

Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, IX¹⁾

Diastereomere 4,7-Dicyan-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane

Heinz A. Staab* und Volker Taglieber

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

Eingegangen am 22. Dezember 1976

Die diastereomeren Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane **1** und **2** wurden über die entsprechenden Dithia[3.3]phane **3/4** sowie die davon abgeleiteten Disulfone **5/6** synthetisiert. Die Konstitutionszuordnung der Diastereomeren wird auf der Basis der ¹H-NMR-Spektren diskutiert. Die Verbindungen **7** und **8**, die jeweils nur die Donor- oder Akzeptor-Komponente von **1/2** im [2.2]-Paracyclophan enthalten, wurden zum spektroskopischen Vergleich dargestellt. – Die Charge-Transfer-Wechselwirkung in **1** und **2** wurde an Hand der Absorptions- und Emissionsspektren sowie der aus ODMR-Messungen erhaltenen Nullfeld-Aufspaltungs-Parameter $|D|$ der Triplett-zustände bestimmt. Der Vergleich zwischen **1** und **2** läßt eine starke Orientierungsabhängigkeit der Charge-Transfer-Wechselwirkung erkennen.

Orientation Effects on Charge-Transfer Interactions, IX¹⁾

Diastereomeric 4,7-Dicyano-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophanes

The diastereomeric donor-acceptor [2.2]paracyclophanes **1** and **2** were synthesized *via* the corresponding dithia[3.3]phanes **3/4** and the disulfones **5/6** derived therefrom. The constitutional assignment of the diastereomers is discussed on the basis of ¹H NMR measurements. Compounds **7** and **8**, which contain either the donor or the acceptor part of **1/2** in the [2.2]paracyclophane, were prepared for spectroscopic comparison. – The charge-transfer interactions in **1** and **2** were determined by means of absorption and emission spectra and on the basis of the zero field splitting parameter $|D|$ measured by ODMR. The comparison between **1** and **2** shows a strong orientation dependence of charge-transfer interactions.

Durch intramolekulare Fixierung derselben Donor-Akzeptor-Paare in verschiedenen räumlichen Anordnungen wurde in vorausgegangenen Arbeiten die Orientierungsabhängigkeit von Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen untersucht^{1–4)}. Wir berichten hier über Synthese und CT-Eigenschaften eines neuen Donor-Akzeptor-Systems aus 1,4-Dimethoxybenzol und 1,4-Dicyanbenzol, die in pseudo-ortho- und pseudogeminaler Orientierung im [2.2]Paracyclophan-System miteinander verbunden sind.

¹⁾ VIII. Mitteil.: H. A. Staab und H. Haffner, Chem. Ber. 110, 3358 (1977), vorstehend.

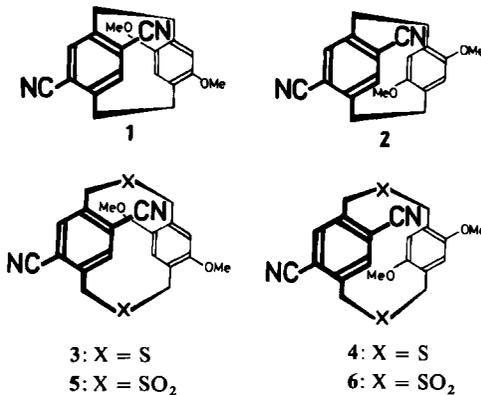
²⁾ H. A. Staab und W. Rebařka, Chem. Ber. 110, 3333 (1977); H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, ebenda 110, 3351 (1977).

³⁾ 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); H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1974, 4393.

⁴⁾ Zur theoretischen Deutung s. a. H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, Tetrahedron 31, 2441 (1975).

Synthesen von pseudo-ortho- und pseudogemin.-4,7-Dicyan-12,15-dimethoxy-[2.2]paracyclophan (1 und 2)

Für die Synthese von 1 und 2 kam die Cyclisierung des 1,4-Bis(mercaptomethyl)-Derivats der einen Komponente mit dem 1,4-Bis(brommethyl)-Derivat der anderen Komponente zum entsprechenden Dithia[3.3]paracyclophan und die nachfolgende Ringverengung mit einer der in den voranstehenden Arbeiten^{1,2)} genannten Methoden in Frage. 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol wurde aus 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol⁵⁾ durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid erhalten, wobei jedoch trotz weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen nicht zu vermeiden war, daß ein Gemisch aus Ausgangsprodukt und mono-, di-, tri- und tetrabromierten Verbindungen entstand, aus dem 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden mußte. 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol und das Dinatrium-Salz des 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzols wurden unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (s. Versuchsteil) cyclisiert. Das Gemisch der beiden diastereomeren 5,8-Dicyan-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophane (3 und 4) fiel dabei in 75proz. Ausbeute an. Eine so hohe Ausbeute haben wir bisher bei zahlreichen entsprechend durchgeführten Cyclisierungen zu unsubstituierten oder symmetrisch substituierten Dithia[3.3]phanen nicht erreichen können^{1,6)}; eine mögliche Erklärung für die hohe Ausbeute an 3/4 wäre, daß hier nach der einseitigen Verknüpfung die durch CT-Wechselwirkungen begünstigte parallele Anordnung der Donor- und Akzeptor-Einheiten die [3.3]Phan-Bildung gegenüber der Bildung linearer Oligomere fördert. Für eine CT-Wechselwirkung in 3 und 4 sprechen in der Tat breite CT-Banden um 400 nm.



Eine Auftrennung des 3/4-Gemisches, das laut ¹H-NMR die Komponenten etwa im Verhältnis 1:1 enthält, ist für die Weiterreaktion zu 1 und 2 nicht notwendig (s. unten). Die Diastereomeren können jedoch durch Chromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol) und Umkristallisation rein erhalten werden. Der Versuch der Zuordnung des Diastereomeren mit größerem *R_F*-Wert und Schmp. 249°C zu 4 und der isomeren Verbindung mit Schmp. 275°C zu 3 basiert auf den ¹H-NMR-Spektren, und zwar auf der für

⁵⁾ M. Cachia und H. Wahl, Bull. Soc. Chim. Fr. **1958**, 1418.

⁶⁾ z. B. H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); M. Haenel und H. A. Staab, ebenda **106**, 2203 (1973).

4 bei beiden AB-Systemen der Methylen-Gruppen als Folge der Stellung der Substituenten zu erwartenden größeren Differenz zwischen δ_A und δ_B [4: $\delta = 7.58$ (s, 2H); 6.58 (s, 2H); 4.50, 3.32 (AB, 4H, $J_{AB} = 15$ Hz); 4.28, 3.64 (AB, 4H, $J_{AB} = 15.5$ Hz); 3: $\delta = 7.55$ (s, 2H); 6.66 (s, 2H); 4.06, 3.52 (AB, 4H, $J_{AB} = 15$ Hz); 4.02, 3.80 (AB, 4H, $J_{AB} = 15.5$ Hz), in CDCl_3]. Die Infrarot- und Massenspektren von 3 und 4 stimmen dagegen weitgehend überein.

Zur Schwefel-Eliminierung wurde das 3/4-Gemisch in Triethylphosphit bestrahlt (450 W-Hg-Hochdrucklampe)⁷⁾. Dabei entstanden in einer Gesamtausbeute von 60–65% und im Mengenverhältnis 2.6:1 die beiden möglichen Diastereomeren, die durch Chromatographie (Kieselgel, Chloroform) und Umkristallisation rein erhalten werden konnten (Isomeres A: Schmp. 252–253°C, Isomeres B: Schmp. 267–268°C). Die beiden Diastereomeren wurden jeweils im gleichen Verhältnis auch dann erhalten, als die reinen Dithia-[3.3]phane 3 und 4 der Photolyse in Triethylphosphit unterworfen wurden.

Für die Isomeren A und B werden praktisch übereinstimmende IR-Spektren gefunden; die Massenspektren zeigen nur geringe Unterschiede. Alle spektroskopischen Daten sind ebenso wie Elementaranalyse und Molekülmassebestimmung mit den Konstitutionen 1 und 2 in Einklang. Die Elektronenspektren werden im Zusammenhang mit der Diskussion der CT-Wechselwirkungen in 1 und 2 behandelt.

Die Zuordnung der beiden Diastereomeren zu den Konstitutionen 1 und 2 ist auf Grund der ¹H-NMR-Spektren möglich [A: $\delta = 7.18$ (s, 2H), 6.25 (s, 2H), 3.81 (s, 6H), 3.85–2.55 (m, 8H); B: $\delta = 6.91$ (s, 2H), 5.87 (s, 2H), 3.78 (s, 6H), 3.90–2.45 (m, 8H)]. Die NMR-Spektren unterscheiden sich vor allem in den Absorptionen der aromatischen Protonen, die bei dem überwiegend gebildeten Isomeren A (Schmp. 252–253°C) um 0.27 bzw. 0.38 ppm nach niedriger Feldstärke verschoben sind. Eine solche Tieffeldverschiebung findet man nach Reich und Cram⁸⁾ für [2.2]Paracyclophan-Protonen, denen am Nachbarring Substituenten mit entschirmendem Effekt, zu denen die Methoxy- und Cyan-Gruppen gehören, direkt gegenüberstehen. Da eine solche Anordnung nur bei der pseudo-ortho-Verbindung 1 vorliegt, ergibt sich daraus die Zuordnung von 1 zu A und von 2 zu B. Die gefundenen Tieffeldverschiebungen der Absorptionen der aromatischen Protonen der pseudo-ortho-Verbindung 1 entsprechen auch in der Größenordnung dem Einfluß, den Methoxy- und Cyan-Gruppen auf pseudogeminal dazu angeordnete Protonen im [2.2]Paracyclophan-System haben, wie sich durch Vergleich mit 7 und 8 ergibt. Die aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitete Zuordnung zu 1 und 2 ist ferner in Übereinstimmung damit, daß von allen bisher untersuchten analogen Diastereomeren-Paaren der [2.2]Paracyclophan-Reihe jeweils die pseudo-ortho-Verbindung den niedrigeren Schmelzpunkt, den größeren R_F -Wert und die bessere Löslichkeit hat und bei der Ringverengung als Hauptprodukt entsteht. Diese Strukturzuordnung ist inzwischen für 1 und 2 durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig bewiesen⁹⁾.

In einer weiteren Darstellung von 1 und 2 wurde das 3/4-Gemisch zu den Disulfonen 5/6 oxidiert und diese in Benzol-Suspension bestrahlt. Bei 43proz. Gesamtausbeute entstanden dabei die Diastereomeren 1 und 2 praktisch im gleichen Verhältnis (2.55:1)

⁷⁾ Vgl. J. Bruhin und W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 406.

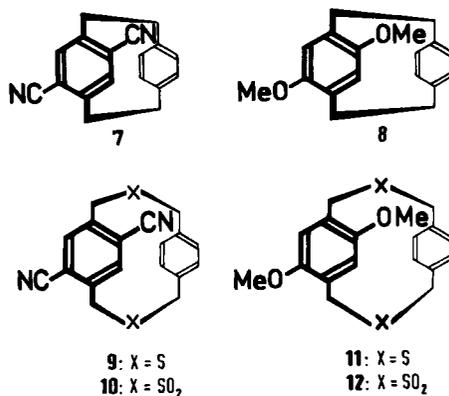
⁸⁾ H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3534 (1969).

⁹⁾ H. Irrngartinger und B. Merkert, unveröffentlicht.

wie bei der Photolyse von 3/4 in Triethylphosphit. „Gekreuzte“ Reaktionsprodukte – Tetramethoxy- und Tetracyan[2.2]paracyclophane – konnten bei keiner dieser Reaktionen nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit einem zweistufigen Radikalmechanismus, wie wir ihn auch für die [2.2]Phan-Synthese durch Pyrolyse der Disulfone annehmen^{1,2,6}). Bei allen drei Reaktionen hängt das Produktverhältnis möglicher Diastereomeren stark von sterischen Effekten ab, so daß das sterisch stärker gehinderte pseudogeminale Isomere entweder gar nicht oder doch nur mit sehr kleinem Anteil gebildet wird^{2,6}). Daß im Vergleich mit diesen Ergebnissen die Synthesen von 2 mit unerwartet günstigen Ausbeuten verlaufen, kann mit dem geringeren Raumbedarf der linearen CN-Gruppen zusammenhängen. Darüber hinaus wäre aber auch denkbar, daß bei einem vorgebildeten Donor-Akzeptor-System die Entstehung des pseudogeminalen Produktes durch die stärkere CT-Wechselwirkung in dieser Anordnung (s. unten) begünstigt wird. In diese Richtung deuteten schon die Ergebnisse bei der Synthese der beiden diastereomeren 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophane¹).

Synthesen von 4,7-Dicyan[2.2]paracyclophan (7) und 4,7-Dimethoxy[2.2]paracyclophan (8)

Zum spektroskopischen Vergleich mit den Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophanen 1 und 2 wurden die entsprechenden Verbindungen 7 und 8, bei denen nur entweder die Donor- oder die Akzeptor-Komponente im [2.2]Paracyclophan-System enthalten ist, synthetisiert. Zur 7-Synthese wurde 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol mit dem Dinatrium-Salz des 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzols zum 5,8-Dicyan-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (9) cyclisiert (49% Ausb.). Da die 9-Photolyse in Triethylphosphit Schwierigkeiten bereite (kaum Umsatz bei Bestrahlungszeiten bis 12 h), wurde 9 zum Disulfon 10 oxidiert, das in Benzol bestrahlt wurde; neben unumgesetztem 10 und polymeren Reaktionsprodukten ließ sich 7 isolieren (7% Ausb., Schmp. 215°C). Analytische und spektroskopische Daten entsprechen der Struktur.



Zur Synthese von 8 wurde das Dinatrium-Salz des 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzols mit 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol unter den üblichen Bedingungen zu 11 cyclisiert (20% Ausb.). Weder die Photolyse von 11 in Triethylphosphit unter mehrfach abgewandelten Bestrahlungsbedingungen noch die Bestrahlung des aus 11 erhaltenen Disulfons

12 ergaben **8**, das jedoch aus dem von Henke¹⁰⁾ in anderem Zusammenhang dargestellten pseudo-ortho-4,7-Dibrom-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan durch Halogen-Metall-Austausch und Hydrolyse erhalten wurde (32% Ausb., Schmp. 181–182°C).

Im Zusammenhang mit der Diskussion der ¹H-NMR-Spektren von **1** und **2** sind einige ¹H-NMR-Daten von **7** und **8** interessant. Bei **7** findet man neben der Resonanz der beiden Protonen des cyan-substituierten Rings ($\delta = 6.89$) die der vier aromatischen Protonen der unsubstituierten Paracyclophan-Hälfte als AA'BB'-System mit $\delta_A \approx 6.93$ und $\delta_B \approx 6.55$; für **8** wird ganz entsprechend neben dem 2H-Singulett des methoxyl-substituierten Rings ($\delta = 5.73$) für die vier Protonen des anderen Rings ein AA'BB'-System mit $\delta_A \approx 6.73$ und $\delta_B \approx 6.37$ beobachtet. Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen H_A und H_B bei **7** und **8** ist eine Folge des transanularen Effektes der Cyan- bzw. der Methoxyl-Substituenten: die Tieffeldverschiebung durch eine pseudogeminal angeordnete Cyan-Gruppe beträgt hier also 0.38 ppm, die durch eine pseudogeminale Methoxyl-Gruppe 0.36 ppm. Bei [3.3]Paracyclophanen wirken sich diese transanularen Substituenteneffekte wegen des größeren Abstands nicht mehr aus, wie die Beobachtung zeigt, daß sowohl bei **9** wie auch bei **11** die vier aromatischen Protonen der unsubstituierten Ringe jeweils als Singulett absorbieren (**9**: $\delta = 7.09$, **11**: $\delta = 6.93$). Deshalb konnte dieser Effekt zwar für die Zuordnung von **1** und **2** (s. oben), nicht jedoch für die von **3** und **4** herangezogen werden.

Zur Charge-Transfer-Wechselwirkung von **1** und **2**

Für das in **1** und **2** mit unterschiedlicher Orientierung in das [2.2]Paracyclophan-Gerüst eingebaute Donor-Akzeptor-System war an sich – besonders wegen der geringen Elektronenaffinität des Akzeptors – nur eine relativ schwache Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung zu erwarten. So ist von den Monomeren 1,4-Dimethoxybenzol und 1,4-Dicyanbenzol ebenso wie von den entsprechenden Dimethyl-Verbindungen keine zwischenmolekulare Komplexbildung bekannt. Die Elektronenspektren von Mischungen dieser Monomeren lassen auch bei höheren Konzentrationen (gemessen bis $c = 10^{-2}$ mol/Liter) keine zusätzlichen CT-Absorptionen erkennen, sondern sie entsprechen ganz der Summation der Einzelspektren der Komponenten. Die Frage, ob – wie bei den in der voranstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophanen – bei einem schwachen Donor-Akzeptor-System durch die Verkürzung des Abstands zwischen Donor und Akzeptor beim Einbau in ein [2.2]Paracyclophan eine starke CT-Wechselwirkung erzwungen werden kann¹¹⁾, wurde an Hand von Elektronenspektren und ODMR-Messungen untersucht. Das besondere Ziel war jedoch, mit diesen Methoden zu klären, ob Unterschiede zwischen **1** und **2** eine Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung erkennen ließen.

Absorptionsspektren

Bei der Diskussion der Absorptionsspektren der Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophane **1** und **2** ist zu beachten, daß auch schon bei [2.2]Phanen ohne Donor-Akzeptor-Charakter im Vergleich zu entsprechenden offenkettigen Systemen typische Veränderungen der Absorptionsspektren – bathochrome Verschiebungen, neue Absorptionen,

¹⁰⁾ H.-E. Henke, unveröffentlicht.

¹¹⁾ S. hierzu auch D. J. Cram und A. C. Day, J. Org. Chem. **31**, 1227 (1966); A. R. Forrester und R. Ramasseul, J. Chem. Soc. B **1971**, 1638.

Bandenverbreiterung durch Löschung der Schwingungsstruktur und als Folge davon kleinere Extinktionskoeffizienten – beobachtet werden¹²⁾. Dieser „[2.2]Paracyclophan-Effekt“ wird deutlich, wenn man die Absorption von **7** [λ_{\max} 293 (ε 3850), 335 nm (sh, 750), in Chloroform] mit der einer äquimolaren Mischung von 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol und *p*-Xylol [λ_{\max} 307 nm (ε 3470)] oder die von **8** [λ_{\max} 295 (sh, ε 1230), 328 nm (1500)] mit der einer äquimolaren Mischung von 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol und *p*-Xylol [λ_{\max} 290 nm (ε 3770)] vergleicht. Für **1** [λ_{\max} 315 (ε 5120), 392 nm (144)] und **2** (λ_{\max} 342 (ε 1780), 385 nm (sh, 328)] zeigt dagegen der Vergleich mit der äquimolaren Mischung von 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol und 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol [λ_{\max} 295 (ε 6190), 305 nm (4370)], daß die sehr breiten langwelligen Banden, die sich bis 450 nm hinziehen, nicht auf den „[2.2]Paracyclophan-Effekt“ zurückgeführt werden können, sondern CT-Absorptionen sind (Abb.). Die spektroskopischen Unterschiede zwischen den Diastereomeren **1** und **2**, die sich bei gleichen chromophoren Gruppen und den gleichen Donor-Akzeptor-Einheiten nur durch deren räumliche Orientierung unterscheiden, bestätigen auch für dieses Donor-Akzeptor-Paar die Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung. Wie bei den in den voranstehenden Arbeiten beschriebenen analogen Systemen¹⁻⁴⁾, hat auch hier das pseudogeminale Diastereomere die höhere Extinktion der CT-Absorption. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes über einen größeren Konzentrationsbereich (10^{-5} bis 10^{-2} mol/Liter) stellt auch hier sicher, daß es sich um einen intramolekularen CT-Übergang handelt.

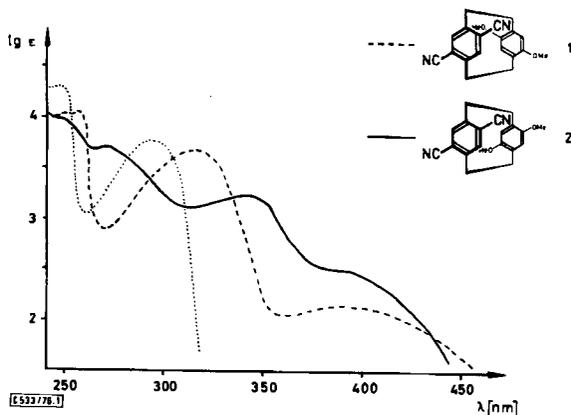


Abb.: Absorptionsspektren von **1** (---), **2** (—) sowie einer äquimolaren Mischung von 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol und 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol (·····) (in Chloroform)

Emissionsspektren

Die Emissionsspektren verdünnter Lösungen ($c \leq 10^{-2}$ mol/Liter) in Polymethylmethacrylat (PMMA) bei 1.3 K¹³⁾ zeigen Fluoreszenzbanden, die den längstwelligen Absorptionen jeweils entsprechen: für **7** und **8** liegen die Fluoreszenzmaxima bei 415 und 370 nm; den CT-Absorptionen von **1** und **2** entsprechen breite unstrukturierte CT-

¹²⁾ D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **76**, 6132 (1954).

¹³⁾ Einzelheiten s. D. Schweitzer, K. H. Hausser, V. Tagliabier und H. A. Staab, Chem. Phys. **14**, 183 (1976).

Fluoreszenzbanden bei 500 bzw. 510 nm. Da die Fluoreszenzemission wie allgemein bei Excimeren und [2.2]Phanen, die sich als „Excimeren-Modelle“ ganz ähnlich verhalten¹⁴⁾, stärker rotverschoben ist als die Phosphoreszenz, wird letztere von der Fluoreszenz überdeckt und kann nur mit der Rotor-Methode gemessen werden: Gegenüber 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol, dem Monomeren mit dem niedriger liegenden Triplettzustand, sind die gleichfalls breiten und unstrukturierten Phosphoreszenzbanden von **1** um 4700 cm^{-1} und von **2** um 5600 cm^{-1} rotverschoben, was erneut auf eine unterschiedliche Wechselwirkung bei den Diastereomeren hinweist. Beim Übergang von den verdünnten Lösungen in PMMA zu Einkristallen erfolgt eine weitere Rotverschiebung der Phosphoreszenz bei gleichzeitigem Verschwinden des Unterschiedes zwischen **1** und **2**. Die unterschiedliche intramolekulare CT-Wechselwirkung in **1** und **2** wird also offenbar im Kristall durch zusätzliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen verstärkt und dabei ausgeglichen.

ODMR-Messungen

Quantitative Angaben über den CT-Charakter der erwähnten Triplettzustände von **1** und **2** und damit für das erste Donor-Akzeptor-System mit wohldefinierter unterschiedlicher Orientierung von Donor und Akzeptor ließen sich durch ODMR-Messungen („Optical Detection of Magnetic Resonance“) erhalten. Wie an dieser Stelle nicht im einzelnen ausgeführt werden kann¹⁵⁾, ergeben solche Messungen die Nullfeld-Aufspaltungsparameter $|D|$ und $|E|$ der Triplettzustände, von denen $|D|$ in direkter Beziehung zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Triplettelektronen steht und daher umso kleiner ist, je größer der durchschnittliche Abstand dieser Elektronen voneinander ist. Bei den bisher untersuchten symmetrischen [2.2]Phanen wurde gefunden¹⁴⁾, daß $|D|$ gegenüber entsprechenden Monomeren nur um wenige bis maximal 20% reduziert ist, was bedeutet, daß sich die beiden Triplettelektronen zu einer gegebenen Zeit mit großer Wahrscheinlichkeit gemeinsam in der einen Hälfte des Phan-Systems aufhalten und CT-Terme, die eine räumliche Trennung der Triplettelektronen voneinander bedeuten würden, keine größere Rolle spielen können. Das gilt auch für die Verbindungen **7** und **8**. Für die Donor-Akzeptor-Phane **1** und **2** haben sich dagegen in der Tabelle aufgeführten Resultate ergeben¹³⁾. Im Vergleich zu den monomeren Komponenten 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol und 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol, deren $|D|$ -Werte mit 0.1229 cm^{-1} und 0.1160 cm^{-1} in gleicher Größenordnung liegen, ist $|D|$ für **1** in verdünnter Lösung ($c \leq 10^{-2}$ mol/Liter, PMMA, 1.3 K) auf fast 50% reduziert, was einen beträchtlichen CT im angeregten Triplettzustand anzeigt. Besonders interessant ist aber, daß für das pseudogeminale Diastereomere **2** der $|D|$ -Wert auf etwa 25% des Wertes der Monomeren reduziert und damit noch einmal um etwa den Faktor 2 gegenüber der Verbindung **1** verringert ist. Ohne auf den Versuch quantitativer Beziehungen zwischen D -Werten und CT-Charakter von Triplettzuständen¹⁶⁾ – nach denen sich für **2** eine praktisch vollständige Elektronenübertragung ergäbe – einzugehen, läßt sich den

¹⁴⁾ S. hierzu D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. Haenel und H. A. Staab, Chem. Phys. **11**, 373 (1975); D. Schweitzer, J. P. Colpa, K. H. Hausser, M. Haenel und H. A. Staab, J. Lumin. **12/13**, 363 (1976); D. Schweitzer, K. H. Hausser, R. G. H. Kirrstetter und H. A. Staab, Z. Naturforsch., Teil A **31**, 1189 (1976).

¹⁵⁾ Übersicht: K. H. Hausser und H. C. Wolf, Adv. Magn. Reson. **8**, 85 (1976).

¹⁶⁾ Vgl. H. Hayashi und S. Nagakura, Mol. Phys. **19**, 45 (1970).

angegebenen $|D|$ -Werten unmittelbar entnehmen, daß der Charge-Transfer im Triplettzustand des pseudogeminalen **2** wesentlich größer ist als bei dem pseudo-*ortho*-Isomeren **1** und daß also die CT-Wechselwirkung von der Orientierung zwischen Donor und Akzeptor stark beeinflußt wird. Der Unterschied zwischen den Diastereomeren verschwindet jedoch beim Übergang von den in der Glasmatrix isolierten Molekülen zu den Einkristallen: bei **1**, das intramolekular die geringere CT-Wechselwirkung zeigt, beobachtet man im Einkristall eine erneute starke Reduktion von $|D|$ offenbar als Folge zwischenmolekularer CT-Wechselwirkungen zwischen Nachbarmolekülen, während bei **2**, das intramolekular bereits eine sehr starke CT-Wechselwirkung zeigt, beim Übergang zum Einkristall zwischenmolekulare Wechselwirkungen keinen wesentlichen zusätzlichen Einfluß mehr haben können (Tab.). Dieses Resultat ist in qualitativer Übereinstimmung mit den oben erwähnten Rotverschiebungen der Emissionsspektren. Obwohl für die Einkristalle von **1** und **2** sehr ähnliche $|D|$ -Werte erhalten werden, bleiben auch im Kristall ganz beträchtliche Unterschiede zwischen **1** und **2** in den Lebensdauern und den Gleichgewichtsbesetzungen der Triplett-Unterniveaus und den Übergangsgeschwindigkeiten zwischen ihnen bestehen, die auf die unterschiedlichen transanularen Wechselwirkungen in **1** und **2** zurückgeführt werden müssen¹⁷⁾.

Tab.: Nullfeld-Aufspaltungs-Parameter $|D|$ für **1** und **2** aus ODMR bei 1.3 K¹³⁾

	Matrix	$ D $ (cm ⁻¹)		Matrix	$ D $ (cm ⁻¹)
1	PMMA	0.0642	2	PMMA	0.0313
	Einkristall	0.0259		Einkristall	0.0231

Kristallstruktur von **1** und **2**

Im Zusammenhang mit der zur Erklärung der $|D|$ -Werte der Einkristalle von **1** und **2** diskutierten Konkurrenz zwischen intramolekularer und zwischenmolekularer CT-Wechselwirkung waren die Kristallstrukturen von **1** und **2** von besonderem Interesse. Wir erwarteten Stapel der Donor-Akzeptor-Phane mit der Sequenz AD AD AD , so daß zwischenmolekulare CT-Wechselwirkungen innerhalb des Stapels zwischen der Donor-Einheit des einen Moleküls und der ihr zugewandten Akzeptor-Einheit des Nachbarmoleküls möglich wären. Diese Vermutung hat sich nur teilweise bestätigt. Nach den Röntgenstrukturanalysen von *Irgartinger* und *Merkert*⁹⁾ kristallisieren **1** und **2** in der gleichen Raumgruppe *C2/c* mit jeweils vier Molekülen in den Elementarzellen (**1**: $a = 9.334(1)$, $b = 11.444(1)$, $c = 14.915(4)$ Å, $\beta = 99.05^\circ$; **2**: $a = 9.248(1)$, $b = 11.348(2)$, $c = 15.505(3)$ Å, $\beta = 97.94^\circ$). **1** und **2** bilden zwar in den Kristallen entlang den *b*-Achsen Stapel der oben erwähnten Sequenz, deren Stapelachsen senkrecht zu den Ringebenen der Phane angeordnet sind; die zwischenmolekularen Abstände zwischen dem Donor-Teil des einen Moleküls und der Akzeptor-Seite des Nachbarn betragen jedoch 8.394 bzw. 8.282 Å, da weitere Stapel mit parallelen Stapelachsen sich versetzt dazwischen schieben. Die kürzesten zwischenmolekularen Abstände zwischen Donor- und Akzeptor-Teilen verschiedener Phane sind daher nicht zwischen Molekülen desselben Stapels, sondern

¹⁷⁾ D. Schweitzer und K. H. Hausser, unveröffentlicht.

zwischen Molekülen verschiedener Stapel, für die jedoch die π - π -Überlappung sehr viel ungünstiger ist, als es sonst bei Donor-Akzeptor-Komplexen gefunden wird¹⁸⁾.

Wir danken Professor K. H. Hausser und Dr. D. Schweitzer, Abteilung Molekulare Physik, Max-Planck-Institut Heidelberg, für enge Zusammenarbeit und zahlreiche Diskussionen. Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr dankbar.

Experimenteller Teil

1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol: 39 g (250 mmol) 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol⁵⁾ wurden mit 105 g (600 mol) *N*-Bromsuccinimid und 400 mg Dibenzoylperoxid in 3 Liter Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß erhitzt und mit einer 300 W-Wolframlampe bestrahlt. In Abständen von 2 h wurden insgesamt fünfmal je 100 mg Dibenzoylperoxid hinzugegeben. Nach 12 h filtrierte man heiß ab, engte auf 1.3 Liter ein und ließ erkalten. Der gebildete Niederschlag wurde mehrfach aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert: 9.4 g (11.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 164°C (Lit.¹⁹⁾ 163°C).

5,8-Dicyan-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophane (3 und 4): 5.75 g (25 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 450 ml Ethanol wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff mit 2.0 g (50 mmol) Natriumhydroxid in 50 ml Wasser versetzt. Diese Lösung wurde in einer Verdünnungsapparatur nach Vögtle²⁰⁾ aus einem Präzisionstropftrichter zugleich mit einer Lösung von 7.85 g (25 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol in 500 ml Benzol unter Stickstoffüberdruck während 15 h in eine siedende Mischung aus 1000 ml *tert*-Butylalkohol und 500 ml Ethanol eingetropft. Man erhitzte noch 10 h unter Rückfluß, dampfte zur Trockne ein, extrahierte mit Chloroform und erhielt durch Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform 7.15 g (75%) eines gelben 3/4-Gemischs (Schmp. 255–262°C), das laut ¹H-NMR 3 und 4 etwa im Verhältnis 1:1 enthielt und das ohne Auftrennung zur Synthese von 1 und 2 verwandt wurde.

Zur Trennung von 3 und 4 wurde das 3/4-Gemisch (3.5 g) an Kieselgel aus Chloroform/Ethanol (100:1) erneut chromatographiert. Durch Überprüfung der einzelnen Fraktionen mit ¹H-NMR erhielt man reines 4 (größeres R_F , 160 mg) und reines 3 (97 mg), die aus Chloroform umkristallisiert wurden.

pseudo-ortho-5,8-Dicyan-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (3): Gelbe Prismen vom Schmp. 275°C (aus Chloroform).

$C_{20}H_{18}N_2O_2S_2$ (382.5) Ber. C 62.81 H 4.74 N 7.32 S 16.77
Gef. C 62.85 H 5.01 N 7.27 S 16.50
Mol.-Masse 382 (MS)

pseudogemin-5,8-Dicyan-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (4): Gelbe Nadeln vom Schmp. 249°C (aus Chloroform).

$C_{20}H_{18}N_2O_2S_2$ (382.5) Ber. C 62.81 H 4.74 N 7.32 S 16.77
Gef. C 62.91 H 4.98 N 7.03 S 16.68 Mol.-Masse 382 (MS)

4,7-Dicyan-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane (1 und 2): 500 mg (1.3 mmol) 3/4-Gemisch wurden in 500 ml Triethylphosphit unter Durchleiten von Stickstoff 50 min mit einer 450 W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Man dampfte i. Vak. und schließlich i. Hochvak. ein, nahm den Rück-

¹⁸⁾ S. z. B. F. H. Herbst, in Perspectives in Structural Chemistry, herausg. v. J. D. Dunitz und J. A. Ibers, J. Wiley, New York-London 1971; C. K. Prout und B. Kamernar, in Molecular Complexes (herausg. v. R. Foster), Elek Science, London 1973.

¹⁹⁾ H. de Diesbach und G. Zurbruggen, Helv. Chim. Acta 8, 546 (1925).

²⁰⁾ F. Vögtle, Chem. Ind. (London) 1972, 346.

stand in Chloroform auf und chromatographierte an Kieselgel: 188 mg **1** (größeres R_F), 73 mg **2**; Gesamtausb. 63%, 1/2-Verhältnis 2.6:1. Sehr ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, als reines **3** und **4** jeweils der Photolyse unter den gleichen Bedingungen unterworfen wurde.

pseudo-ortho-4,7-Dicyan-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan (1): Schmp. 252–253°C (aus Chloroform).

$C_{20}H_{18}N_2O_2$ (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80
Gef. C 75.30 H 5.83 N 8.99 Mol.-Masse 318 (MS)

pseudogemin.-4,7-Dicyan-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan (2): Schmp. 267–268°C (aus Chloroform).

$C_{20}H_{18}N_2O_2$ (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80
Gef. C 75.67 H 5.94 N 8.94 Mol.-Masse 318 (MS)

5,8-Dicyan-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetroxide (5/6): 500 mg (1.3 mmol) des Isomeregemisches **3/4** in 15 ml Chloroform wurden bei Raumtemp. mit 50 ml Eisessig und 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 24 h Rühren gab man weitere 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid zu, rührte weitere 2 d bei Raumtemp., saugte dann das ausgefallene **5/6**-Gemisch ab und wusch mit Wasser und Ether: Ausb. 280 mg (48%), Zers. > 300°C. Zur Analyse kristallisierte man aus Aceton/Wasser um.

$C_{20}H_{18}N_2O_6S_2$ (446.5) Ber. C 53.80 H 4.06 N 6.28 S 14.36
Gef. C 53.91 H 4.31 N 6.01 S 14.14 Mol.-Masse 446 (MS)

Photolyse des 5/6-Gemisches: 260 mg (0.58 mmol) **5/6**-Gemisch, suspendiert in 500 ml Benzol, wurden unter Durchleiten von Stickstoff 1 h mit einer 450 W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Man saugte von unumgesetztem Disulfon (15 mg) ab, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte an Kieselgel aus Chloroform: 54 mg **1** (größeres R_F), 21 mg **2**, Gesamtausb. 43%, 1/2-Verhältnis 2.55:1. Nach Umkristallisation aus Chloroform schmolz **1** bei 252–253°C, **2** bei 267–268°C; die Substanzen waren identisch mit den aus **3/4** erhaltenen Verbindungen.

5,8-Dicyan-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (9): 2.12 g (12.5 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol, unter Zusatz von 1.0 g (25 mmol) Natriumhydroxid unter Sauerstoffausschluß in 500 ml 80proz. Ethanol gelöst, und 3.92 g (12.5 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanbenzol in 500 ml Benzol wurden wie bei der **3/4**-Synthese gleichzeitig während 8 h unter Stickstoffüberdruck in eine siedende Mischung aus 1000 ml *tert*-Butylalkohol und 500 ml Ethanol eingetropfelt. Nach 3 h weiterem Erhitzen unter Rückfluß wurde i. Vak. eingedampft und die in Chloroform löslichen Anteile an Kieselgel aus Chloroform chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Aceton (1:1) 2.0 g (49%) **9** in farblosen Kristallen vom Schmp. 262°C.

$C_{18}H_{14}N_2S_2$ (322.4) Ber. C 67.04 H 4.38 N 8.69 S 19.89
Gef. C 67.32 H 4.60 N 8.49 S 20.08 Mol.-Masse 322 (MS)

5,8-Dicyan-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetroxid (10): 810 mg (2.5 mmol) **9** in 100 ml Chloroform wurden bei Raumtemp. mit 800 ml Eisessig und 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 2 d gerührt, wobei nach 1 d erneut 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden. Das ausgefallene Disulfon wurde abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen: 830 mg (86%) **10**, Zers. < 300°C.

$C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$ (386.4) Ber. C 55.95 H 3.65 N 7.25 S 16.59
Gef. C 55.90 H 3.79 N 7.13 S 16.33

4,7-Dicyan[2.2]paracyclophan (7): 200 mg (0.52 mmol) **10**, in 500 ml Benzol suspendiert, wurden 16 h bei Durchleiten von Stickstoff mit einer 450 W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nachdem i. Vak. eingedampft war, wurde der Chloroform-Extrakt des Rückstands an Kieselgel aus Chloro-

form chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Chloroform 46 mg (7%) farblose Prismen vom Schmp. 215 °C.

$C_{18}H_{15}N_2$ (258.3) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.85
Gef. C 83.59 H 5.61 N 10.71 Mol.-Masse 258 (MS)

5,8-Dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (11): 8.5 g (50 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol in 1000 ml 80proz. Ethanol, dem 4.0 g (100 mmol) Natriumhydroxid unter Sauerstoffausschluß zugesetzt war, und 16.2 g (50 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 1000 ml Benzol (auf ca. 40 °C erwärmt) wurden analog der 3/4-Darstellung simultan während 12 h unter Stickstoff in 800 ml siedendes Ethanol eingetropt. Nach 3 h weiterem Rühren dampfte man i. Vak. ein und chromatographierte die mit Chloroform extrahierten Anteile des Rückstands an Kieselgel aus Chloroform. Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton (1:1) 3.3 g (20%) **11** in farblosen Prismen vom Schmp. 172 °C.

$C_{18}H_{20}O_2S_2$ (332.5) Ber. C 65.02 H 6.06 S 19.29
Gef. C 65.31 H 6.18 S 19.12 Mol.-Masse 332 (MS)

5,8-Dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetroxid (12): 1.0 g (3 mmol) **11** in 80 ml Chloroform versetzte man mit 600 ml Eisessig und 15 ml 85proz. Wasserstoffperoxid und rührte 10 d bei Raumtemp., wobei nach 5 d erneut 15 ml 85proz. Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden. Das ausgefallene Disulfon wurde mit Wasser und Ether gewaschen: 400 mg (34%), Zers. > 300 °C.

$C_{18}H_{20}O_6S_2$ (396.3) Ber. C 54.55 H 5.05 S 16.18
Gef. C 54.27 H 5.15 S 15.89 Mol.-Masse 396 (MS)

Versuche zur Photolyse von **11** und **12**

a) Die Bestrahlung von **11** (664 mg **11**, 500 ml Triethylphosphit, 450 W-Hg-Hochdrucklampe, unter Stickstoff) wurde unter verschiedenen Bedingungen (Quarz- und Duran-Filter, Bestrahlungszeiten bis 12 h) durchgeführt; **11** wurde nahezu quantitativ zurückisoliert.

b) Die Bestrahlung von **12** (120 mg **12**, 500 ml Benzol, 450 W-Hg-Hochdrucklampe, unter Stickstoff) ergab bei Bestrahlungszeiten bis 20 h neben Zersetzungsprodukten unumgesetztes **12**, jedoch kein **8**.

4,7-Dimethoxy[2.2]paracyclophan (8): 1.05 g (2.4 mmol) 4,7-Dibrom-12,15-dimethoxy[2.2]-paracyclophan¹⁰⁾ in 150 ml Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff mit 20 ml 1 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt und bei Raumtemp. 2 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser dampfte man i. Vak. ein und chromatographierte den Chloroform-Extrakt des Rückstands an Kieselgel aus Chloroform. Nach Umkristallisation aus Aceton 200 mg (32%) **8** in farblosen Kristallen vom Schmp. 181 – 182 °C.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.3) Ber. C 80.56 H 7.51
Gef. C 80.28 H 7.42 Mol.-Masse 268 (MS)