

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XX<sup>1)</sup>

## Intramolekulare Chinhydronen der [3.3]Metacyclophan-Reihe : Synthese, Struktur, Stabilität und Charge-Transfer-Absorptionen von stereoisomeren [3.3]Metacyclophan-Chinhydronen

Heinz A. Staab\*, Claus P. Herz, Annelie Döhling und Claus Krieger

Abteilung Organische Chemie,  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 2. April 1979

Bei Versuchen zur Darstellung der *syn*- und *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydronen **1** und **2** wurde durch Demethylierung von **3** bzw. **4** und anschließende Oxidation dasselbe [3.3](2,6)-*p*-Benzochinonophan (**5**) erhalten, das durch katalytische Hydrierung *syn*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydron **1** ergab. Partielle Demethylierung und anschließende Oxidation führten jedoch ausgehend von **3** zum Dimethylether **7** des *syn*-Chinhydrons **1** und entsprechend aus **4** zum Dimethylether **8** des *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydrons **2**. Die Strukturzuordnung der Stereoisomeren wurde durch Röntgen-Strukturanalyse von **7** bestätigt. Neben **7** und **8** wurden die entsprechenden Monomethylether **10** und **12** erhalten. — Die *anti*-Verbindungen **8** und **12** lagern sich thermisch quantitativ in die *syn*-Isomeren **7** bzw. **11** um, woraus auf eine stärkere Grundzustands-Stabilisierung durch Charge-Transfer-Wechselwirkung bei den Donor-Acceptor-Systemen der *syn*-Reihe geschlossen wird. — Die Chinhydronen **7**, **8**, **10**, **11** und **12** zeigen breite, intensive Charge-Transfer-Absorptionen im Bereich von 300–550 nm, die bei den Stereoisomeren-Paaren **7/8** und **11/12** trotz der sehr unterschiedlichen Donor-Acceptor-Orientierung überraschend ähnlich sind; die Absorptionsintensität der CT-Bande ist jedoch bei den *anti*-Chinhydronen beträchtlich größer als bei den *syn*-Isomeren.

### Electron Donor-Acceptor Compounds, XX<sup>1)</sup>

#### Intramolecular Quinhydrones of the [3.3]Metacyclophane Series: Synthesis, Stability, and Charge Transfer Absorptions of Stereoisomeric [3.3]Metacyclophane Quinhydrones

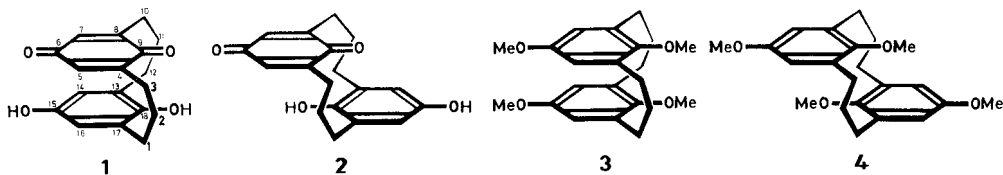
On the attempt to synthesize the *syn*- and *anti*-[3.3]metacyclophane quinhydrones **1** and **2** by demethylation of **3** and **4**, resp., and subsequent oxidation the same [3.3](2,6)-*p*-benzoquinonophane (**5**) was obtained which on catalytic hydrogenation yielded *syn*-[3.3]metacyclophane quinhydrone **1**. Partial demethylation, however, and following oxidation led from **3** to the dimethyl ether **7** of the *syn*-quinhydrone **1**, and analogously from **4** to the dimethyl ether **8** of *anti*-[3.3]-metacyclophane quinhydrone **2**. The structural assignment of the stereoisomers was confirmed by an X-ray structure analysis of **7**. In addition to **7** and **8**, the corresponding monomethyl ethers **10** and **12** were obtained. — The *anti*-[3.3]metacyclophanes **8** and **12** undergo a complete thermal rearrangement to the *syn*-isomers **7** and **11**, resp., from which a stronger ground state stabilisation by charge transfer interaction is concluded for the donor-acceptor systems of the *syn*-series. — The quinhydrones **7**, **8**, **10**, **11**, and **12** show broad, intensive charge transfer absorptions in the range

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0101 – 0241 \$ 02.50/0

from 300 to 550 nm which for the pairs of stereoisomers **7/8** and **11/12**, in spite of the very different donor-acceptor orientation, are surprisingly similar; the absorption intensity of the CT band, however, is considerably stronger for the *anti*-quinhydrones than for their *syn*-isomers.

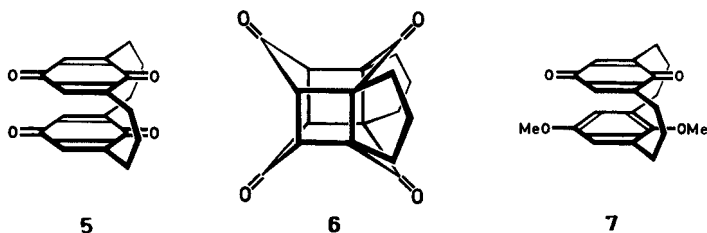
Im Rahmen der Untersuchungen zur Orientierungsabhängigkeit der Charge-Transfer-(CT)-Absorptionen intramolekularer Donor-Acceptor-Verbindungen<sup>2)</sup> interessierten die Chinhydronen der [3.3]Metacyclophan-Reihe: Während nach Molekülmodellen die *syn*-Verbindung **1** eine Donor-Acceptor-Anordnung haben sollte, die derjenigen der pseudo-geminalen Paracyclophan-Chinhydronen weitgehend entspricht, war für die *anti*-Verbindung **2** eine parallelverschobene Anordnung von Donor zu Acceptor zu erwarten, die der gegenseitigen Orientierung von *p*-Benzochinon und Hydrochinon im Kristallgitter der Molekülverbindung Chinhydron im interplanaren Abstand und im Ausmaß der Parallelverschiebung sehr ähnlich ist.



Als Voraussetzung für Versuche zur Synthese von *syn*- und *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydronen haben wir in der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> die Darstellung der *syn*- und *anti*-6,9,15,18-Tetramethoxy[3.3]metacyclophan (**3** und **4**) beschrieben, die als Stereoisomere von großer konformativer Stabilität erhalten werden konnten. Diese Ergebnisse ließen den Versuch aussichtsreich erscheinen, durch Demethylierung, nachfolgende Oxidation zu den Bis(chinonen) und deren partielle Hydrierung **1** aus **3** und **2** aus **4** darzustellen.

### [3.3](2,6)-*p*-Benzochinonophan und 15,18-Dihydroxy[3](2,6)-*p*-benzochinono[3]metacyclophan<sup>3)</sup>

Sowohl aus **3** als auch aus **4** entstand jedoch bei der Demethylierung (Methylmagnesiumiodid, 30 min, 175–180°C) und der anschließenden Oxidation (Silber(I)-oxid, Aceton, 2h, 20°C) dasselbe [3.3](2,6)-*p*-Benzochinonophan (60% Ausb.). Aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Daten [ $\delta$  = 1.5–3.2 (m, 12 H), 6.38 (s, 4 H), in CDCl<sub>3</sub>] ist eine eindeutige Entscheidung zwischen der *syn*-Konstitution **5** und der entsprechenden *anti*-Konstitution nicht möglich. Für das Vorliegen der *syn*-Form **5** mindestens im kristallinen Zustand spricht aber die leichte Umwandlung in die „Käfig-Verbindung“ **6** (spektroskopische Daten s. exp. Teil) bei der Festkörper-Bestrahlung; entsprechende intramolekulare Cycloadditionen wurden schon bei anderen Benzochinonophanen mit paarweise parallelen Chinon-Doppelbindungen beobachtet<sup>2a, b, 4)</sup>. Die Bildung desselben Bis(chinons) aus der *syn*-Verbindung **3** und aus dem *anti*-Isomeren **4** zeigt, daß die große Stereoisomeren-Stabilität, die bei den Tetramethoxy[3.3]metacyclophanen **3/4** gefunden worden war<sup>1)</sup>, bei der Reaktion zum Bis(chinon) unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht erhalten bleibt. Vermutlich ist hierfür die geringere Raumerfüllung der intraannularen Substituenten und die größere Flexibilität der chinoiden Ringe<sup>4)</sup> verantwortlich.



Durch katalytische Hydrierung von **5** (Palladium/Aktivkohle, Dioxan, 20°C) entstand als erstes Chinhydron der Metacyclophan-Reihe das 15,18-Dihydroxy[3](2,6)-*p*-benzochinono[3]metacyclophan in dunkelviolett, metallisch glänzenden Kristallen (83% Ausb.). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ $\delta = 1.5 - 3.1$  (m, 12 H), 5.93 (s, 2 H), 6.08 (s, 2 H), 7.65 (br. s, 1 H), 8.55 (br. s, 1 H), in  $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid], insbesondere die nach relativ hoher Feldstärke verschobenen Absorptionen der Ring-Protonen, deuten auf die *syn*-Struktur **1** hin, wenn auch eine solche Zuordnung ohne die Möglichkeit des Vergleichs mit dem zweiten Stereoisomeren nicht völlig eindeutig getroffen werden kann. Die intensive, sich von 340 bis etwa 550 nm erstreckende CT-Absorption [ $\lambda_{\text{max}} = 447$  nm ( $\epsilon$  2740), Dioxan] ähnelt der CT-Bande des pseudogeminalen [3.3]Paracyclophan-Chinhydrons [ $\lambda_{\text{max}} = 462$  nm ( $\epsilon$  3210), Dioxan]<sup>2b)</sup> (Abb. 1).

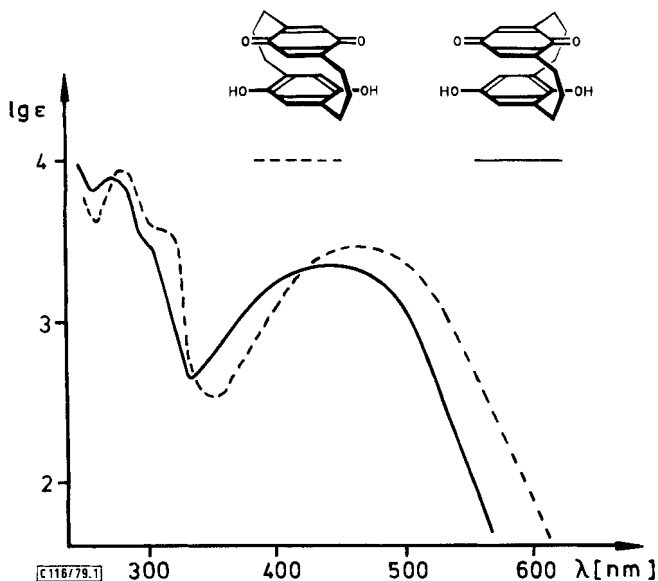


Abb. 1. Elektronenspektren des *syn*-15,18-Dihydroxy[3](2,6)-*p*-benzochinono[3]metacyclophans (**1**) und des pseudogeminalen 14,17-Dihydroxy[3](2,5)-*p*-benzochinono[3]paracyclophans<sup>2b)</sup> (in Dioxan)

Da es also nicht möglich war, von **3** bzw. **4** durch eine vollständige Demethylierung über die Bis(chinon)-Stufe zu *beiden* stereoisomeren Chinhydronen **1** und **2** zu kommen, wurde versucht, aus **3** bzw. **4** durch partielle Demethylierung, d. h. unter Erhaltung der

Dimethoxy-Substitution in der einen Metacyclophan-Hälfte, und anschließende Oxidation direkt die Dimethylether von **1** und **2** zu erhalten.

### **syn-15,18-Dimethoxy[3](2,6)-p-benzochinono[3]metacyclophan (7)**

**Synthese und Eigenschaften:** Die gewünschte partielle Demethylierung von **3** konnte weder durch die sonst in der Cyclophan-Reihe sehr bewährte Ether-Spaltung mittels Grignard-Verbindungen<sup>2a, c)</sup> noch mit Bortribromid erreicht werden. Mit Chlortrimethylsilylan/Natriumiodid in Acetonitril<sup>5)</sup> (2 d, 40°C) erhielt man jedoch nach Hydrolyse des intermediär entstandenen Bis(trimethylsilyl)ethers und anschließender Oxidation mit Silber(I)-oxid in Aceton die Verbindung **7** (38% Ausb.); sie ist identisch mit einem bei der Pyrolyse der Disulfone aus *syn*- und *anti*-7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]-metacyclophanen erhaltenen Nebenprodukt<sup>1)</sup>. Analytische und spektroskopische Daten sind mit der Struktur **7** in Übereinstimmung. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta = 1.7 - 3.1$  (m, 12 H), 3.58 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 5.96 (s, 2 H), 6.35 (s, 2 H), in CDCl<sub>3</sub>] spricht für die *syn*-Konstitution, die hier durch Röntgen-Strukturanalyse (s. unten) bewiesen ist. Das *anti*-Isomere konnte nicht isoliert werden. Eine thermische Isomerisierung von **7** zur *anti*-Verbindung ließ sich z. B. in der Schmelze nach 1 h bei 230°C nicht nachweisen; selbst nach der Sublimation durch die auf 450–570°C geheizte Pyrolysezone einer Pyrolyseapparatur lagen noch 76% **7** neben 9% des *anti*-Isomeren vor (<sup>1</sup>H-NMR; rd. 15% Zersetzungsprodukte).

**7** zeigt im Bereich von 320 bis oberhalb 500 nm eine intensive CT-Absorptionsbande [ $\lambda_{\max}$  400 nm ( $\epsilon = 2740$ ), in Chloroform, Abb. 4], die deutlich bei kürzeren Wellenlängen als die von **1** liegt, während man bei den pseudogeminalen Chinhydronen der [2.2]- und [3.3]Paracyclophane jeweils für die Dimethylether eine längerwellige Absorption als für die eigentlichen Chinhydronen gefunden hatte<sup>2a, b)</sup>. Vermutlich wird die Donor-Stärke bei **7** dadurch vermindert, daß infolge der sterischen Behinderung der Methoxy-Gruppe an C-18 durch die beiden benachbarten Methylen-Brücken der mesomere Substituenteneffekt dieser Methoxy-Gruppe nicht voll zur Geltung kommt. Abgesehen davon sind aber die CT-Absorptionen der *syn*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydronen **1** und **7** in Bandenlage und -intensität den CT-Absorptionen der entsprechenden pseudogeminalen [3.3]-Paracyclophan-Chinhydronen<sup>2b)</sup> sehr ähnlich, wie es aufgrund der ähnlichen Donor-Acceptor-Anordnung in beiden Systemen zu erwarten war.

**Röntgen-Strukturanalyse von 7:** Einkristalle aus Methanol/Aceton (1:1); monoklin; Zellparameter (Standardabweichungen):  $a = 706.7(1)$ ,  $b = 983.8(1)$ ,  $c = 1188.1(1)$  pm,  $\beta = 91.68(1)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.31 \text{ g cm}^{-3}$ . Intensitätsmessungen (Kristallgröße  $0.25 \times 0.35 \times 0.41$  mm; Syntex-P<sub>2</sub><sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan-Technik. Scan-Geschwindigkeit  $1.22 - 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ) ergaben 2115 unabhängige Reflexe, von denen 1920 als beobachtet eingestuft wurden [ $I \geq 1.96 \sigma(I)$ ]. Eine Lorentz-Polarisations-Korrektur wurde durchgeführt; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (Programm MULTAN<sup>6)</sup>). Auf der Basis eines Phasensatzes von 240 Reflexen mit  $E > 1.51$  konnten die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome festgelegt werden. Differenz-Fourier-Synthese ergab für das mittlere Atom C(2) der einen Trimethylen-Brücke im Abstand 110 pm eine zweite Atomlage C(2') mit etwa gleicher Elektronendichte wie C(2), so daß für diese Brücke ein Disorder-Effekt von angenähert 1:1 angenommen wurde. Verfeinerung der Atomlagen unter Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die

Nicht-Wasserstoffatome und Differenz-Fourier-Synthese ergaben die Koordinaten der Wasserstoffatome, die mit Ausnahme der H-Atome an C(1), C(2) und C(3) (Disorder-Bereich) mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen wurden. Tab. 1 gibt die Atomkoordinaten an, die einer Strukturverfeinerung mit  $R = 0.044$  entsprechen; die anisotropen Temperaturfaktoren enthält Tab. 2.

Tab. 1. Atomkoordinaten (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle); a) C(2):  $g = 0.52(2)$ ; C(2'):  $g = 0.48(2)$ ; b) jeweils mit  $g = 0.5$  angenommen; diese Atomkoordinaten wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen

C(1)	0.1432(4)	0.5633(4)	0.2985(3)	H(7)	0.6904(49)	0.1625(45)	0.0964(20)
C(2)	0.2792(8)	0.6573(5)	0.2629(5)	H(14)	0.2303(35)	0.0037(35)	0.1415(21)
C(2')	0.3310(9)	0.6226(6)	0.3467(4)	H(15)	0.0795(37)	0.4758(31)	0.0962(22)
C(3)	0.4966(5)	0.6317(4)	0.2009(3)	H(10A)	0.5322(49)	0.1043(43)	0.3957(20)
C(4)	0.5655(3)	0.5933(3)	0.2279(2)	H(10B)	0.7794(57)	0.0855(52)	0.3227(31)
C(5)	0.5912(4)	0.4894(4)	0.1160(2)	H(11A)	0.5112(59)	-0.0074(47)	0.2341(35)
C(6)	0.6314(3)	0.3604(4)	0.0555(2)	H(11B)	0.5568(52)	-0.0501(45)	0.3699(30)
C(7)	0.6627(3)	0.2431(4)	0.1392(2)	H(12A)	0.2448(52)	-0.0222(42)	0.3352(28)
C(8)	0.6510(3)	0.2513(3)	0.2510(2)	H(12B)	0.3296(51)	0.0036(41)	0.4238(30)
C(9)	0.6241(3)	0.3875(3)	0.3021(2)	H(15A)	0.1168(49)	0.2972(44)	-0.1620(32)
C(10)	0.6703(4)	0.1307(4)	0.3290(3)	H(15B)	0.2311(53)	0.4124(154)	-0.0907(79)
C(11)	0.5153(4)	0.0236(4)	0.3157(3)	H(15C)	0.0055(54)	0.4025(54)	-0.0002(29)
C(12)	0.3199(4)	0.0676(4)	0.3491(3)	H(10A)	-0.0331(131)	0.3644(106)	0.4753(66)
C(13)	0.2368(3)	0.1815(3)	0.2770(2)	H(10B)	-0.0034(84)	0.2597(56)	0.4771(40)
C(14)	0.2009(3)	0.1614(3)	0.1641(2)	H(18C)	0.1200(45)	0.3100(42)	0.5771(30)
C(15)	0.1448(3)	0.2673(3)	0.0935(2)	H(1A)	0.1542	0.5570	0.3824
C(16)	0.1217(3)	0.3573(3)	0.1376(2)	H(1B)	0.0160	0.6002	0.2752
C(17)	0.1539(3)	0.4199(3)	0.1376(2)	H(19A)	0.0406	0.5620	0.3681
C(18)	0.2083(3)	0.3116(3)	0.3219(2)	H(1B')	0.0575	0.6240	0.2359
C(15')	0.1129(5)	0.3423(5)	-0.0965(2)	H(2A)	0.2516	0.7445	0.3024
C(18')	0.0888(4)	0.3076(6)	0.5051(2)	H(2B)	0.2569	0.6683	0.1799
O(6')	0.6393(3)	0.3497(4)	0.0369(1)	H(2A')	0.3678	0.5654	0.4135
O(9')	0.0574(3)	0.4056(3)	0.4025(2)	H(2B')	0.3029	0.7174	0.3712
O(15')	0.1166(3)	0.2346(3)	-0.0179(1)	H(3A)	0.9571	0.7103	0.2502
O(18')	0.2444(2)	0.3347(3)	0.4355(1)	H(3B)	0.5239	0.6250	0.3651
H(5)	0.5434(45)	0.5567(42)	0.0681(20)	H(3A')	0.4695	0.6391	0.2200
				H(3B')	0.6017	0.6657	0.3330

C 116/79, Tab. 1

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren in  $10^4 \text{ pm}^2$  (in Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle). Die Werte entsprechen der Form

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(1)	0.078(2)	0.049(1)	0.076(2)	0.016(1)	0.004(1)	-0.015(1)
C(2)	0.075(3)	0.032(2)	0.080(4)	0.003(2)	0.011(2)	-0.009(2)
C(2')	0.072(3)	0.043(2)	0.056(3)	0.006(2)	-0.001(2)	-0.011(2)
C(3)	0.085(2)	0.051(1)	0.097(2)	-0.001(1)	-0.003(2)	-0.003(1)
C(4)	0.047(1)	0.045(1)	0.070(1)	-0.000(1)	0.001(1)	-0.000(1)
C(5)	0.057(1)	0.051(1)	0.064(1)	-0.011(1)	0.003(1)	0.007(1)
C(6)	0.047(1)	0.064(1)	0.053(1)	-0.010(1)	0.010(1)	-0.000(1)
C(7)	0.051(1)	0.050(1)	0.067(1)	-0.000(1)	0.007(1)	-0.009(1)
C(8)	0.030(1)	0.050(1)	0.060(1)	0.003(1)	-0.002(1)	0.002(1)
C(9)	0.037(1)	0.060(1)	0.054(1)	-0.004(1)	-0.002(1)	-0.000(1)
C(10)	0.060(1)	0.065(2)	0.085(2)	-0.001(1)	-0.016(1)	0.022(1)
C(11)	0.073(2)	0.044(1)	0.070(2)	0.006(1)	-0.000(1)	0.012(1)
C(12)	0.090(1)	0.051(1)	0.065(2)	-0.003(1)	0.004(1)	0.020(1)
C(13)	0.040(1)	0.041(1)	0.054(1)	-0.005(1)	0.006(1)	0.000(1)
C(14)	0.044(1)	0.036(1)	0.050(1)	-0.005(1)	0.005(1)	-0.004(1)
C(15)	0.037(1)	0.049(1)	0.049(1)	-0.004(1)	-0.001(1)	-0.004(1)
C(16)	0.045(1)	0.044(1)	0.054(1)	0.006(1)	-0.003(1)	0.002(1)
C(17)	0.042(1)	0.043(1)	0.056(1)	0.004(1)	0.004(1)	-0.006(1)
C(18)	0.035(1)	0.049(1)	0.047(1)	-0.006(1)	0.006(1)	0.000(1)
C(15')	0.076(2)	0.002(2)	0.049(1)	0.001(2)	-0.000(2)	0.004(1)
C(18')	0.033(1)	0.136(3)	0.049(1)	-0.014(2)	0.012(1)	-0.004(2)
O(6')	0.095(1)	0.095(2)	0.053(1)	-0.007(1)	0.016(1)	-0.003(1)
O(9')	0.072(1)	0.035(2)	0.057(1)	-0.004(1)	-0.017(1)	-0.017(1)
O(15')	0.072(1)	0.059(1)	0.055(1)	-0.003(1)	-0.009(1)	-0.000(1)
O(18')	0.047(1)	0.072(1)	0.045(1)	-0.009(1)	0.005(1)	-0.000(1)

C 116/79, Tab. 2

Abb. 2 gibt einen Ausschnitt aus dem Kristallgitter von 7 in der Projektion auf die  $a$ - $c$ -Ebene wieder. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur in der Seitenansicht als ORTEP-Zeichnung (a) und in der Aufsicht senkrecht zur Ebene C(13)–C(14)–C(16)–C(17) des benzoiden Ringes (b).

Die besonderen sterischen Wechselwirkungen im 9,18-disubstituierten [3.3]Metacyclophan beeinflussen die Molekülstruktur in charakteristischer Weise: Im chinoiden

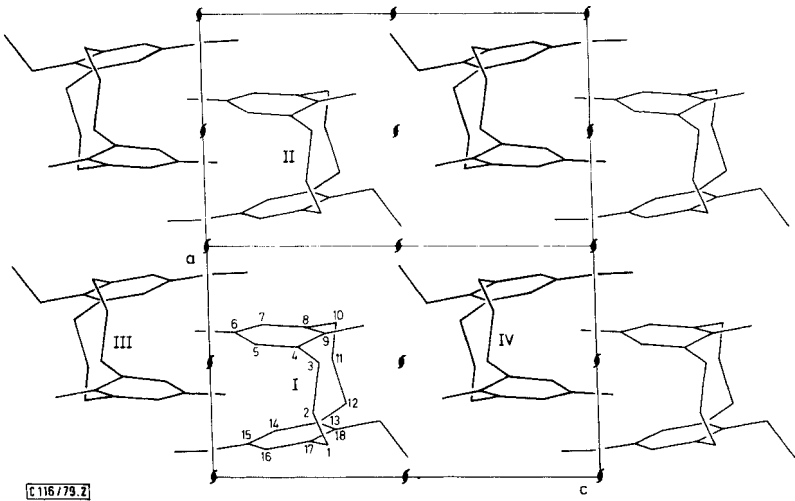


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von 7 (Projektion auf die  $a$ - $c$ -Ebene)

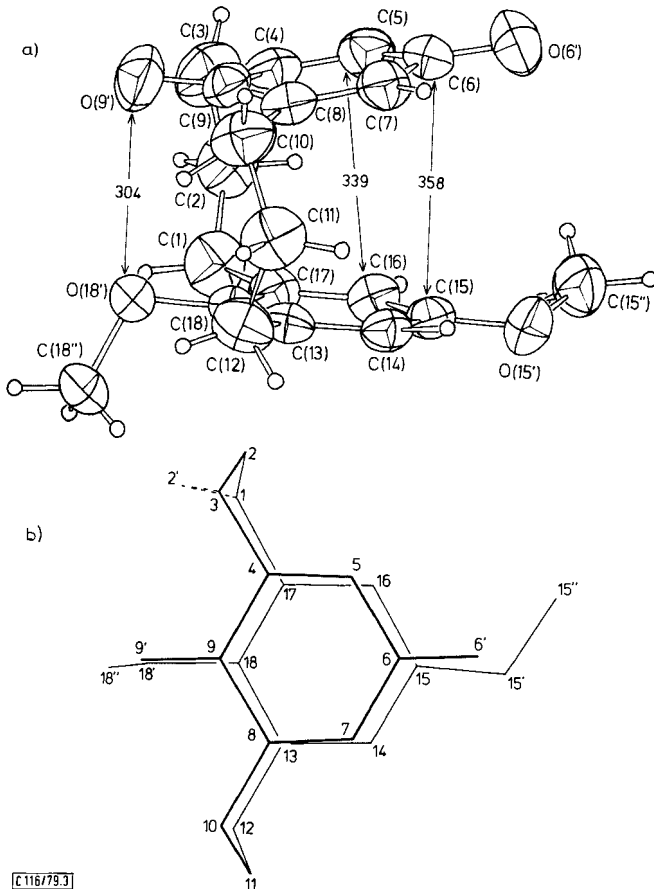


Abb. 3. Molekülstruktur von 7 als ORTEP-Zeichnung der Seitenansicht (a) und in der Aufsicht (b)

Ring ist die Ebene C(4)–C(9)–C(8) gegenüber der Ebene C(4)–C(5)–C(7)–C(8) um  $13.1^\circ$  nach außen abgelenkt; der benzoide Ring zeigt eine Abweichung von der ebenen Anordnung im gleichen Sinne, wenn auch der entsprechende Winkel zwischen den Ebenen C(13)–C(18)–C(17) und C(13)–C(14)–C(16)–C(17) mit  $2.9^\circ$  wesentlich kleiner ist. Trotz dieser Ringdeformationen liegt der transanulare Abstand C(9)–C(18) mit 304.9 pm in der gleichen Größenordnung wie der Abstand der durch die Brücken unmittelbar verknüpften Atompaare C(4)–C(17)/C(8)–C(13) (303.5 bzw. 303.2 pm). Die Ebenen C(4)–C(5)–C(7)–C(8) des chinoiden Rings und C(13)–C(14)–C(16)–C(17) des benzoiden Rings sind nur um  $14.9^\circ$  gegeneinander geneigt. In der Projektion auf den benzoiden Ring (Abb. 3b) sind die Achsen O(6')–O(9') und O(15')–O(18') der beiden Ringe nahezu parallel zueinander (Winkel  $2.2^\circ$ ), und die Ringzentren sind (bei einem transanularen Abstand von 319 pm) nur wenig gegeneinander versetzt ( $L = -30$ ,  $M = +10$  pm). Die Donor-Acceptor-Anordnung in **7** entspricht also in der Tat weitgehend derjenigen des pseudogeminalen [3.3]Paracyclophan-Chinhydrons.

Im Zusammenhang mit der obigen Diskussion der mesomeren Substituenteneffekte der Methoxy-Gruppen in **7** ist bemerkenswert, daß die von den beiden Methylen-Brücken

Tab. 3. Bindungslängen, transanulare Abstände und einige ausgewählte zwischenmolekulare Abstände (in pm, in Klammern Standardabweichung in Einheiten der angegebenen Dezimalstelle)

a) Bindungsabstände			
C(4)–C(5)	133.5 (4)	C(15)–C(16)	139.3 (4)
C(5)–C(6)	145.6 (5)	C(16)–C(17)	139.4 (4)
C(6)–C(7)	146.1 (4)	C(17)–C(18)	139.3 (3)
C(7)–C(8)	133.7 (3)	C(18)–C(13)	139.8 (4)
C(8)–C(9)	148.6 (5)	C(15)–O(15')	137.2 (3)
C(9)–C(4)	149.1 (4)	O(15')–C(15'')	141.5 (5)
C(6)–O(6')	122.4 (3)	C(18)–O(18')	138.5 (2)
C(9)–O(9')	122.2 (3)	O(18')–C(18'')	142.0 (3)
C(8)–C(10)	150.9 (5)	C(17)–C(1)	151.8 (4)
C(10)–C(11)	152.4 (5)	[C(1)–C(2)]	140.7 (6)]
C(11)–C(12)	151.4 (4)	[C(1)–C(2)']	154.9 (7)]
C(12)–C(13)	151.4 (4)	[C(2')–C(3)]	142.4 (7)]
C(13)–C(14)	138.2 (3)	[C(2)–C(3)]	156.4 (6)]
C(14)–C(15)	138.8 (4)	C(3)–C(4)	150.3 (5)
b) Transanulare Abstände		c) Einige zwischenmolekulare Abstände	
C(4) ... C(17)	303.5 (3)	C(1,2) ... O(III,6')	335.0 (6)
C(8) ... C(13)	303.2 (3)	O(I,9') ... C(IV,12)	335.4 (4)
C(9) ... C(18)	304.8 (3)	O(I,9') ... C(II,18'')	338.9 (4)
O(9') ... O(18')	303.7 (3)	C(I,7) ... C(II,15)	347.4 (3)
C(7) ... C(14)	338.3 (3)	C(I,6) ... C(II,16)	356.3 (3)
C(5) ... C(16)	338.7 (3)	C(I,7) ... C(II,16)	358.1 (3)
C(6) ... C(15)	358.3 (3)	C(I,6) ... C(II,15)	374.7 (3)
		C(I,7) ... O(II,15')	375.9 (3)
		C(I,9) ... C(II,17)	383.1 (3)
		C(I,7) ... C(II,14)	389.0 (3)
		C(I,8) ... C(II,16)	390.0 (3)
		C(I,8) ... C(II,17)	393.0 (3)

flankierte Methoxy-Gruppe bis zu einer fast senkrechten Anordnung aus der Ringebene herausgedreht ist (Torsionswinkel  $C(18'')-O(18')/C(18)-C(13) = -87.6 (3)^\circ$ ), während die Methoxy-Gruppe an  $C(15)$  zur Ringebene nur wenig geneigt ist (Torsionswinkel  $C(15'')-O(15')/C(15)-C(16) = 17.6 (3)^\circ$ ).

Die Bindungsabstände (Tab. 3) zeigen keine besonderen Abweichungen von den Normwerten der betreffenden Bindungstypen (mit Ausnahme der Bindungslängen im Disorder-Bereich  $C(1)-C(2)-C(3)$ , die nicht als reell anzusehen sind). Tab. 3 enthält ferner die wichtigsten transularen Abstände in **7** sowie einige ausgewählte zwischenmolekulare Abstände.

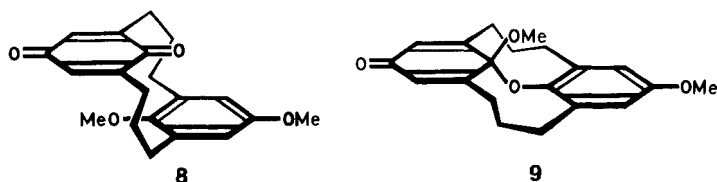
Die Gitterpackung (Abb. 2) zeigt für das Donor-Acceptor-Cyclophan **7** eine Molekül-Stapelung des Typs  $\overline{A} \overline{D} \overline{A} \overline{D}$  usw.; innerhalb des Stapels ist also die Donor-Seite des einen Moleküls der Acceptor-Seite des Nachbarmoleküls zugewandt. Da die Einzelmoleküle aber in der *a-b*-Ebene gegen die Stapelachse um etwa  $15^\circ$  gekippt sind, sind Donor- und Acceptor-Sechsringe benachbarter Moleküle nicht ekliptisch zueinander angeordnet, sondern beträchtlich gegeneinander versetzt ( $L = -70$ ,  $M = 170$  pm). Die kürzesten zwischenmolekularen Abstände zwischen Donor- und Acceptor-Teilen benachbarter Moleküle findet man also nicht zwischen korrespondierenden Atomen wie z. B.  $C(I, 6) - C(II, 15)$  oder  $C(I, 7) - C(II, 14)$ , sondern für  $C(I, 6) - C(II, 16)$ ,  $C(I, 7) - C(II, 15)$  und  $C(I, 7) - C(II, 16)$  mit Werten um 350 pm.

### **anti-15,18-Dimethoxy[3](2,6)-*p*-benzochinono[3]metacyclophan (**8**)**

Der Versuch der partiellen Demethylierung des *anti*-Tetramethoxy[3.3]metacyclophans **4** (Methylmagnesiumiodid,  $160^\circ\text{C}$ ) führte nach Oxidation (Silber(I)-oxid, Aceton) zu einer zu **7** isomeren Verbindung ( $M^+$  ber. 326.1518, gef. 326.1522). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ $\delta = 2.2-3.2$  (m, 12 H), 3.12 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 6.12 (s, 2 H), 6.40 (s, 2 H), in  $\text{CDCl}_3$ ], besonders die im Vergleich zu **7** weit getrennten, auf sehr unterschiedliche Anisotropieeffekte hindeutenden Methoxy-Signale und die beiden 2 H-Singulets für die chinoiden und aromatischen Ring-Protonen, entsprechen auf den ersten Blick den Erwartungen für **8**. Das UV-Spektrum [ $\lambda_{\text{max}} = 281$  nm ( $\epsilon$  2470), in Dioxan] hat seinen langwelligen Absorptionsbeginn unterhalb 380 nm. Für eine Verbindung der Struktur **8** wäre dies aber sehr überraschend; denn danach würden nicht nur bei **8** überhaupt keine chinhydronartigen CT-Absorptionen auftreten, sondern es würde auch die längerwellige  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption des Chinon-Chromophors fehlen, dem allerdings die Hauptabsorption in Lage und Intensität etwa entspricht [vgl. **5**:  $\lambda_{\text{max}} = 283$  nm ( $\epsilon$  3428), in Dioxan]. Daß es sich bei der erhaltenen Verbindung tatsächlich nicht um **8** handeln kann, sondern daß eine isomere Verbindung vorliegen muß, ergab sich schließlich aus dem Massenspektrum: Allgemein sind die Massenspektren stereoisomerer Meta- und Paracyclophane einander außerordentlich ähnlich, da bereits die erste, in den Brücken in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu den Ringen stattfindende Fragmentierung von verschiedenen Stereoisomeren aus eine Einmündung in den gleichen Fragmentierungsweg ergibt. Vergleicht man nun das Massenspektrum der erhaltenen Verbindung mit dem von **7**, so treten Unterschiede hervor, die mit der Annahme eines *syn-anti*-Isomerenpaares der [3.3]Metacyclophan-Reihe nicht vereinbar sind [ $m/e = 326$  (100%), 311 (15), 189 (5), 176 (30), 163 (30), 151 (35), 91 (10); **7**:  $m/e = 326$  (100%), 164 (10), 162 (12), 151 (6), 149 (8), 136 (7)]. Vor allem die Fragmente  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$



( $m/e = 164$ ) und  $C_{10}H_{10}O_2$  (162), die für alle Meta- und Paracyclophane mit zwei Methoxy-Gruppen an einem Aromaten-Ring charakteristisch sind, fehlen bei der aus **4** erhaltenen Verbindung. Für diese Verbindung schließen wir daher die Struktur **8** aus und schlagen stattdessen die Chinol-Struktur **9** vor, die sowohl mit dem  $^1H$ -NMR-Spektrum und den anderen spektroskopischen Daten als auch mit der Bildung aus **4** durch partielle Demethylierung und nachfolgende Oxidation zu vereinbaren ist.



Daß es sich bei der aus **4** erhaltenen Verbindung vom Schmp.  $168-169^\circ C$  nicht um **8** handeln kann, wurde endgültig durch die Synthese des „echten“ *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydrons **8** gezeigt: **8** entstand in 30proz. Ausbeute, als **4** mit Chlortrimethylsilan/Natriumiodid in Acetonitril partiell demethyliert und anschließend mit Silber(I)-oxid in Aceton oxidiert wurde. Für die erhaltene Verbindung (Schmp.  $135.5-136.5^\circ C$ ) wird die Struktur **8** außer durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum [ $\delta = 1.5-3.0$  (m, 12 H), 3.40 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 6.46 (s, 2 H), 6.55 (s, 2 H), in  $CDCl_3$ ] nun auch durch das Massenspektrum gestützt, das weitgehende Übereinstimmung mit dem von **7** zeigt [ $m/e = 326$  (100%), 164 (7), 162 (9), 151 (4), 149 (8), 136 (5)].

Während sich für **7** keine thermische Isomerisierung zum *anti*-Isomeren **8** nachweisen ließ (s. oben), lagert sich **8** bei höherer Temperatur quantitativ in die *syn*-Verbindung **7** um: Erhitzt man **8** kurze Zeit auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (z. B. 5 min auf  $150^\circ C$ ), so zeigt die erstarrte Schmelze den Schmelzpunkt des *syn*-Isomeren **7**. In [ $D_6$ ]Dimethylsulfoxid-Lösung von **8** beginnen ab etwa  $120^\circ C$  die  $^1H$ -NMR-Absorptionen von **7** neben denen von **8** aufzutreten, bis schließlich das  $^1H$ -NMR-Spektrum von reinem **7** erhalten wird. Bei Temperaturen, bei denen die kinetische Barriere der Isomerisierung überwunden wird, liegt das Gleichgewicht stets vollständig auf der Seite von **7**. Da für **7**, wie aus den kurzen transanularen Abständen und den Winkeldeformationen (vgl. Abb. 3) hervorgeht, eine sehr beträchtliche sterische Spannung anzunehmen ist, während **8** nach Molekülmodellen nahezu spannungsfrei sein sollte, sehen wir eine Erklärungsmöglichkeit für die quantitative Isomerisierung **8** (*anti*)  $\rightarrow$  **7** (*syn*) nur in der Annahme einer größeren Grundzustands-Stabilisierung durch Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkung bei **7**. Dies stimmt mit MO-Berechnungen der Charge-Transfer-Stabilisierung des Grundzustands überein, nach denen sich für das Chinhydron in der **8** entsprechenden Hydrochinon/*p*-Benzochinon-Anordnung nur rund 50% der Grundzustands-Stabilisierung ergibt, die für eine ekliptische Anordnung wie in **7** berechnet wird<sup>7)</sup>. Daß im Chinhydron-Kristall trotzdem Donor und Acceptor nicht in der ekliptischen, sondern in der **8** entsprechenden, parallel-verschobenen Anordnung vorliegen<sup>8)</sup>, muß demnach darauf beruhen, daß bei den Chinhydron-Kristallen nicht die Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen gitterbestimmend sind, sondern andere zwischen-

molekulare Wechselwirkungen (besonders Wasserstoffbrücken). Das Stereoisomeren-Paar 7/8 ist ein erstes Beispiel dafür, daß sich grundsätzlich aus der Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Cyclophanen, die verschiedene geometrisch fixierte Donor-Acceptor-Anordnungen mit bestimmten  $\pi$ -Überlappungen repräsentieren, Informationen über die Grundzustands-Stabilisierung von Donor-Acceptor-Systemen in Abhängigkeit von Orientierung und Abstand erhalten lassen.

Das Stereoisomeren-Paar 7/8 demonstriert gleichzeitig besonders deutlich, daß die häufig gezogenen Rückschlüsse von Wellenlänge und Intensität der CT-Absorption auf die Grundzustands-Stabilität des betreffenden Donor-Acceptor-Systems unzulässig sind. Obwohl aufgrund des Isomerisierungsgleichgewichtes für 8 eine wesentlich geringere Stabilisierung des Grundzustands durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen angenommen werden muß als für 7, gibt der Vergleich der CT-Absorptionen von 7 und 8 darauf keinerlei Hinweise [8:  $\lambda_{\max}$  402 nm ( $\epsilon$  3230); 7: 402 (2670), in Chloroform; 8: 387 (3410), 7: 388 (2520), in Dioxan]. Die CT-Absorptionen von 7 und 8 stimmen vielmehr in Bandenlage und Bandenform so weitgehend überein (Abb. 4), daß zunächst der Verdacht einer vor der Messung eingetretenen 8  $\rightarrow$  7-Isomerisierung nahelag, der aber durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren leicht auszuräumen war. Tatsächlich findet man für die *anti*-Verbindung 8, für die aufgrund der ungünstigeren Überlappung die *geringere* Grundzustands-Stabilisierung durch Donor-Acceptor-Wechselwirkung anzunehmen ist, entgegen üblichen Erwartungen sogar eine deutlich *höhere* Intensität der CT-Absorption<sup>9)</sup>. Im Vergleich zu der drastischen Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption, die beim Übergang von pseudogeminalen zu pseudo-*ortho*-Paracyclophan-Chinhydronen gefunden wurde<sup>2a, b)</sup>, führt der Übergang von 7 zu 8, der näherungsweise als Parallelverschiebung von Donor- und Acceptor-Einheiten aufgefaßt werden kann, jedoch insgesamt zu einer überraschend geringen Änderung der CT-Absorption. MO-Berechnungen von Orbitalenergien und Übergangsmomenten vermögen diese Befunde bisher nicht befriedigend zu erklären<sup>10)</sup>.

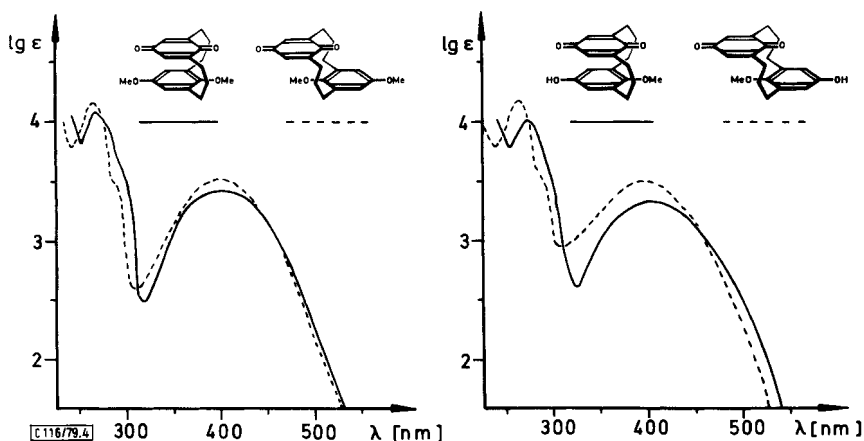
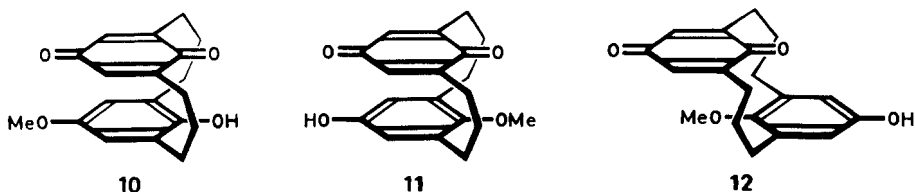


Abb. 4. CT-Absorption der *syn-anti*-Isomeren-Paare der [3.3]Metacyclophan-Chinhydrone 7/8 und 11/12 (in Chloroform)

## Monomethylether der *syn*- und *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydrone (10, 11 und 12)

Als Nebenprodukt der 7-Darstellung (s. oben) entstand durch partielle Demethylierung des *syn*-Tetramethoxy[3.3]metacyclophans **3** und nachfolgende Oxidation eine weitere tieffarbige Substanz (11% Ausb.). Nach Massenspektrum und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ $\delta = 1.8 - 3.1$  (m, 12 H), 3.61 (s, 3 H), 6.02 (s, 2 H), 6.32 (s, 2 H), in  $\text{CDCl}_3$ ] handelt es sich um einen Monomethylether von **1**, für den die spektroskopischen Daten eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturisomeren **10** und **11** nicht gestatten. Da jedoch **11** aus der stereoisomeren *anti*-Verbindung durch thermische Isomerisierung erhalten wurde, bleibt für die aus **3** entstandene Verbindung die Struktur des *syn*-18-Hydroxy-15-methoxy[3](2,6)-*p*-benzochinono[3]metacyclophans (**10**). Damit ist auch die CT-Bande vereinbar, die mit ihrem im Vergleich zu **7** längerwelligen Absorptionsverlauf dem des Chinhydrons **1** sehr ähnlich ist [ $\lambda_{\text{max}} = 438$  nm ( $\epsilon$  2610), in Dioxan]. Für das Isomere **11** war dagegen – wie schon für **7** im Vergleich zu **1** diskutiert wurde – wegen der sterischen Behinderung des mesomeren Substituenteneffekts der Methoxy-Gruppe eine kürzerwellige CT-Absorption zu erwarten.



Entsprechende partielle Demethylierung des *anti*-Tetramethoxy[3.3]metacyclophans **4** ergab nach anschließender Oxidation eine zu **10** isomere Verbindung (24%), für die sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ $\delta = 1.9 - 3.0$  (m, 12 H), 3.38 (s, 3 H), 6.45 (s, 2 H), 6.49 (s, 2 H), in  $\text{CDCl}_3$ ] die Struktur des *anti*-15-Hydroxy-18-methoxy[3](2,6)-*p*-benzochinono[3]metacyclophans (**12**) ableiten läßt. Die CT-Absorption von **12** ist der von **8** sehr ähnlich [ $\lambda_{\text{max}} = 397$  nm ( $\epsilon$  3130), in Chloroform; 393 (3390), in Dioxan]. Der Struktur **12** entspricht es auch, daß diese Verbindung unter ähnlichen Bedingungen wie **8** eine thermische Isomerisierung zur entsprechenden *syn*-Verbindung **11** eingeht: Wurde **12** in [1,2- $\text{D}_2$ ]Tetrachlorethan 15 min auf  $125^\circ\text{C}$  erhitzt, so zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben **12** etwa im Verhältnis 1:1 die Signale einer stereoisomeren Verbindung, die bei weiterem Erhitzen aus **12** quantitativ entstand. Das Umlagerungsprodukt ist mit der Verbindung **10** nicht identisch. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [ $\delta = 1.5 - 3.1$  (m, 12 H), 3.57 (s, 3 H), 6.00 (s, 2 H), 6.33 (s, 2 H), in  $\text{CDCl}_3$ ] ist allerdings dem von **10** sehr ähnlich, wie es aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **10** und **11**, die beide der *syn*-Metacyclophan-Reihe angehören, zu erwarten war. **11** unterscheidet sich jedoch von **10** durch die kürzerwellige CT-Absorption [ $\lambda_{\text{max}} = 403$  nm ( $\epsilon$  2150), in Chloroform; 394 (2430), in Dioxan].

Mit den Verbindungen **11** und **12** liegt aus der Reihe der [3.3]Metacyclophan-Chinhydrone ein weiteres *syn-anti*-Isomeren-Paar vor, das dem Stereoisomeren-Paar **7/8** in jeder Hinsicht entspricht: Das Isomerisierungs-Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite der *syn*-Verbindung **11**, für die daher die größere Stabilität anzunehmen ist. Die CT-Absorptionen von **11** und **12** sind wie bei **7/8** in Bandenlage und Bandenform kaum

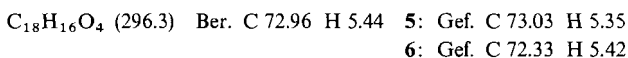
verschieden, doch unterscheidet sich die *anti*-Verbindung **12** vom *syn*-Isomeren **11** dadurch, daß die Absorptionsintensität von **12** – ebenso wie bei **8** im Vergleich zu **7** – um etwa ein Drittel erhöht ist.

Der vierte isomere Monomethylether von **1**, die *anti*-18-Hydroxy-15-methoxy-Verbindung, konnte bei der Demethylierung von **4** neben **12** nicht erhalten werden. Der Nachweis der Bildung geringer Mengen der entsprechenden *syn*-Verbindung **10** spricht jedoch dafür, daß hier das *anti*-Isomere infolge des geringeren Raumbedarfs des intranularen Substituenten gegen ein Umklappen in die *syn*-Anordnung unter den Arbeitsbedingungen nicht hinreichend stabil ist. Aus den gleichen Gründen entsteht aus **3** und **4** bei vollständiger Demethylierung und nachfolgender Oxidation dasselbe Bis(chinon), vermutlich **5** (s. oben).

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

## Experimenteller Teil

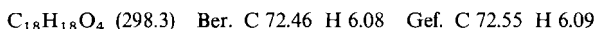
[3.3](2,6)-*p*-Benzochinonophan (**5**): Zu 100 mg (0.28 mmol) **3**<sup>1)</sup> in 10 ml Ether gab man unter Stickstoff eine Lösung von überschüssigem (3.6 mmol) Methylmagnesiumiodid in 20 ml Ether, destillierte den Ether ab und erhitzte im Ölbad 30 min auf 175–180°C. Nach Abkühlen überschichtete man mit 80 ml Ether, setzte zur Hydrolyse tropfenweise 30 ml Wasser zu, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und extrahierte mehrfach mit Ether. Den über Magnesiumsulfat getrockneten Ether-Extrakt dampfte man i. Vak. ein, nahm den Rückstand in 100 ml Aceton auf und rührte nach Zusatz von 350 mg (1.5 mmol) Silber(I)-oxid 3 h bei 20°C. Nach Filtrieren engte man i. Vak. ein und brachte den Rückstand durch Zusatz von etwas Benzol zur Kristallisation: 50 mg (60%), gelbe Nadeln (aus Benzol), Schmp. 236°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1650  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $\text{M}^+$  ber. 296.1049, gef. 296.1052.



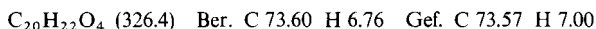
**5** wurde in gleicher Ausb. auch erhalten, als unter denselben Reaktionsbedingungen die *trans*-Verbindung **4**<sup>1)</sup> eingesetzt wurde.

Bei Festkörper-Bestrahlung (Tageslichtlampe, 2 h, 20°C) ging **5** in eine isomere Verbindung über, die aus Methylcyclohexan/Dioxan (2:1) in farblosen Kristallen (Zers. > 280°C) erhalten wurde. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta = 1.5$ –2.4 (m, 12 H), 3.35 (s, 4 H), CDCl<sub>3</sub>] treten keine Signale chinoider Ring-Protonen, sondern nur Absorptionen aliphatischer Protonen auf; Massenspektrum [ $m/e = 296$  ( $\text{M}^+$ , 100%)] und IR-Spektrum [ $\nu(\text{C}-\text{H})$  2850–2980  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1700 (breit), KBr] stimmen ebenfalls mit der Struktur **6** überein. Da **6** wie Verbindungen ähnlicher Struktur<sup>4)</sup> leicht Wasser aufnimmt, konnte eine völlig zutreffende Analyse nicht erhalten werden. – MS:  $\text{M}^+$  ber. 296.1049, gef. 296.1025.

15,18-Dihydroxy[3](2,6)-*p*-benzochinonof[3]metacyclophan (**1**): 100 mg (0.34 mmol) **5** in 150 ml Dioxan hydrierte man bei 20°C in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle bis zur Aufnahme von 1 Äquiv. (0.34 mmol) Wasserstoff. Nach Abfiltrieren vom Katalysator entfernte man das Dioxan i. Vak.; der dunkle Rückstand bildete nach Zusatz von Aceton dunkelviolette, metallisch glänzende Kristalle: 83 mg (83%); aus Aceton Schmp. 245–246°C (Zers.). – MS:  $\text{M}^+$  ber. 298.1205, gef. 298.1216.



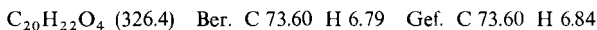
*syn-15,18-Dimethoxy[3](2,6)-p-benzochinon[3]metacyclophan (7)*: Zu 100 mg (0.28 mmol) **3**, gelöst in 5 ml Acetonitril, gab man 126 mg (0.84 mmol) Natriumiodid und 0.11 ml (0.84 mmol) Chlortrimethylsilan und erhitze unter Rühren 2 d auf 40°C. Nach Hydrolyse mit warmem Wasser extrahierte man mit Ether, trocknete den Ether-Extrakt und engte i. Vak. ein. Silber(I)-oxid-Oxidation und Aufarbeitung des Reaktionsprodukts geschahen wie bei der **5**-Synthese. Präparative DC (Kieselgel Merck F 254, Toluol/Aceton, 4:1) ergab 35 mg (38%) **7** in orangeroten Kristallen (aus Methanol), Schmp. 195–197°C, identisch mit dem bei der Sulfon-Pyrolyse von *syn*- und *anti*-7,10,17,20-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]metacyclophan-2,2,13,13-tetraoxid in geringer Ausbeute erhaltenen Produkt<sup>1)</sup>. — MS: M<sup>+</sup> ber. 326.1518, gef. 326.1522.



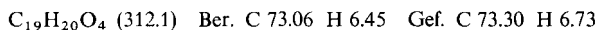
*syn-18-Hydroxy-15-methoxy[3](2,6)-p-benzochinon[3]metacyclophan (10)*: Bei der vorstehend beschriebenen präparativen DC erhielt man neben **7** aus einer langsamer wandernden Fraktion 10 mg (11%) einer weiteren Substanz: dunkelrote Kristalle (aus Methylcyclohexan), Schmp. 185°C (Zers.). — MS: M<sup>+</sup> ber. für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 312.1361, gef. 312.1357.

*Versuch der Darstellung von 8*: Zu 120 mg (0.34 mmol) **4** in 10 ml Ether gab man unter Stickstoff eine Lösung von überschüssigem (2.2 mmol) Methylmagnesiumiodid in 20 ml Ether, destillierte den Ether ab und erhitze im Ölbad 3 h auf 160°C. Nach Aufarbeitung und Oxidation mit Silber(I)-oxid wie bei der **5**-Darstellung erhielt man bei der Trennung durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel Merck F 254, Toluol/Aceton, 9:1) 3.7 mg (2.7%) kristallines Chinol **9** vom Schmp. 168–169°C (aus Methanol). — MS: M<sup>+</sup> ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 326.1518, gef. 326.1522.

*anti-15,18-Dimethoxy[3](2,6)-p-benzochinon[3]metacyclophan (8)*: Entsprechend der Darstellung von **7** wurden 150 mg (0.42 mmol) **4**<sup>1)</sup> mit 160 mg (1.26 mmol) Natriumiodid und 0.25 ml (1.26 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml Acetonitril umgesetzt (5 h, 40°C). Nach Aufarbeitung und Oxidation wie bei **7** wurden durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel Merck F 254, Toluol/Aceton, 4:1) und Kristallisation aus Petrolether (40–80°C) 40 mg (30.5%) **8** erhalten: orangefarbene Plättchen, Schmp. 135.5–136.5°C. — MS: M<sup>+</sup> ber. 326.1518, gef. 326.1499.



*anti-15-Hydroxy-18-methoxy[3](2,6)-p-benzochinon[3]metacyclophan (12)*: Zu 200 mg (0.56 mmol) **4**<sup>1)</sup> und 510 mg (3.4 mmol) Natriumiodid in 5 ml Acetonitril gab man unter Rühren 1 ml (7.5 mmol) Chlortrimethylsilan und rührte 2 d bei 30°C. Nach Hydrolyse mit warmem Wasser extrahierte man mit Dichlormethan, wusch den Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand nahm man in 100 ml Aceton auf und rührte mit überschüssigem Silber(I)-oxid wie bei der **5**-Darstellung. Nach Filtrieren wurden durch Zusatz von Benzol 40 mg (24%) **5** ausgefällt. Aus der Mutterlauge isolierte man durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel Merck F 254, Toluol/Aceton, 7:1) 40 mg (24%) **12**: rote Nadeln, Schmp. 190°C (Zers.). — MS: M<sup>+</sup> ber. 312.1361, gef. 312.1358.



Wurde **12** in [1,2-D<sub>2</sub>]Tetrachlorethan auf 125°C erhitzt, so zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach 15 min eine etwa 50proz. Umwandlung zum *syn*-Isomeren an. Nach mehreren h bei 125°C destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte aus Methanol um: orangerote Kristalle (Schmp. 240°C), nach Schmp., IR-, UV/VIS-Spektren und Laufverhalten in DC [Kieselgel, Toluol/Aceton (10:1), R<sub>F</sub> = 0.16] nicht identisch mit **10** (R<sub>F</sub> = 0.30 unter denselben Bedingungen). — MS: M<sup>+</sup> ber. für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 312.1361, gef. 312.1358.

## Literatur

- <sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: H. A. Staab, C. P. Herz und A. Döhling, Chem. Ber. **113**, 233 (1980), voranstehend.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> W. Rebafka 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 und W. Rebafka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977); H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, ebenda **110**, 3351 (1977). – <sup>2b)</sup> H. A. Staab und C. P. Herz, Angew. Chem. **89**, 839 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 799 (1977). – <sup>2c)</sup> H. A. Staab und H. Haffner, Chem. Ber. **110**, 3358 (1977); H. A. Staab und V. Taglieber, ebenda **110**, 3366 (1977); M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1977**, 1733; R. Reimann und H. A. Staab, Angew. Chem. **90**, 385 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 374 (1978); dort weitere Literaturangaben.
- <sup>3)</sup> Vorläufige Mitteilung: H. A. Staab, C. P. Herz und A. Döhling, Tetrahedron Lett. **1979**, 791.
- <sup>4)</sup> Vgl. H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebafka und H. A. Staab, Angew. Chem. **86**, 705 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 674 (1974).
- <sup>5)</sup> T. Morita, Y. Okamoto und H. Sakurai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 874.
- <sup>6)</sup> Siehe G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- <sup>7)</sup> B. Mayoh und C. K. Prout, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **1972**, 1072.
- <sup>8)</sup> T. Sakurai, Acta Crystallogr. **19**, 320 (1965); **B 24**, 403 (1968).
- <sup>9)</sup> Eine entsprechende Beobachtung wurde zuerst von L. Schanne (Dissertation, Univ. Heidelberg 1978) bei *syn-anti*-Isomeren von Donor-Acceptor-[2.2]Metacyclophanen mit benzoiden Acceptoren gemacht; vgl. auch H. A. Staab, L. Schanne und V. Taglieber, Chem. Ber. (in Vorbereitung).
- <sup>10)</sup> H. Vogler, unveröffentlicht.

[116/79]