butylalkohol und 100 ml Ethanol während 20 h zugetropf²³. Die Apparatur war zuvor mit Stickstoff gespült worden und stand bis zum Reaktionsende unter Stickstoffüberdruck. Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser extrahiert und nach Abdampfen des Chloroforms aus Benzol an Kieselgel chromatographiert: 5.3–5.9 g (50–55%) **9/10**, die die Komponenten nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums im Verhältnis 1.2:1 enthielten. Aus diesem Gemisch konnte das schwerlösliche **10** durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform rein erhalten werden: Schmp. 268°C (u. Zers.).



²¹) C. Haussermann und E. Martz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2982 (1893); die dort beschriebene Darstellung durch Oxidation von **7** mit Salpetersäure ließ sich nicht reproduzieren.

²²) P. Ruggli und W. Theilheimer, Helv. Chim. Acta **24**, 899 (1941).

²³) Zur Apparatur s. F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

5,8-Dimethoxy-14,17-dinitro-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetroxide (11/12): 3.2 g (7.6 mmol) des Isomerenmisches 9/10 wurden in einer Mischung aus 500 ml Benzol, 250 ml Eisessig und 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h gab man weitere 5 ml 85proz. Wasserstoffperoxid hinzu. Nach weiteren 3 d saugte man das 11/12-Gemisch ab und wusch mit Benzol, Ether und Chloroform: 3.52 g (95%) 11/12; Zers. oberhalb 330°C.

$C_{18}H_{18}N_2O_{10}S_2$ (486.5) Ber. C 44.44 H 3.73 N 5.76 S 13.18

Gef. C 44.71 H 3.80 N 5.51 S 13.01

4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophane 3 und 4: Das 11/12-Gemisch wurde in Portionen von etwa 200 mg (0.41 mmol) in einer Pyrolyseapparatur nach Lit.¹⁴⁾ bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr pyrolysiert. Die Temperatur der Verdampfungszone betrug 330 bis 370°C, die der Pyrolysezone 440°C. Nach 23 h hatten sich auf dem Kühlfinger 35–45 mg des schwarzroten Pyrolyseproduktes niedergeschlagen. Nach vier Pyrolyseansätzen wurden die Pyrolyseprodukte zusammengefaßt und aus Benzol/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Von der schneller wandernden pseudo-ortho-Verbindung 3 wurden so 110 mg (18.5%), von der pseudogeminalen Verbindung 4 32.5 mg (5.5%) erhalten.

pseudo-ortho-4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophan (3): Schmp. 199.5°C (aus Diethylether); spektroskop. Daten s. theoret. Teil.

$C_{18}H_{18}N_2O_6$ (358.3) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.81

Gef. C 60.07 H 5.15 N 7.97

M^+ (hochaufgel.): ber. 358.1165, gef. 358.1162

pseudogemin.-4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophan (4): Schmp. 224°C (aus Diethylether); spektroskop. Daten s. theoret. Teil.

$C_{18}H_{18}N_2O_6$ (358.3) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.81

Gef. C 60.50 H 5.24 N 7.82

M^+ (hochaufgel.): ber. 358.1165, gef. 358.1169

[532/76]