

Chem. Ber. 116, 2785 – 2807 (1983)

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXIX¹⁾**Elektron-Donor-Acceptor-Paracyclophane mit 7,7,8,8-Tetracyanodimethan (TCNQ) als Acceptor-Einheit***Heinz A. Staab**, *Günter H. Knaus*, *Hans-Eckard Henke* und *Claus Krieger*Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 9. Dezember 1982

Die Elektron-Donor-Acceptor-Paracyclophane **1**, **2**, **13** und **14**, die 7,7,8,8-Tetracyanodimethan (TCNQ) als Acceptor-Komponente enthalten, wurden synthetisiert. Schlüsselverbindungen für die Synthese von **1** und **2** waren die [2.2]Paracyclophane **5** und **6**, die über die entsprechenden Dithia[3.3]paracyclophane **3/4** dargestellt wurden. **5** wurde über **7**, **9** und **11** in das TCNQ-Phan **1** übergeführt, analog **6** über **8**, **10** und **12** in das isomere **2**. Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** bestätigen die getroffene Zuordnung zur pseudoortho- und pseudogeminalen Reihe; Molekül- und Gitterstrukturen von **1** und **2** werden diskutiert. **1** und **2** zeigen langwellige Charge-Transfer(CT)-Absorptionen, die in Intensität und Wellenlänge als Folge der unterschiedlichen Donor-Acceptor-Orientierung beträchtlich differieren. – Die Synthese der [3.3]Paracyclophan-Systeme **13** und **14** ging von den Dithia[4.4]paracyclophanen **17/18** aus, die durch Pyrolyse ihrer Disulfone **19/20** die [3.3]Paracyclophane **15** und **16** ergaben. Die Zuordnung zur pseudoortho- und pseudogeminalen Reihe basiert auf der Röntgenstrukturanalyse von **16**. Die Umwandlung von **15** und **16** in **13** bzw. **14** geschah in Analogie zur Synthese von **1** und **2** (**15** → **21** → **23** → **25** → **13** bzw. **16** → **22** → **24** → **26** → **14**). Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen in **13** und **14** wurden untersucht. Im Vergleich zu **1/2** wurden für das Isomerenpaar **13/14** noch ausgeprägtere Intensitätsdifferenzen für die Charge-Transfer-Absorption beobachtet. – Synthese und Eigenschaften des TCNQ-[3.3]Paracyclophans **28** werden mitgeteilt.

Electron Donor-Acceptor Compounds, XXIX¹⁾**Electron Donor-Acceptor Paracyclophanes with 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as Acceptor Unit**

Electron donor-acceptor paracyclophanes **1**, **2**, **13**, and **14** which contain 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as acceptor component have been synthesized. Key intermediates for the syntheses of **1** and **2** were the [2.2]paracyclophanes **5** and **6**, resp., which were prepared via the corresponding dithia[3.3]paracyclophanes. **5** was transformed via **7**, **9**, and **11** into the TCNQ phane **1**, analogously **6** via **8**, **10**, and **12** into the isomeric **2**. X-ray structure analyses of **1** and **2** confirm the assignment to the pseudoortho and pseudogeminal series; molecular and crystal structures of **1** and **2** are discussed. **1** and **2** show charge transfer absorptions at long wavelength which differ considerably in their intensity and wavelength as a consequence of different donor-acceptor orientations. – The syntheses of the [3.3]paracyclophane systems **13** and **14** started from dithia[4.4]paracyclophanes **17/18** which by pyrolysis of their disulfones **19/20** yielded the paracyclophanes **15** and **16**. The assignment to the pseudoortho and pseudogeminal series was established by X-ray structure analysis of **16**. Conversion of **15** and **16** into **13** and **14**, resp., was performed in analogy to the syntheses of **1** and **2** (**15** → **21** → **23** → **25** → **13** and **16** → **22** → **24** →

26 → 14). Electron donor-acceptor interactions in **13** and **14** were investigated. In comparison to 1/2 much more pronounced intensity differences of the charge transfer absorptions are observed for the pair of isomers **13** and **14**. – Synthesis and properties of TCNQ-[3.3]paracyclophane **28** are reported.

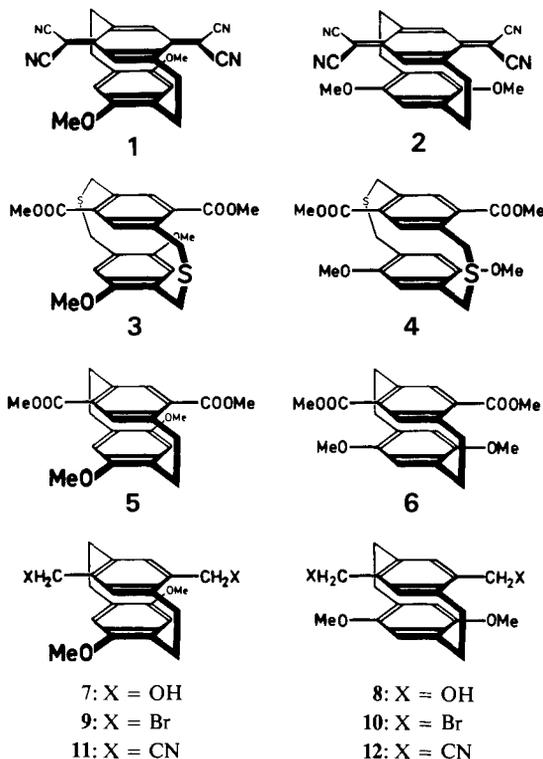
An intramolekularen Chinhydronen mit der Struktur von Paracyclophanen²⁾, Metacyclophanen³⁾ und Metaparacyclophanen⁴⁾ ließen sich Aussagen über Orientierungs- und Abstandsabhängigkeiten der Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen erhalten, die durch Untersuchung konventioneller zwischenmolekularer Donor-Acceptor-Komplexe nicht zugänglich sind. In Fortführung dieser Arbeiten interessierten Cyclophane, in denen Kombinationen anderer, vor allem stärkerer Donoren und Acceptoren in definierter räumlicher Anordnung festgelegt sind. Als Acceptor mit hoher Elektronenaffinität ($E_A \approx 2.8$ eV) sollte 7,7,8,8-Tetracyanquinodimethan (TCNQ), das auch wegen der elektrischen Leitfähigkeit seiner Komplexe besonderes Interesse findet, in Cyclophane eingebaut werden. Wir berichten hier über [2.2]- und [3.3]Paracyclophane, in denen TCNQ als Acceptor-Einheit einem 1,4-dimethoxysubstituierten aromatischen System als Donor in pseudogeminaler und pseudoortho-Anordnung gegenübersteht. Donor-Acceptor-Paracyclophane, die *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) als starken Donor enthalten, werden in den beiden folgenden Arbeiten^{5,6)} beschrieben. Anschließend wird über ein [3.3]Paracyclophan berichtet, in dem TCNQ als Acceptor mit dem Donor TMPD kombiniert ist⁷⁾.

Synthese und spektroskopische Eigenschaften der 4,7-Dimethoxy[2](2,5)tetracyanquinodimethano[2]paracyclophane (**1** und **2**)

*Synthese*⁸⁾: Für den Aufbau einer TCNQ-Cyclophan-Struktur erschien unter dem Gesichtspunkt der Zugänglichkeit geeigneter Vorstufen nur die TCNQ-Synthese aus entsprechenden Bis(cyanmethyl)-Verbindungen analog *Wheland* und *Martin*⁹⁾ geeignet. Zur Synthese von **1** und **2** cyclisierte man daher 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester und 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol zu den entsprechenden 2,11-Dithia[3.3]paracyclophanen **3/4** (Kaliumcarbonat, Methanol/Tetrahydrofuran, 65% Ausb.). Photolyse von **3/4** in Trimethylphosphit ergab **5** und **6**, die sich chromatographisch trennen ließen (65 bzw. 10% Ausb.). Die Zuordnung zur pseudoortho- und pseudogeminalen Struktur von **5** bzw. **6** erfolgte aufgrund des Ausbeute-Verhältnisses (geringere sterische Behinderung der Bildung des pseudoortho-Isomeren) und des Vergleichs der ¹H-NMR-Spektren, da für **5** der transanulare Effekt der Methoxy-Gruppen auf die pseudogeminal dazu angeordneten Protonen des Nachbarrings zu einer Tieffeldverschiebung führt¹⁰⁾ (Daten s. exp. Teil). Diese Zuordnung wurde durch die Röntgenstrukturanalysen der ausgehend von **5** bzw. **6** synthetisierten Verbindungen **1** und **2** bestätigt (s. unten).

Die Reduktion von **5** (Lithiumaluminiumhydrid, Tetrahydrofuran; 89% Ausb.) ergab die Bis(hydroxymethyl)-Verbindung **7**, die mit Bromtrimethylsilan in Dichlormethan in die Bis(brommethyl)-Verbindung **9** übergeführt wurde (93% Ausb.). Daraus erhielt man mit Natriumcyanid (Dimethylsulfoxid, 50°C; 81% Ausb.) das Bis(cyanmethyl)[2.2]paracyclophan **11**. Kondensation mit Dimethylcarbonat, Umsetzung des

Reaktionsproduktes mit Chlorcyan und Oxidation mit Silber(I)-oxid (Einzelheiten s. exp. Teil) ergab das TCNQ-Paracyclophan **1**, das in metallisch glänzenden, dunkelblauen Nadeln erhalten wurde (34% Ausb.).



Eine ganz entsprechende Synthesefolge führte von **6** über **8** (91% Ausb.) zu **10** (89% Ausb.). Die nachfolgenden Schritte erforderten in der pseudogeminalen Reihe – teils wegen der größeren sterischen Behinderung, teils offenbar aufgrund von transanularen Nebenreaktionen – veränderte Reaktionsbedingungen und führten zu ungünstigeren Ausbeuten. Aus **10** entstand **12** mit Natriumcyanid in Hexamethylphosphorsäuretriamid (145 °C, 48% Ausb.); daraus wurde das pseudogeminale TCNQ-Paracyclophan **2** in nur 18proz. Ausbeute erhalten. Für **1** und für **2**, ebenfalls dunkelblaue Kristalle mit metallischem Glanz, stimmen Analysen und Spektren mit den Strukturen überein, die für beide Verbindungen auch durch Röntgenstrukturanalysen gesichert sind (s. unten).

Donor-Acceptor-Wechselwirkungen bei 1 und 2: In den Elektronenspektren von **1** und **2** dominieren die breiten, strukturlosen Charge-Transfer(CT)-Absorptionen, die sich von etwa 550 nm bis weit ins nahe Infrarot erstrecken. Für sie wird ein deutlicher Unterschied zwischen dem pseudoortho- und dem pseudogeminalen Isomeren gefunden: die Extinktion im Maximum der CT-Bande ist beim pseudogeminalen **2** mit $\epsilon = 3225$ um den Faktor 12.5 höher als bei der pseudoortho-Verbindung **1**. Deren Maximum ist aber mit $\lambda = 730$ nm gegenüber **2** ($\lambda_{\max} = 695$ nm) deutlich bathochrom ver-

schoben. Ferner deutet sich bei **1** um 500 nm eine Absorptionsschulter an, die bei **2** nicht beobachtet wird und die auf einen zweiten CT-Übergang bei **1** hinweist. Die gefundenen Absorptionsunterschiede müssen auf die verschiedene Donor-Acceptor-Orientierung in **1** und **2** zurückgeführt werden. Sie entsprechen weitgehend dem Orientierungseffekt, der bei Chinhydronen der Paracyclophan-Reihe gefunden wurde²⁾, so daß sich offenbar auch die hierfür gegebene theoretische Deutung¹¹⁾ auf die TCNQ-Paracyclophane qualitativ übertragen läßt. – Die Absorptionen im kürzerwelligen Teil der Elektronenspektren von **1** und **2** entsprechen den chromophoren Untereinheiten, deren Absorptionen jedoch, wie bei Paracyclophanen üblich, verbreitert und langwellig verschoben sind. Auch in diesem Bereich finden sich bei einem Vergleich von **1** und **2** deutliche Unterschiede, die besonders Wellenlänge und Intensität der dem TCNQ-Teil zuzuordnenden Bande [**1**: $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ($\epsilon = 38055$); **2**: $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ ($\epsilon = 28475$)] und das Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande bei **2** um 350 nm betreffen.

Weitere Synthesen: 4,7-Dibrom-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan wurde über das entsprechend substituierte 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan dargestellt. Diese Synthese war als alternativer Zugang zu **5** und **6** begonnen worden, der jedoch aufgegeben wurde, weil der Halogen-Metall-Austausch bei diesem Dibrom[2.2]paracyclophan unbefriedigend verlief und da sich ergab, daß ein Zugang zur pseudogeminalen Reihe auf diesem Wege unmöglich ist. Dargestellt wurden ferner die pseudoortho- und pseudogeminalen 4,7-Diformyl-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane, die aus **7** und **8** durch Mangandioxid-Oxidation in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten wurden. Beide Verbindungen, die die Kombination eines relativ schwachen Acceptors mit einem mäßig starken Donor enthalten, zeigen in den Elektronenspektren als langwellige Absorptionsschultern ($\lambda \approx 440 \text{ nm}$) Charge-Transfer-Übergänge, deren Absorptionsintensität – wie auch bei **5/6** – für die pseudogeminale Verbindung deutlich höher gefunden wird als für das pseudoortho-Isomere¹²⁾.

Molekül- und Gitterstruktur von **1** und **2**

Über die Zuordnung von **1** und **2** zur pseudoortho- und pseudogeminalen Reihe hinaus waren die Strukturanalysen dieser TCNQ-Paracyclophane aus folgenden Gründen besonders interessant: erstens wegen der transanularen Donor-Acceptor-Überlappung, zweitens wegen der durch die Ringspannung zu erwartenden Deformation der TCNQ-Einheit im Vergleich zum [2.2]Paracyclophan selbst, und drittens wegen der Gitterpackung und der Frage nach zwischenmolekularen Kontakten zwischen dem Donor-Teil eines Cyclophan-Moleküls und dem Acceptor-Teil von Nachbarmolekülen.

Röntgenstrukturanalyse von **1***)

1 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Fdd2* mit $a = 2557.1(3)$, $b = 3182.7(4)$, $c = 978.9(1) \text{ pm}$, $Z = 16$, $D_x = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitätsmessungen (Vierkreisdiffraktometer P2₁ Syntex, monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung) ergaben 2966 unabhängige Reflexe, von denen 1699 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte nach der di-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 30400, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

rekten Methode (MULTAN), die Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome, wobei $R = 0.035$ erreicht wurde¹³). Die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome enthält Tab. 1 (zur Atom-Bezeichnung, die der TCNQ-Bezeichnung entspricht und von der Phan-Nomenklatur abweicht, siehe Abb. 1).

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm²) der Nicht-Wasserstoffatome von **1** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$$

Atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.83178(5)	0.15615(4)	0.0718	261(6)	404(7)	320(7)	32(5)	-0(6)	-14(7)
C(2)	0.82103(5)	0.11452(4)	0.1288(2)	320(6)	357(6)	345(7)	-14(6)	-10(6)	-61(6)
C(3)	0.00035(6)	0.11387(4)	0.2546(2)	341(6)	328(6)	352(7)	-42(6)	6(6)	-29(6)
C(4)	-0.00237(5)	0.15039(4)	0.3437(1)	277(6)	335(6)	299(7)	21(5)	-11(6)	-12(6)
C(5)	0.02771(5)	0.16726(4)	0.3019(2)	280(6)	295(6)	334(7)	39(5)	11(6)	-24(6)
C(6)	0.03086(5)	0.19032(4)	0.1671(2)	311(6)	305(6)	352(7)	14(5)	14(6)	11(6)
C(7)	0.03916(6)	0.16397(5)	-0.0661(2)	359(7)	404(8)	327(7)	33(6)	1(6)	-17(7)
C(8)	-0.03043(6)	0.14796(5)	0.4625(2)	351(7)	372(7)	334(7)	-16(6)	33(6)	-15(6)
C(9)	0.04004(7)	0.07397(5)	0.0669(2)	531(8)	370(7)	369(8)	-25(7)	56(8)	-103(7)
C(10)	0.10186(7)	0.07179(5)	0.0702(2)	543(9)	436(7)	474(9)	110(7)	84(8)	-110(8)
C(11)	0.12397(6)	0.09771(5)	0.1063(2)	357(7)	466(8)	490(9)	140(8)	24(7)	-60(7)
C(12)	0.11207(6)	0.09792(5)	0.3210(2)	427(7)	419(7)	490(8)	143(6)	-32(7)	-5(8)
C(13)	0.11122(6)	0.11961(5)	0.4195(2)	401(7)	505(8)	302(8)	103(7)	-63(7)	34(8)
C(14)	0.12420(6)	0.15075(5)	0.3874(2)	327(6)	494(8)	377(7)	61(6)	-83(7)	-32(7)
C(15)	0.14651(6)	0.16035(5)	0.2590(2)	287(6)	520(8)	477(9)	33(7)	-30(7)	-22(8)
C(16)	0.14521(6)	0.13722(5)	0.1597(2)	317(6)	539(8)	440(8)	74(7)	43(7)	-29(8)
C(17)	0.10277(7)	0.19615(5)	0.4721(2)	464(8)	476(8)	339(8)	-6(7)	-65(7)	-59(7)
C(18)	0.05433(6)	0.21710(4)	0.4003(2)	405(7)	300(6)	325(7)	-20(6)	29(7)	-35(6)
C(7'A)	0.05059(6)	0.20540(5)	-0.1140(2)	439(8)	552(9)	324(7)	06(7)	61(7)	40(7)
C(7'B)	0.03633(7)	0.13395(6)	-0.1725(2)	576(9)	500(9)	315(7)	10(8)	37(8)	-11(8)
C(9'A)	-0.03633(7)	0.10052(5)	0.5618(2)	496(8)	417(7)	415(8)	-62(7)	161(7)	-14(7)
C(9'B)	-0.05370(6)	0.11079(5)	0.4956(2)	481(8)	404(8)	331(7)	-09(7)	00(7)	-46(7)
C(12')	0.07993(3)	0.03660(6)	0.4730(3)	1033(20)	513(9)	609(10)	90(10)	59(10)	124(10)
C(15')	0.17765(8)	0.22014(6)	0.1016(2)	564(9)	626(10)	594(10)	-07(9)	00(9)	11(9)
N(7'A)	0.06030(7)	0.23020(5)	-0.1532(2)	644(9)	631(8)	645(9)	91(7)	119(8)	104(8)
N(7'B)	0.03446(9)	0.11013(6)	-0.2619(2)	1046(10)	734(10)	309(8)	-49(10)	54(9)	-99(8)
N(9'A)	-0.04327(7)	0.20424(5)	0.6460(2)	919(10)	550(8)	654(9)	-160(8)	392(8)	-215(8)
N(9'B)	-0.00318(7)	0.00200(5)	0.5207(2)	057(10)	609(9)	537(9)	-342(8)	119(9)	1(8)
O(12')	0.09374(6)	0.04794(4)	0.3432(1)	903(9)	401(6)	560(7)	110(6)	36(7)	34(6)
O(15')	0.16214(5)	0.20910(4)	0.2355(1)	534(6)	561(6)	520(7)	-130(5)	62(6)	-67(6)

Abb. 1A zeigt die Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht. Die pseudoortho-Orientierung der Donor- und Acceptor-Einheiten wird weitgehend eingehalten, doch weicht das Molekül einer voll-ekliptischen Orientierung analoger Atome beider Ringe durch Verdrehung um die durch die Ringzentren gehende Achse aus; dadurch ergeben sich an den zentralen Bindungen der Methylen-Brücken Torsionen um 27.2 bzw. -24.3°. In der Seitenansicht (Abb. 1B) fällt die starke Deformation der TCNQ-Einheit auf, die in einer vertwisteten Bootform vorliegt; die Ebenen durch C(6)/C(1)/C(2) und durch C(3)/C(4)/C(5) bilden einen Winkel von 28°. Da sich die Ringspannung des [2.2]Paracyclophans stärker auf die leichter deformierbare TCNQ-Einheit auswirkt, ist nicht überraschend, daß die bootförmige Deformation des aromatischen Rings mit Winkeln von 9.8 bzw. 10.2° deutlich geringer als beim unsubstituierten Paracyclophan ist. Trotz der starken Deformation des Moleküls weichen Bindungslängen und Valenzwinkel kaum von den normalen Werten ab mit Ausnahme der zentralen C-C-Bindungen der Methylen-Brücken, die, wie bei [2.2]Paracyclophanen üblich, signifikant verlängert sind [C(9)-C(10): 156.5(3), C(17)-C(18): 157.5(3) pm]. Die Bindungslängen sind in Abb. 1A angegeben, transannuläre Abstände in Abb. 1B; Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel enthält Tab. 2.

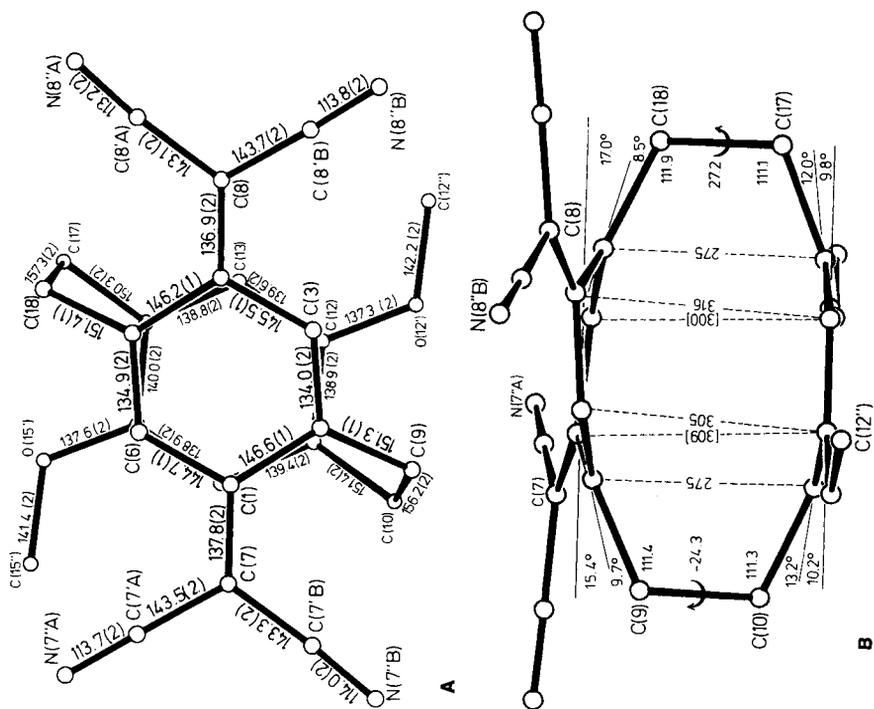


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 in der Aufsicht (A) und Seitenansicht (B)

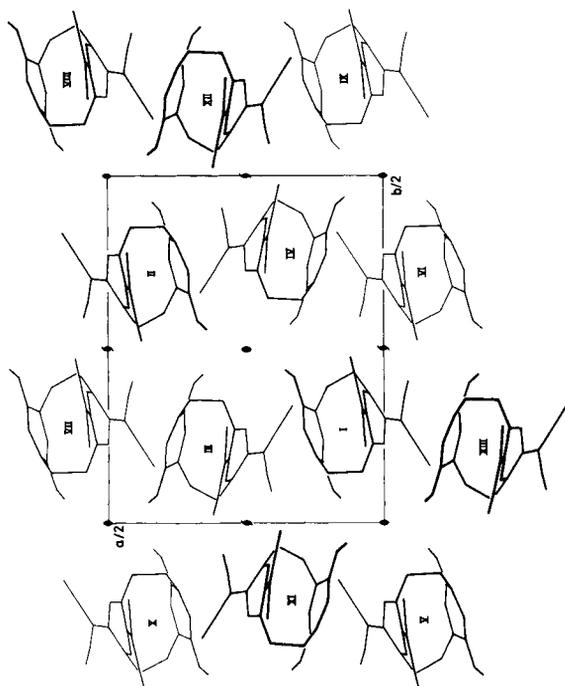


Abb. 2. Gitterpackung von 1 in der Projektion entlang der c-Achse

Tab. 2. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel von **1** (in °; Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle in Klammern)

<u>Bindungswinkel</u>						
C(2) - C(1) - C(6)	116.8(2)	C(10) - C(11) - C(12)	120.6(2)			
C(2) - C(1) - C(7)	124.3(2)	C(10) - C(11) - C(16)	119.7(2)			
C(6) - C(1) - C(7)	118.8(2)	C(12) - C(11) - C(16)	117.7(2)			
C(1) - C(2) - C(3)	116.2(1)	C(11) - C(12) - C(13)	120.0(2)			
C(1) - C(2) - C(9)	123.7(1)	C(11) - C(12) - O(12')	115.6(2)			
C(3) - C(2) - C(9)	119.0(2)	C(13) - C(12) - O(12')	123.7(2)			
C(2) - C(3) - C(4)	123.9(2)	C(12) - C(13) - C(14)	121.3(2)			
C(3) - C(4) - C(5)	116.7(2)	C(13) - C(14) - C(15)	117.8(2)			
C(3) - C(4) - C(8)	119.2(2)	C(13) - C(14) - C(17)	119.2(2)			
C(5) - C(4) - C(8)	124.1(2)	C(15) - C(14) - C(17)	121.0(2)			
C(4) - C(5) - C(6)	115.7(2)	C(14) - C(15) - C(16)	119.7(2)			
C(4) - C(5) - C(18)	124.3(2)	C(14) - C(15) - O(15')	115.5(2)			
C(6) - C(5) - C(18)	119.2(2)	C(16) - C(15) - O(15')	124.2(2)			
C(1) - C(6) - C(5)	123.9(2)	C(11) - C(16) - C(15)	121.4(2)			
C(1) - C(7) - C(7'A)	121.1(2)	C(14) - C(17) - C(18)	111.1(2)			
C(1) - C(7) - C(7'B)	125.3(2)	C(5) - C(18) - C(17)	111.9(2)			
C(7'A) - C(7) - C(7'B)	113.6(2)	C(7) - C(7'A) - N(7'A)	179.2(2)			
C(4) - C(8) - C(8'A)	126.1(2)	C(7) - C(7'B) - N(7'B)	176.4(3)			
C(4) - C(8) - C(8'B)	121.2(2)	C(8) - C(8'A) - N(8'A)	174.7(2)			
C(8'A) - C(8) - C(8'B)	112.6(2)	C(8) - C(8'B) - N(8'B)	177.2(2)			
C(2) - C(9) - C(10)	111.4(2)	C(12) - O(12') - C(12'')	117.8(2)			
C(9) - C(10) - C(11)	111.3(2)	C(15) - O(15') - C(15'')	118.1(2)			
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>						
C(2) - C(1) - C(7) - C(7'B)	1.6(3)					
C(6) - C(1) - C(7) - C(7'A)	-2.9(2)					
C(3) - C(4) - C(8) - C(8'B)	-3.8(3)					
C(5) - C(4) - C(8) - C(8'A)	2.2(3)					
C(13) - C(12) - O(12') - C(12'')	-8.9(3)					
C(16) - C(15) - O(15') - C(15'')	0.4(3)					
C(2) - C(9) - C(10) - C(11)	27.2(2)					
C(5) - C(17) - C(18) - C(14)	-24.3(2)					

Die Gitterpackung (Abb. 2) läßt erkennen, daß eine einfache Stapelung des Typs $\begin{matrix} \square & \square & \square \\ \text{A} & \text{D} & \text{A} \end{matrix}$ entlang den Achsen nicht vorliegt. Mit einem Winkel von 22°, den die Normalen auf den Ringebenen der Cyclophane zur *a*-Achse bilden, kommt es aber zu einer Quasistapelung der Moleküle (I, III, VII, XIII, I...), bei der jeweils die Donor-Seite des einen Moleküls der Acceptor-Seite des Nachbarmoleküls zugewandt ist. Da die Moleküle jedoch um 1/4 der *c*-Achse gegeneinander versetzt sind, bestehen zwischen Donor- und Acceptor-Ringen benachbarter Cyclophane nur wenige kurze Kontakte [C(14,I)...C(3,III): 351.5(2); C(15,I)...C(2,III): 355.7(2) pm]. Für eine stärkere zwischenmolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung im Kristallgitter von **1** gibt es daher keine Anhaltspunkte.

Röntgenstrukturanalyse von 2

2 bildet triklin Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ [$a = 688.7(1)$, $b = 915.4(2)$, $c = 1731.6(3)$ pm, $\alpha = 102.78(2)$, $\beta = 94.32(2)$, $\gamma = 70.86(2)^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 1.302$ gcm $^{-3}$]. Die Intensitätsmessungen (wie bei 1) ergaben 5527 unabhängige Reflexe, von denen 3551 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte durch Patterson-Synthese (Verfeinerung von Schwerpunktskoordinaten und der Orientierung des Moleküls als "rigid body" bis $R \approx 0.3$), dann unter Einbeziehung atomarer Ortskoordinaten nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome; $R = 0.040$. Tab. 3 enthält Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome (zur Atom-Bezeichnung vgl. Abb. 3).

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm 2) der Nicht-Wasserstoffatome von 2 (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Zur Definition der Temperaturfaktoren s. Tab. 1

Atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.6621(2)	0.2127(1)	0.38990(7)	339(6)	321(6)	316(6)	-87(4)	10(5)	35(5)
C(2)	0.6514(2)	0.0894(1)	0.23646(8)	347(6)	342(6)	336(6)	-59(5)	7(5)	9(5)
C(3)	0.5673(2)	0.1599(2)	0.17241(8)	405(6)	387(6)	306(6)	-97(5)	10(5)	15(5)
C(4)	0.4533(2)	0.3263(1)	0.17577(7)	393(6)	407(6)	338(6)	-140(5)	-13(5)	39(5)
C(5)	0.4103(2)	0.4208(1)	0.25460(8)	424(6)	396(5)	358(6)	-110(5)	4(5)	68(5)
C(6)	0.5307(2)	0.3749(1)	0.31460(8)	424(6)	311(6)	313(6)	-94(5)	3(5)	22(5)
C(7)	0.7722(2)	0.1746(1)	0.37654(8)	366(6)	327(6)	336(6)	-79(5)	-6(5)	33(5)
C(8)	0.3839(2)	0.3753(2)	0.10583(8)	550(8)	520(7)	366(7)	-157(6)	-35(6)	144(6)
C(9)	0.6952(2)	-0.0762(2)	0.23176(8)	508(8)	301(6)	385(7)	-20(6)	-56(6)	-18(6)
C(10)	0.5197(3)	-0.1093(3)	0.27105(9)	641(9)	327(6)	591(9)	-112(6)	-44(8)	106(6)
C(9)	0.3251(2)	0.0320(2)	0.27957(8)	476(7)	364(6)	461(7)	-161(5)	-22(6)	109(5)
C(12)	0.2854(2)	0.1465(2)	0.35021(8)	416(6)	447(6)	390(6)	-169(5)	-51(5)	135(5)
C(13)	0.1622(2)	0.3015(2)	0.34943(8)	403(6)	425(6)	352(6)	-125(5)	2(6)	58(5)
C(14)	0.0778(2)	0.3454(2)	0.27307(8)	331(6)	428(6)	419(7)	-75(5)	-12(6)	113(5)
C(15)	0.0877(2)	0.2249(2)	0.21223(8)	379(6)	524(7)	360(6)	-140(5)	-54(6)	116(6)
C(16)	0.2092(2)	0.0702(2)	0.21357(8)	492(7)	439(7)	415(7)	-182(5)	-27(6)	20(6)
C(17)	0.0210(2)	0.5163(2)	0.27199(9)	447(8)	419(7)	402(8)	20(6)	-22(7)	114(6)
C(18)	0.2105(2)	0.5695(2)	0.27479(8)	546(8)	312(6)	407(7)	-30(6)	-29(6)	79(5)
C(7 ^A)	0.7674(2)	0.2949(2)	0.44603(8)	425(7)	395(6)	358(6)	-59(5)	-77(6)	65(5)
C(7 ^B)	0.8989(2)	0.0200(2)	0.38651(8)	479(7)	399(7)	346(7)	-72(6)	-37(6)	42(6)
C(8 ^A)	0.2649(3)	0.5343(3)	0.08979(9)	1816(10)	646(9)	455(8)	-162(9)	-102(9)	273(7)
C(8 ^B)	0.4324(3)	0.2667(2)	0.03851(9)	640(9)	706(9)	347(7)	-202(7)	-69(7)	174(6)
C(12 ^A)	0.3403(3)	0.2072(2)	0.49162(9)	719(10)	604(9)	384(7)	-164(8)	-89(7)	100(7)
C(15 ^A)	0.0039(3)	0.1512(2)	0.07495(9)	602(9)	919(10)	389(8)	-236(8)	-105(7)	67(8)
H(7 ^A)	0.7625(2)	0.3892(2)	0.50205(8)	744(8)	490(7)	445(7)	-62(6)	-146(7)	-12(6)
H(7 ^B)	1.0019(2)	-0.0974(2)	0.40003(8)	822(10)	451(7)	555(8)	39(7)	-81(8)	109(6)
H(8 ^A)	0.1717(4)	0.6590(2)	0.091147(9)	1764(20)	769(10)	707(10)	-12(10)	-115(10)	440(7)
H(8 ^B)	0.4695(3)	0.1813(2)	-0.02091(9)	1017(10)	1000(10)	366(7)	-267(8)	-23(8)	32(8)
O(12 ^A)	0.3910(2)	0.1006(1)	0.41613(6)	630(6)	515(5)	413(5)	-127(4)	-92(5)	196(4)
O(15 ^A)	-0.0120(2)	0.2713(1)	0.14550(6)	557(6)	676(6)	404(5)	-143(5)	-152(5)	120(5)

Abb. 3A zeigt die Molekülstruktur von 2 in der Aufsicht. Angesichts der zusätzlichen Wechselwirkung zwischen den pseudogeminal zueinander angeordneten Substituenten ist überraschend, wie weitgehend auch hier die ekliptische Anordnung der Atome eingehalten wird. Die Seitenansicht (Abb. 3B) zeigt, daß die Deformation des [2.2]Paracyclophan-Systems sehr ähnlich wie in 1 ist. Auch bei 2 ist die Tetracyan-chinodimethan-Einheit weit stärker deformiert als der aromatische Ring; sie bildet auch hier eine vertwistete Bootform, bei der die Ebenen durch C(6)/C(1)/C(2) und durch C(3)/C(4)/C(5) einen Winkel von 23° miteinander bilden. Mit Ausnahme der mittleren Bindungen der Paracyclophan-Brücken [C(9) - C(10): 157.2(1); C(17) - C(18): 157.4(1) pm] liegen Bindungslängen und Valenzwinkel im Bereich des Normalen. Die Bindungslängen sind in Abb. 3A angegeben; einige transannuläre Abstände enthält Abb. 3B. In Tab. 4 sind Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel zusammengestellt.

Tab. 4. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel in **2** (in °)

<u>Bindungswinkel</u>						
C(2) - C(1) - C(6)	116.6(1)	C(10) - C(11) - C(12)	120.3(1)			
C(2) - C(1) - C(7)	125.2(1)	C(10) - C(11) - C(16)	120.5(1)			
C(6) - C(1) - C(7)	117.9(1)	C(12) - C(11) - C(16)	117.5(1)			
C(1) - C(2) - C(3)	117.0(1)	C(11) - C(12) - C(13)	120.1(1)			
C(1) - C(2) - C(9)	123.9(1)	C(11) - C(12) - O(12')	116.1(1)			
C(3) - C(2) - C(9)	118.3(1)	C(13) - C(12) - O(12')	123.4(1)			
C(2) - C(3) - C(4)	124.0(1)	C(12) - C(13) - C(14)	121.0(1)			
C(3) - C(4) - C(5)	116.8(1)	C(13) - C(14) - C(15)	117.7(1)			
C(3) - C(4) - C(8)	116.7(1)	C(13) - C(14) - C(17)	119.7(1)			
C(5) - C(4) - C(8)	124.5(1)	C(15) - C(14) - C(17)	121.3(1)			
C(4) - C(5) - C(6)	116.5(1)	C(14) - C(15) - C(16)	120.0(1)			
C(4) - C(5) - C(18)	123.7(1)	C(14) - C(15) - O(15')	116.2(1)			
C(6) - C(5) - C(18)	118.6(1)	C(16) - C(15) - O(15')	123.6(1)			
C(1) - C(6) - C(5)	124.5(1)	C(11) - C(16) - C(15)	121.5(1)			
C(1) - C(7) - C(7'A)	120.5(1)	C(14) - C(17) - C(18)	111.4(1)			
C(1) - C(7) - C(7'B)	126.9(1)	C(5) - C(18) - C(17)	111.5(1)			
C(7'A) - C(7) - C(7'B)	112.6(1)	C(7) - C(7'A) - N(7'A)	178.9(1)			
C(4) - C(8) - C(8'A)	125.1(1)	C(7) - C(7'B) - N(7'B)	174.9(1)			
C(4) - C(8) - C(8'B)	121.1(1)	C(8) - C(8'A) - N(8'A)	177.0(1)			
C(8'A) - C(8) - C(8'B)	113.8(1)	C(8) - C(8'B) - N(8'B)	179.6(1)			
C(2) - C(9) - C(10)	111.8(1)	C(12) - O(12') - C(12'')	118.5(1)			
C(9) - C(10) - C(11)	110.8(1)	C(15) - O(15') - C(15'')	117.5(1)			
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>						
C(2) - C(9) - C(10) - C(11)	18.0(1)					
C(5) - C(18) - C(17) - C(14)	20.3(1)					
C(2) - C(1) - C(7) - C(7'B)	1.3(1)					
C(6) - C(1) - C(7) - C(7'A)	-4.5(1)					
C(3) - C(4) - C(8) - C(8'B)	-3.5(1)					
C(5) - C(4) - C(8) - C(8'A)	1.9(1)					
C(13) - C(12) - O(12') - C(12'')	13.4(1)					
C(16) - C(15) - O(15') - C(15'')	3.6(1)					

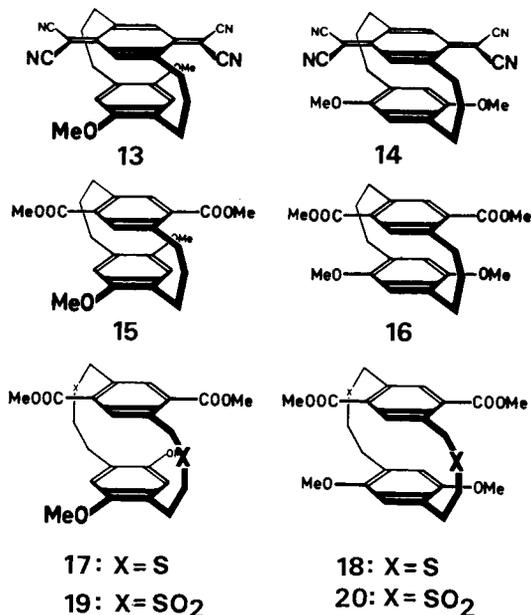
Die Moleküle stapeln entlang der kurzen *a*-Achse nach dem Schema $\overline{D} \overline{A} \overline{D} \overline{A}$. Da jedoch die Normalen auf den Ringebenen mit den Stapelachsen einen Winkel von 28° bilden, sind die einander zugewandten Ringe benachbarter Moleküle im Stapel so gegeneinander versetzt, daß die Überlappung nur den Bereich C(12)/C(13)/C(14)/C(15)/O(15') des einen Moleküls und C(1)/C(2)/C(3)/C(7)/C(7'A)/C(7'B) des anderen Moleküls betrifft. Der zwischenmolekulare Ringebenen-Abstand beträgt 325 pm.

Synthese und Eigenschaften der 5,8-Dimethoxy[3](2,5)tetracyanchinodimethano[3]paracyclophane (**13** und **14**)¹⁴⁾

Die Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** haben gezeigt, daß aufgrund der Ringspannung des [2.2]Paracyclophan-Gerüsts beträchtliche Deformationen der Ringsysteme

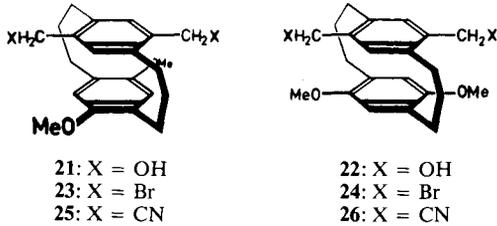
auftreten und besonders die TCNQ-Einheiten von der Planarität sehr stark abweichen. Da außerdem die transanularen Abstände in **1** und **2** wesentlich kürzer sind als in zwischenmolekularen Komplexen von TCNQ, sind **1** und **2** keine optimalen Modellverbindungen, um allgemeinere Schlußfolgerungen über Wechselwirkungen von TCNQ mit Elektron-Donoren abzuleiten. Dagegen sollten die **1** und **2** entsprechenden Verbindungen der [3.3]Paracyclophan-Reihe nahezu planare TCNQ-Einheiten enthalten, und es sollte hier der transanulare TCNQ-Donor-Abstand mit 315–330 pm in der gleichen Größenordnung liegen, wie er für zwischenmolekulare TCNQ-Komplexe gefunden wird.

Synthese: Für die Darstellung von **13** und **14** kamen als Schlüsselverbindungen, die bereits die [3.3]Paracyclophan-Struktur enthalten, die 1,4-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (**15**, **16**) infrage, deren Darstellung aus den entsprechenden Dithia[4.4]paracyclophanen **17/18** durch Pyrolyse der davon abgeleiteten Disulfone möglich sein sollte¹⁵. Der weitere Syntheseweg war dann in Analogie zu der in der [2.2]Paracyclophan-Reihe bewährten Reaktionsfolge durchzuführen.



Die Cyclisierung von 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester und 1,4-Bis-(2-mercaptoethyl)-2,5-dimethoxybenzol (Kaliumcarbonat, Methanol; Verdünnungsprinzip) ergab zwei Isomere, die sich durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton trennen ließen (A: Schmp. 244–245 °C, 23% Ausb.; B: Schmp. 186–188 °C, 18% Ausb.). Eine sichere Zuordnung von A und B zu **17** bzw. **18** ist aufgrund der spektroskopischen Daten nicht möglich. Sie ist aber auch für den weiteren Syntheseweg nicht relevant, weil wegen der bei der Schwefel-Extrusion erfolgenden Ringöffnung die Zugehörigkeit zur pseudoortho- bzw. pseudogeminalen Reihe ohnedies nicht erhalten bleibt. Für die Pyrolyse zu **15/16** wurde daher das aus **17** und **18** durch Oxidation

(*m*-Chlorperbenzoesäure, Chloroform; 93 bzw. 75% Ausb.) erhältliche Gemisch der Disulfone **19/20** eingesetzt. Die bei 580 °C/10⁻³ Torr durchgeführte Pyrolyse ergab nach fraktionierter Kristallisation aus *n*-Hexan die Isomeren **15** (Schmp. 77–78 °C; 29% Ausb.) und **16** (Schmp. 170–171 °C; 14% Ausb.). Die ¹H-NMR-Spektren (s. exp. Teil) von **15** und **16** lassen im Gegensatz zu den entsprechenden [2.2]Paracyclophanen keine eindeutige Zuordnung zur pseudoortho- und pseudogeminalen Reihe zu; auch die Anwendung des Kern-Overhauser-Effektes führte zu keiner voll befriedigenden Klärung. Da durch die Zuordnung von **15** und **16** auch die Struktur aller Folgeprodukte in den beiden Synthesewegen zu **13** und **14** festgelegt ist, wurde die angegebene Zuordnung durch Röntgenstrukturanalyse von **16** bestimmt (s. unten).



In der pseudoortho-Reihe überführte man **15** durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion in **21** (Tetrahydrofuran, 88% Ausb.) und dieses mit Phosphortribromid in **23** (Toluol, 20 °C, 89% Ausb.); die Umsetzung mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid (60–80 °C; 84% Ausb.) ergab **25**. Dessen Kondensation mit Dimethylcarbonat, die Reaktion mit Chlorcyan und die Oxidation mit Silber(I)-oxid zu **13** folgte weitgehend dem für **1** beschriebenen Verfahren. **13** entstand, bezogen auf **25**, in 20proz. Ausbeute. Entsprechend erhielt man in der pseudogeminalen Reihe aus **16** über **22** (89%) und **24** (88%) die Bis(cyanmethyl)-Verbindung **26** (81%), von der aus das pseudogeminale TCNQ-[3.3]Paracyclophan **14** in 11proz. Ausbeute dargestellt werden konnte.

13 und **14** bilden tieffarbige, metallisch glänzende Kristalle. Ihre Struktur ist durch elementaranalytische und spektroskopische Daten gesichert (s. exp. Teil). Röntgenstrukturanalysen waren bisher wegen ungenügender Kristallqualitäten nicht möglich.

Donor-Acceptor-Wechselwirkungen in 13 und 14: In den Elektronenspektren von **13** und **14** tritt die Abhängigkeit der Charge-Transfer(CT)-Absorption von der gegenseitigen Orientierung von Donor und Acceptor noch deutlicher hervor als bei dem Isomerenpaar **1/2**. Wie Abb. 5 zeigt, hat die breite bis ins nahe Infrarot reichende CT-Bande bei **13** im Maximum bei 670 nm den Extinktionskoeffizient $\epsilon = 117$, bei **14** jedoch bei 705 mit $\epsilon = 3450$ die 30fach höhere Extinktion. Im Absorptionsbereich des TCNQ-Chromophors findet man für **14** eine Bande bei 425 nm ($\epsilon = 30480$); die entsprechende Absorptionsbande von **13** liegt bei 423 nm ($\epsilon = 39430$). Diese Bande hat – wie schon bei dem analogen **1** angedeutet war – um 500 nm eine ausgeprägte Schulter, die einem zweiten CT-Übergang der pseudoortho-Verbindung zugeordnet wird. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden²⁾ und theoretischen Berechnungen¹⁾ bei Chinhydronen der Paracyclophan-Reihe.

TCNQ bildet in zwischenmolekularen Komplexen mit starken Donoren durch vollständigen oder partiellen Elektronenübergang Radikalionen. In diesem Zusammen-

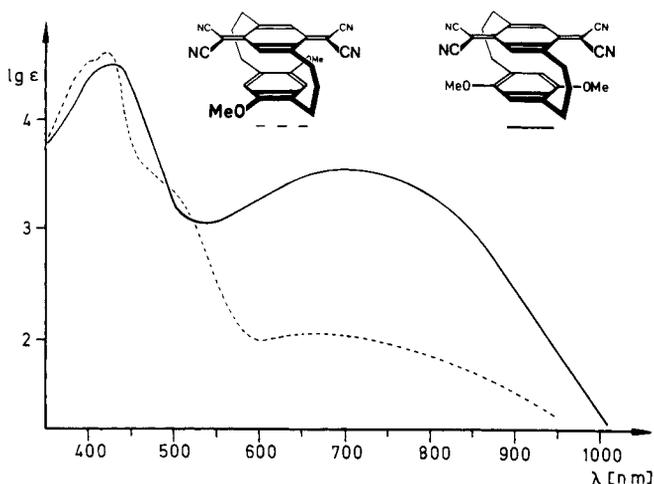


Abb. 5. Elektronenspektren der isomeren TCNQ-Paracyclophane **13** und **14** (in Chloroform)

hang, der an anderer Stelle ausführlicher behandelt wird⁷⁾, interessierte für die Paracyclophane **13** und **14**, in denen TCNQ intramolekular mit einem Donor verbunden ist, die Frage, ob diese Verbindungen in einem diradikalisch-zwitterionischen Zustand vorliegen. ESR-Untersuchungen an **14** in Dichlormethan-Lösung und als Kristallpulver schlossen Paramagnetismus aus¹⁶⁾, nicht jedoch das Vorliegen eines zwitterionischen Grundzustands, in dem die Radikalelektronen zu einem Singulettzustand gekoppelt sind. Für die langwelligen CT-Banden von **13** und **14** wäre jedoch im Falle eines zwitterionischen Grundzustandes im Gegensatz zu normalen CT-Übergängen, die aus einem weitgehend unpolaren Grundzustand in einen stärker polaren Anregungszustand führen, eine negative Solvatochromie zu erwarten. Die Untersuchung der Lösungsmitte-abhängigkeit der CT-Bande von **14** hat dafür keine Anhaltspunkte ergeben. Gegen eine stärkere Ladungsübertragung von der Donor- auf die TCNQ-Einheit im Grundzustand von **13** und **14** spricht auch, daß für beide Verbindungen die $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Frequenz des IR-Spektrums mit 2220 cm^{-1} im normalen Bereich liegt (TCNQ: 2227 ; TCNQ⁻: 2182 cm^{-1})⁷⁾.

Leitfähigkeitsmessungen an Preßlingen von **13** und **14** ergaben ebenso wie für **1** Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-8} - 10^{-9}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$; in vorläufigen Versuchen ermittelte Photoleitfähigkeiten erfordern weitere Messungen¹⁷⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **16**

Da im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der [2.2]Paracyclophan-Reihe für die Isomeren **13/14** und ihre Vorstufen eine eindeutige Zuordnung zur pseudoortho- und pseudo-geminalen Reihe aufgrund ¹H-NMR-spektroskopischer Daten nicht möglich war, wurde die Isomeren-Zuordnung durch Röntgenstrukturanalyse festgelegt. **16** kristallisiert in monoklinen Nadeln der Raumgruppe $P2_1/a$ [$a = 875.3(1)$, $b = 1236.4(1)$, $c = 1974.3(2)$ pm, $\beta = 99.31(2)^\circ$; $D_x = 1.30\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$]. Die Intensitätsmessungen (s. oben) ergaben 5118 Reflexe, von denen 3871 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96\ \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte nach der

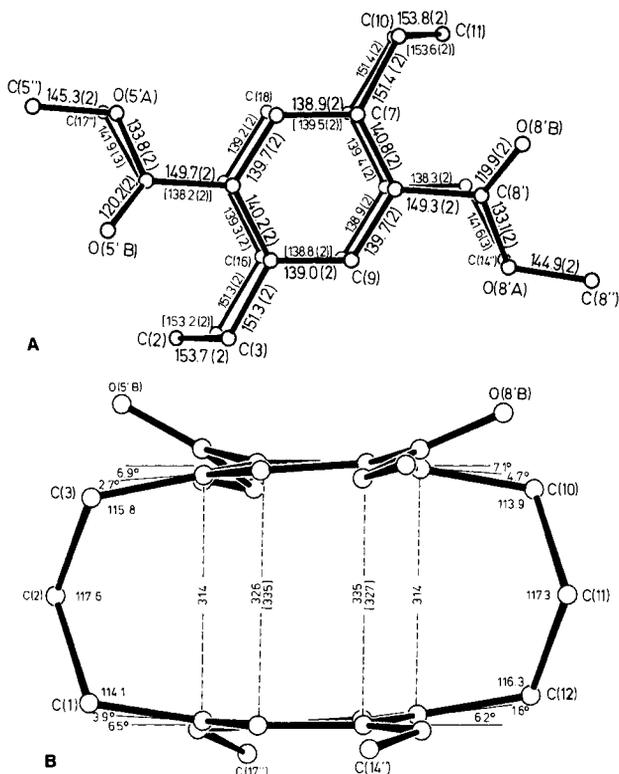


Abb. 6. Molekülstruktur von 16 in der Aufsicht (A) und Seitenansicht (B)

Tab. 5. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 16 (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Zur Definition der Temperaturfaktoren s. Tab. 1

	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(1)	-0.87667(18)	0.55734(14)	0.18923(9)	312(8)	453(9)	523(10)	27(7)	43(7)	25(8)
C(2)	-0.88652(18)	0.63118(13)	0.14080(8)	346(8)	483(9)	489(9)	47(7)	-29(7)	10(7)
C(3)	0.12594(17)	0.78678(12)	0.17182(8)	378(8)	344(8)	418(9)	49(7)	27(7)	3(7)
C(4)	0.27718(15)	0.65281(11)	0.19563(7)	328(7)	281(7)	372(7)	-31(6)	48(6)	18(6)
C(5)	0.35686(16)	0.58192(11)	0.16181(7)	314(7)	326(7)	345(7)	-55(6)	54(6)	-2(6)
C(6)	0.47699(16)	0.51783(12)	0.19554(7)	324(7)	336(8)	480(8)	-22(6)	117(6)	-28(6)
C(7)	0.53949(15)	0.52485(11)	0.26556(7)	276(7)	346(7)	487(8)	-24(6)	82(6)	44(6)
C(8)	0.46740(16)	0.69887(11)	0.38111(7)	322(7)	344(7)	337(7)	-40(6)	57(6)	24(6)
C(9)	0.33582(16)	0.66636(11)	0.26848(7)	345(7)	362(7)	358(8)	-17(6)	81(6)	-18(6)
C(10)	0.63968(18)	0.43989(14)	0.29985(9)	312(8)	451(9)	482(9)	48(7)	72(7)	55(7)
C(11)	0.57893(18)	0.36962(13)	0.35231(8)	359(8)	428(9)	455(9)	88(7)	54(7)	85(7)
C(12)	0.43446(18)	0.29528(13)	0.32462(9)	394(9)	347(8)	570(10)	63(7)	111(7)	85(8)
C(13)	0.28611(16)	0.35076(11)	0.29258(8)	322(7)	300(7)	498(9)	-17(6)	99(7)	54(6)
C(14)	0.28742(16)	0.42179(12)	0.32968(7)	352(8)	370(8)	417(8)	-22(7)	83(6)	32(6)
C(15)	0.88687(16)	0.48581(12)	0.29638(8)	325(7)	352(8)	483(9)	8(7)	124(7)	6(7)
C(16)	0.83561(16)	0.47572(11)	0.22635(7)	293(7)	357(8)	470(9)	-23(6)	77(6)	41(7)
C(17)	0.89923(17)	0.39481(12)	0.19112(8)	373(8)	359(8)	458(9)	-58(7)	79(7)	-1(7)
O(1)	0.22524(17)	0.33464(12)	0.22356(8)	385(8)	385(8)	520(10)	-29(7)	144(7)	-11(7)
O(5')	0.31579(17)	0.57498(13)	0.88535(8)	353(8)	497(9)	377(8)	-59(7)	66(7)	-40(7)
O(5'')	0.29880(33)	0.46386(25)	-0.01188(11)	787(17)	1023(20)	467(12)	19(16)	-23(11)	-32(12)
O(8')	0.53414(19)	0.63681(12)	0.37342(8)	448(9)	418(9)	385(8)	-25(7)	38(7)	23(7)
O(8'')	0.48916(36)	0.72442(24)	0.47466(11)	959(19)	928(18)	377(11)	98(16)	26(11)	-162(11)
O(14')	0.17638(38)	0.49271(21)	0.43924(11)	771(15)	832(17)	466(12)	238(13)	138(11)	-41(11)
O(17')	0.87462(31)	0.28797(18)	0.88885(12)	891(17)	578(13)	589(13)	1(12)	38(12)	-178(11)
O(5'A)	0.34196(14)	0.47631(9)	0.86187(5)	628(7)	584(7)	416(6)	10(6)	48(5)	-171(5)
O(5'B)	0.26902(15)	0.64924(10)	0.84848(5)	621(9)	635(8)	396(6)	54(7)	27(6)	72(6)
O(8'A)	0.43417(14)	0.68998(10)	0.40481(5)	653(8)	838(9)	366(6)	172(7)	10(6)	-132(6)
O(8'B)	0.66377(14)	0.61637(11)	0.48878(6)	532(8)	945(10)	575(8)	87(7)	-138(6)	-161(7)
O(14'')	0.26108(13)	0.42765(8)	0.39935(5)	526(7)	651(8)	442(7)	171(6)	66(5)	-7(6)
O(17'')	0.83547(14)	0.38283(9)	0.12277(6)	638(8)	524(7)	484(7)	46(6)	-11(6)	-89(5)

direkten Methode (MULTAN), die Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome; Konvergenz bei $R = 0.043$. Die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome enthält Tab. 5 (zur Atombezeichnung entsprechend der Phan-Nomenklatur s. Abb. 6A).

Abb. 6A zeigt die Molekülstruktur von **16** in der Aufsicht, Abb. 6B in der Seitenansicht. Außer der Bestätigung der pseudogeminalen Struktur von **16** interessierten auch Details der Molekülstruktur, da es sich unseres Wissens um die erste Strukturanalyse eines substituierten [3.3]Paracyclophans handelt. Im Vergleich zum unsubstituiert-

Tab. 6. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel von **1** (in °; Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle in Klammern)

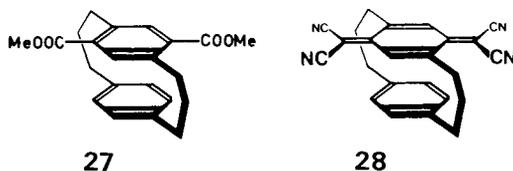
<u>Bindungswinkel</u>							
C(2) - C(1) - C(16)	114.1(1)	C(14) - C(13) - C(18)	117.3(1)				
C(1) - C(2) - C(3)	117.6(1)	C(13) - C(14) - O(15)	120.6(1)				
C(2) - C(3) - C(4)	115.8(1)	C(13) - C(14) - O(14')	116.0(1)				
C(3) - C(4) - C(5)	123.9(1)	C(15) - C(14) - C(14')	123.4(1)				
C(3) - C(4) - C(9)	119.4(1)	C(14) - C(15) - C(16)	121.5(1)				
C(5) - C(4) - C(9)	116.6(1)	C(1) - C(16) - C(15)	120.5(1)				
C(4) - C(5) - C(6)	119.8(1)	C(1) - C(16) - C(17)	121.5(1)				
C(4) - C(5) - C(5')	121.0(1)	C(15) - C(16) - C(17)	117.8(1)				
C(6) - C(5) - C(5')	119.2(1)	C(16) - C(17) - C(18)	120.3(1)				
C(5) - C(6) - C(7)	123.1(1)	C(16) - C(17) - O(17')	115.7(1)				
C(6) - C(7) - C(8)	116.5(1)	C(18) - C(17) - O(17')	123.9(1)				
C(6) - C(7) - C(10)	119.2(1)	C(13) - C(18) - C(17)	121.5(1)				
C(8) - C(7) - C(10)	124.1(1)	C(5) - C(5') - O(5'A)	112.0(1)				
C(7) - C(8) - C(9)	119.7(1)	C(5) - C(5') - C(5'B)	124.7(1)				
C(7) - C(8) - C(8')	121.4(1)	O(5'A) - C(5') - O(5'B)	123.2(1)				
C(9) - C(8) - C(8')	118.9(1)	C(8) - C(8') - O(8'A)	112.1(1)				
C(4) - C(9) - C(8)	123.0(1)	C(8) - C(8') - O(8'B)	125.3(1)				
C(7) - C(10) - C(11)	113.9(1)	O(8'A) - C(8') - O(8'B)	122.5(2)				
C(10) - C(11) - C(12)	117.3(1)	C(5') - O(5'A) - C(5'')	114.7(2)				
C(11) - C(12) - C(13)	116.3(1)	C(8') - O(8'A) - C(8'')	116.6(2)				
C(12) - C(13) - C(14)	122.0(1)	C(14) - O(14') - C(14'')	117.3(1)				
C(12) - C(13) - C(18)	120.7(1)	C(17) - O(17') - C(17'')	118.0(1)				
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>							
C(6) - C(5) - C(5') - O(5'A)	31.1(2)						
C(4) - C(5) - C(5') - O(5'B)	32.8(2)						
C(9) - C(8) - C(8') - O(8'A)	20.1(2)						
C(7) - C(8) - C(8') - O(8'A)	22.3(2)						
C(5) - C(5') - O(5'A) - C(5'')	177.8(2)						
C(8) - C(8') - O(8'A) - C(8'')	-177.9(2)						
C(18) - C(17) - O(17') - C(17'')	15.8(2)						
C(15) - C(14) - O(14') - C(14'')	7.4(2)						
O(5'B) - C(5') - O(5'A) - C(5'')	- 4.3(2)						
O(8'B) - C(8') - O(8'A) - C(8'')	- 0.3(3)						

ten [3.3]Paracyclophan¹⁸⁾ überrascht, daß die aromatischen Ringe nahezu deckungsgleich zueinander stehen, obwohl durch die pseudogeminale Anordnung der vier Substituenten transanular eine zusätzliche sterische Wechselwirkung auftritt; die Ringzentren sind nur in der C(5)···C(8)-Achse um 17 pm gegeneinander verschoben, während für das unsubstituierte [3.3]Paracyclophan entlang der Achse durch die Brückenkopf-atome eine Verschiebung von 19 und senkrecht dazu eine Verschiebung von 44 pm gefunden wurde. Die Methylen-Brücken liegen in „Sesselform“ vor, wobei die mittleren CH₂-Gruppen den Ring-Substituenten nicht abgewandt, sondern in Richtung auf diese Substituenten angeordnet sind.

Die Bindungslängen sind in Abb. 6A, einige transanulare Abstände in Abb. 6B angegeben. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel enthält Tab. 6.

Synthese und Eigenschaften von [3](2,5)-Tetracyanchinodimethano[3]paracyclophan (28)

Zum spektroskopischen Vergleich mit den TCNQ-Donor-[3.3]Paracyclophanen **13** und **14** sollte [3](2,5)-Tetracyanchinodimethano[3]paracyclophan (**28**) dargestellt werden, in dem der TCNQ-Einheit im [3.3]Paracyclophan-System ein aromatischer Ring ohne weitere Donor-Substituenten gegenübersteht. Als günstige Ausgangsverbindung für **28** kam [3.3]Paracyclophan-5,8-dicarbon säure-dimethylester (**27**) infrage, dessen Darstellung an anderer Stelle beschrieben wird⁷⁾.



Die Überführung von **27** in **28** folgte weitgehend den oben beschriebenen Synthesen von **1**, **2**, **13** und **14**: Reduktion von **27** zum Bis(hydroxymethyl)[3.3]paracyclophan, Umwandlung über die Bis(brommethyl)-Verbindung in das Bis(cyanmethyl)[3.3]paracyclophan, anschließende Kondensation mit Dimethylcarbonat, Reaktion mit Chlorcyan und Oxidation mit Silber(I)-oxid lieferte **28** in befriedigender Ausbeute.

Das Elektronenspektrum von **28** wird ganz von der Absorption des TCNQ-Chromophors [$\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$ ($\epsilon = 41020$)] beherrscht. Eine Charge-Transfer-Absorption tritt nur als langwellige Schulter [$\lambda_{\text{sh}} \approx 530 \text{ nm}$ ($\epsilon = 795$)] auf, wie es ähnlich auch für das **28** entsprechende [2]Tetracyanchinodimethano[2]paracyclophan beschrieben wurde⁸⁾. Der außerordentliche Unterschied in den CT-Absorptionen zwischen **28** einerseits sowie **13** und **14** andererseits (Abb. 5) drückt den Unterschied in der Donorstärke zwischen den aromatischen Systemen mit und ohne Methoxy-Substituenten aus.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, Hannover, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

14,17-Dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (3/4): Eine Lösung von 3.80 g (10.0 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester und 2.30 g (10.0 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol in 250 ml Tetrahydrofuran/Methanol (2:1) tropfte man innerhalb von 8 h zu einer siedenden Lösung von 3.30 g (23.9 mmol) Kaliumcarbonat in 2 l Methanol. Nach 30 min weiteren Rührens unter Rückfluß wurden die Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert: 2.91 g (65%) 3/4-Gemisch (laut $^1\text{H-NMR}$ Verhältnis 3:2), Schmp. 154–157°C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$ (448.6) Ber. C 58.91 H 5.39 S 14.30 Gef. C 58.97 H 5.20 S 14.49

12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (5 und 6): Eine Suspension von 6.0 g (13.38 mmol) 3/4-Gemisch in 2 l Trimethylphosphit wurde mit einer 700-W-Quecksilber-Hochdrucklampe 16 h bei Raumtemp. unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Man entfernte Trimethylphosphit durch Abdampfen i. Vak. und erhielt nach Zusatz von 50 ml Methanol zum Rückstand in der Kälte Kristalle von 5/6. Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan ergab reines 5 (größerer R_F -Wert) und 6.

5: 3.85 g (65%), gelbe Kristalle, Schmp. 159–160°C (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.4–4.0 (m, 8H), 3.68 (s, 6H), 3.91 (s, 6H), 5.78 (s, 2H), 7.44 (s, 2H). – MS: m/z = 384 (50%, M^+), 189 (5), 164 (100), 134 (20) u.a.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (384.4) Ber. C 68.74 H 6.29 5: Gef. C 68.77 H 6.42

6: Gef. C 68.80 H 6.57

6: 0.57 g (10%), gelbe Kristalle, Schmp. 170–171°C (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.5–3.5 (m, 6H), 4.1–4.4 (m, 2H), 3.57 (s, 6H), 3.92 (s, 6H), 5.81 (s, 2H), 7.26 (s, 2H). – MS: m/z = 384 (30%, M^+), 189 (3), 164 (100), 149 (17), 134 (20) u.a.

pseudoortho-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dimethanol (7): Zu einer Suspension von 1.25 g (32.96 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 2.0 g (5.20 mmol) 5 in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend erhitze man 6 h unter Rückfluß, versetzte nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser und verd. Schwefelsäure, trennte nach Zusatz von 600 ml Ether die wäßrige Phase ab und extrahierte sie mit Ether. Die etherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Kristallisation aus Ether ergab 1.52 g (89%) 7, farblose Nadeln, Schmp. 121–122°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.3–3.5 (m, 8H), 3.65 (s, 6H), 4.36 und 4.67 (AB, J = 12.82 Hz, 4H), 5.90 (s, 2H), 6.67 (s, 2H). – MS: m/z = 328 (60%, M^+), 310 (8), 164 (100), 134 (22) u.a.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (328.4) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.29 H 7.56

pseudoortho-4,7-Bis(brommethyl)-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan (9): Zu einer Lösung von 1.0 g (3.04 mmol) 7 in 100 ml Dichlormethan gab man unter Rühren 1.75 g (11.43 mmol) Bromtrimethylsilan und rührte 50 min bei 20°C. Nach Zusatz einer Lösung von 2 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser rührte man weitere 5 min, trennte die organische Phase ab und engte sie nach Waschen und Trocknen i. Vak. ein. Nach Kristallisation aus Methylcyclohexan: 1.29 g (93%) 9, Schmp. 169–170°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.3–3.5 (m, 8H), 3.65 (s, 6H), 4.15 und 4.45 (AB, J = 10.30 Hz, 4H), 5.86 (s, 2H), 6.63 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$ (454.2) Ber. C 52.89 H 4.88 Br 35.18 Gef. C 53.08 H 5.00 Br 34.98

pseudoortho-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-diacetonitril (11): Zu 135 mg (2.75 mmol) Natriumcyanid in 15 ml Dimethylsulfoxid gab man bei 40–50°C unter Stickstoff 500 mg (1.10 mmol) 9 in kleinen Portionen. Man rührte noch 20 min bei 60°C und 10 min bei 80°C, goß dann in 50 ml Wasser, saugte das ausgefallene 11 ab, reinigte durch Chromatographie aus Dichlormethan an Kieselgel und kristallisierte aus Methanol: 310 mg (81%) 11, farblose Kristalle,

Schmp. 215–216°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.3\text{--}3.5$ (m, 8H), 3.51 und 3.54 (AB, 4H), 3.70 (s, 6H), 6.01 (s, 2H), 6.74 (s, 2H). – MS: $m/z = 346$ (42%, M^+), 164 (100), 134 (15) u. a.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (346.4) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.09 Gef. C 76.27 H 6.68 N 8.04

pseudoortho-4,7-Dimethoxy[2](2,5)tetracyanchinodimethano[2]paracyclophan (1): Zu 250 mg (0.72 mmol) **11** in 10 ml Dimethylcarbonat wurden im Stickstoffstrom unter kräftigem Rühren 700 mg (6.24 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß setzte man 5 ml Toluol zu, destillierte im schwachen Wasserstrahl-Vak. weitgehend ab und wiederholte dies nach Zugabe eines Gemischs aus 8 ml Dimethylcarbonat und 8 ml Toluol. Zu dem Rückstand gab man 5 ml Toluol, leitete unter Kühlung mit Eiswasser 6 ml Chlorcyan, das in einer Kühlfalle (0°C) kondensiert worden war, im Stickstoffstrom ein und erwärmte innerhalb von 2 h auf 60°C. Der durch Abdampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wurde mit 20 ml 25proz. Kalilauge versetzt, 1 h bei Raumtemp. gerührt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Den Niederschlag saugte man ab, trocknete, löste in 25 ml Aceton, versetzte mit 400 mg Silber(I)-oxid und rührte 30 min bei 20°C. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert: 97 mg (34%) **1**, metallisch glänzende, dunkelblaue Nadeln (aus Acetonitril), Zers. >260°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5\text{--}4.0$ (m, 8H), 3.77 (s, 6H), 6.11 (s, 2H), 6.65 (verbr. s, 2H). – MS: $m/z = 394$ (100%, M^+), 189 (22), 164 (55), 149 (17), 134 (40) u. a.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (394.3) Ber. C 73.08 H 4.60 N 14.20 Gef. C 73.20 H 4.57 N 14.14

pseudogem.-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dimethanol (8): Zu einer Suspension von 0.65 g (17.13 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 1.0 g (2.60 mmol) **6** in 90 ml Tetrahydrofuran und erhitzte anschließend 6 h unter Rückfluß. Aufarbeitung wie bei 7: 0.78 g (91%) **8**, Schmp. 197–198°C (aus Ether). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5\text{--}3.6$ (m, 8H), 3.66 (s, 6H), 4.63 (s, 4H), 5.92 (s, 2H), 6.53 (s, 2H). – MS: $m/z = 328$ (62%, M^+), 310 (9), 164 (100), 134 (22) u. a.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (328.4) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.93 H 7.44

pseudogem.-4,7-Bis(brommethyl)-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan (10): Darstellung entsprechend **9** aus 0.60 g (1.83 mmol) **8** in 150 ml Dichlormethan/Chloroform (2:1) und 1.05 g (6.86 mmol) Bromtrimethylsilan: 740 mg (89%) **10**, Schmp. 162–163°C, nach Umkristallisation aus Methylcyclohexan Schmp. 170–171°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.6\text{--}3.6$ (m, 8H), 3.60 (s, 6H), 4.28 und 4.99 (AB, $J = 10.3$ Hz, 4H), 5.82 (s, 2H), 6.37 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$ (454.2) Ber. C 52.89 H 4.88 Br 35.18 Gef. C 52.87 H 4.68 Br 35.23

pseudogem.-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-diacetonitril (12): 0.70 g (1.54 mmol) **10** gab man bei 145°C unter Stickstoff zu einer Lösung von 525 mg (10.7 mmol) Natriumcyanid in 28 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid und rührte 10 min bei 145°C. Anschließend goß man auf Eiswasser, extrahierte mit 500 ml Ether/Benzol (1:1), trocknete den Extrakt und engte i. Vak. ein. Chromatographie des Rückstands aus Dichlormethan an Kieselgel ergab 255 mg (48%) **12**, Schmp. 216–217°C (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.7\text{--}3.65$ (m, 8H), 3.68 (s, 6H), 3.75 und 4.08 (AB, $J = 19.0$ Hz, 4H), 5.93 (s, 2H), 6.59 (s, 2H). – MS: $m/z = 346$ (38), 164 (100), 134 (16) u. a.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (346.4) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.09 Gef. C 76.11 H 6.59 N 8.05

pseudogem.-4,7-Dimethoxy[2](2,5)tetracyanchinodimethano[2]paracyclophan (2): Darstellung wie bei **1** [270 mg (0.78 mmol) **12**, 10 ml Dimethylcarbonat und 750 mg (6.68 mmol) Kalium-*tert*-butylat; 6 ml Chlorcyan]. Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan und Umkristallisa-

tion aus Acetonitril ergab 56 mg (18%) **2**; dunkelblaue, metallisch glänzende Kristalle, Zers. > 330 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.5–2.9 (m, 4H), 3.5–4.0 (m, 4H), 3.81 (s, 6H), 6.11 (s, 2H), 6.34 (s, 2H). – MS: *m/z* = 394 (100%, M⁺), 189 (30), 164 (75), 149 (20), 134 (50) u. a.

C₂₄H₁₈N₄O₂ (394.4) Ber. C 73.08 H 4.60 N 14.20 Gef. C 73.01 H 4.62 N 14.19

5,8-Dibrom-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophane: Eine Lösung von 5.75 g (25 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol und 10.5 g (25 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol in 1 l Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1 : 1) tropfte man innerhalb 36 h zu einer Suspension von 50 g Kaliumcarbonat in 1 l eines siedenden Gemischs aus Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1 : 1). Nach weiteren 6 h Rühren unter Rückfluß entfernte man den größten Teil des Tetrahydrofurans i. Vak., goß die zurückbleibende Reaktionsmischung in das dreifache Volumen Eiswasser, saugte den Niederschlag ab, trocknete und chromatographierte aus Chloroform an Kieselgel: 5.3 g (43%); Schmp. 228–234 °C; das Gemisch der beiden diastereomeren Dithia[3.3]paracyclophane enthält die pseudoortho- und pseudogeminalen Isomeren laut ¹H-NMR im Verhältnis 10 : 3.

C₁₈H₁₈Br₂O₂S₂ (490.3) Ber. C 44.10 H 3.70 Br 32.59 S 13.07
Gef. C 44.39 H 3.77 Br 32.66 S 13.03

pseudoortho-4,7-Dibrom-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan: 490 mg (1.0 mmol) des oben beschriebenen Isomerengemischs der Dithia[3.3]paracyclophane in 500 ml Trimethylphosphit wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. 8 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (450 W) bestrahlt. Man destillierte i. Vak. das Trimethylphosphit ab, löste den Rückstand in Benzol und chromatographierte an Kieselgel: 298 mg (70%), Schmp. 115–116 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.5–3.4 (m, 8H), 3.75 (s, 6H), 6.41 (s, 2H), 6.76 (s, 2H).

C₁₈H₁₈Br₂O₂ (426.2) Ber. C 50.73 H 4.25 Br 37.50 Gef. C 50.94 H 4.44 Br 37.71

pseudoortho-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbaldehyd: 500 mg (1.52 mmol) **7** gab man zu einer gut gerührten Suspension von 8.9 g (10 mmol) aktivem Mangandioxid in 250 ml Aceton und rührte 15 h unter Stickstoff bei 25 °C. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. löste man in 10 ml Chloroform und filtrierte über eine kurze Kieselgel-Säule. Nach Umkristallisation aus Ether/Chloroform 463 mg (94%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 195–196 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.1–4.0 (m, 8H), 3.65 (s, 6H), 5.61 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 10.02 (s, 2H).

C₂₀H₂₀O₄ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.02 H 6.31

pseudogem.-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbaldehyd: 250 mg (0.76 mmol) **8** wurden entsprechend der Umsetzung von **7** mit 4.45 g (5.0 mmol) aktivem Mangandioxid in 125 ml Aceton umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Ether/Chloroform 221 mg (90%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 211–212 °C.

C₂₀H₂₀O₄ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.32 H 6.42

6,9-Dimethoxy-2,13-dithia[4.4]paracyclophan-16,19-dicarbonsäure-dimethylester (17/18): 5.70 g (15 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester¹⁹⁾ und 3.87 g (15 mmol) 1,4-Bis(2-mercaptoethyl)-2,5-dimethoxybenzol¹⁵⁾ in 500 ml Methanol/Tetrahydrofuran (4 : 1) tropfte man innerhalb 10 h unter Rühren zu einer siedenden Lösung von 8.0 g (57.8 mmol) Kaliumcarbonat in 2 l Methanol. Nach Beendigung des Zutropfens erhitze man noch 30 min unter Rückfluß, dampfte die Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte aus Dichlormethan an Kieselgel. Das erhaltene Gemisch der Isomeren **17/18** wurde mit Aceton getrennt, in dem das Isomere A wesentlich weniger löslich ist als das Isomere B (Zuordnung zu pseudoortho/pseudogeminal nicht eindeutig geklärt).

A: 1.66 g (23%), Schmp. 244–245°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–2.6 (m, 4H), 3.0–3.6 (m, 4H), 3.15 und 4.45 (AX, *J* = 14 Hz, 4H), 3.69 (s, 6H), 3.91 (s, 6H), 6.33 (s, 2H), 7.36 (s, 2H).

C₂₄H₂₈O₆S₂ (476.6) Ber. C 60.48 H 5.92 S 13.45 Gef. C 60.52 H 6.09 S 13.63
Molmasse Ber. 476.1327 Gef. 476.1318 (MS)

B: 1.27 g (18%), Schmp. 186–188°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–2.3 (m, 2H), 2.6–3.3 (m, 6H), 3.25–4.72 (AX, *J* = 14.6 Hz, 4H), 3.63 (s, 6H), 3.90 (s, 6H), 6.34 (s, 2H), 7.66 (s, 2H).

C₂₄H₂₈O₆S₂ (476.6) Ber. C 60.48 H 5.92 S 13.45 Gef. C 60.41 H 6.17 S 13.70
Molmasse Ber. 476.1327 Gef. 476.1349 (MS)

6,9-Dimethoxy-2,13-dithia[4.4]paracyclophan-16,19-dicarbonsäure-dimethylester-2,2,13,13-tetraoxid (19/20)

a) Zu einer Lösung von 1.0 g (2.1 mmol) des voranstehend beschriebenen Isomeren A in 150 ml Chloroform tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von 2.0 g (11.6 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml Chloroform und rührte 6 h. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer Lösung von 1.5 g Kaliumhydroxid in 250 ml Wasser geschüttelt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen, nach Prüfung auf Peroxidfreiheit (DC) getrocknet, i. Vak. eingengt und aus Dichlormethan/Aceton (15:1) an Kieselgel chromatographiert: 0.85 g (75%), Schmp. 264–266°C (unter Stickstoff).

b) Ein ganz entsprechender Ansatz mit 1.0 g (2.1 mmol) des Isomeren B gab 1.05 g (93%), Schmp. 335–340°C (unter Stickstoff).

C₂₄H₂₈O₁₀S₂ (540.6) Ber. C 53.32 H 5.22 S 11.86 a) Gef. C 53.25 H 5.44 S 12.03
b) Gef. C 53.43 H 5.20 S 12.02

14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (15/16): 300 mg **19/20**-Gemisch wurden im Laufe von 1.5 h bei 10⁻³ Torr durch eine Pyrolysezone von 580°C sublimiert (Verdampfungszone 230–280°C). Das Pyrolysat von 10 Ansätzen wurde in Dichlormethan gelöst und aus Cyclohexan/Essigester (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Das **15/16**-Gemisch trennte man durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan, in dem das pseudoortho-Isomere **15** besser löslich ist.

15: 655 mg (29%), Schmp. 77–78°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.6 (m, 12H), 3.74 (s, 6H), 3.91 (s, 6H), 6.23 (s, 2H), 7.54 (s, 2H). – MS: *m/z* = 412 (100%, M⁺).

C₂₄H₂₈O₆ (412.5) Ber. C 69.88 H 6.84 **15:** Gef. C 70.07 H 6.80
16: Gef. C 69.90 H 6.87

16: 330 mg (14%), Schmp. 170–171°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.7 (m, 12H), 3.65 (s, 6H), 3.91 (s, 6H), 6.16 (s, 2H), 7.50 (s, 2H). – MS: *m/z* = 412 (100%, M⁺).

pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dimethanol (21): Eine Lösung von 1.63 g (3.95 mmol) **15** in 100 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. innerhalb 1 h unter Rühren zu 1.2 g (31.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Tetrahydrofuran. Nach 6 h Rühren unter Rückfluß wurde vorsichtig mit Wasser hydrolysiert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Nach Zusatz von weiteren 100 ml Wasser extrahierte man mit 500 ml Ether, trocknete den Ether-Extrakt und dampfte i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisierte nach Zusatz von wenig Ether in der Kälte: 1.24 g (88%), Schmp. 129–130°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.2 (m, 12H), 3.70 (s, 6H), 4.62 und 4.73 (AB, *J* = 12.8, 4H), 6.31 (s, 2H), 7.00 (s, 2H).

C₂₂H₂₈O₄ (356.5) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.17 H 7.90

pseudoortho-5,8-Bis(brommethyl)-14,17-dimethoxy[3.3]paracyclophan (23): Zu 383 mg (1.08 mmol) **21** in 100 ml Toluol wurde in 1 h eine Lösung von 213 mg (0.80 mmol) Phosphortribromid in 20 ml Toluol getropft. Man rührte 15 h bei Raumtemp., wusch mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut mit Wasser, trocknete und destillierte i. Vak. ab. Nach Umkristallisation aus Ether Ausb. 461 mg (89%), Schmp. 128–129°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.2 (m, 12H), 3.70 (s, 6H), 4.29 und 4.68 (AB, *J* = 9.96 Hz, 4H), 6.22 (s, 2H), 6.92 (s, 2H).

C₂₂H₂₆Br₂O₂ (482.3) Ber. C 54.79 H 5.43 Br 33.14 Gef. C 54.82 H 5.67 Br 33.19

pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-diacetonitril (25): Zu 80 mg (1.63 mmol) Natriumcyanid in 10 ml Dimethylsulfoxid gab man bei 45°C unter Stickstoff 315 mg (0.65 mmol) **23** in kleinen Portionen, erhitze unter Rühren 20 min auf 60°C, 10 min auf 80°C und goß nach Abkühlen auf 50 ml Wasser. Der Niederschlag wurde aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert: 205 mg (84%), Schmp. 228–229°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.2 (m, 12H), 3.65 (s, 4H), 3.74 (s, 6H), 6.33 (s, 2H), 7.00 (s, 2H). – MS: *m/z* = 374 (100%, M⁺).

C₂₄H₂₆N₂O₂ (374.5) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.99 H 7.25 N 7.18

pseudoortho-5,8-Dimethoxy[3](2,5)tetracyanchinodimethano[3]paracyclophan (13): Darstellung analog der Synthese von **1** ausgehend von 250 mg (0.67 mmol) **25**, 15 ml Dimethylcarbonat und 700 mg (6.24 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Nach Chromatographie aus Dichlormethan an Kieselgel Ausb. 57 mg (20%); aus Acetonitril dunkelblaue, metallisch glänzende Kristalle, Zers. >280°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.6 (m, 12H), 3.79 (s, 6H), 6.33 (s, 2H), 6.91 (br. s, 2H). – MS: *m/z* = 422 (100%, M⁺).

C₂₆H₂₂N₄O₂ (422.5) Ber. C 73.92 H 5.25 N 13.26 Gef. C 73.69 H 5.32 N 13.06
Molmasse Ber. 422.1743 Gef. 422.1731 (MS)

pseudogem.-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dimethanol (22): Darstellung wie **21** aus 800 mg (1.94 mmol) **16** und 600 mg (15.83 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Tetrahydrofuran. Aus Ether 615 mg (89%), Schmp. 189–190°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.2 (m, 12H), 3.69 (s, 6H), 4.56 und 4.64 (AB, *J* = 12.7 Hz, 4H), 6.30 (s, 2H), 6.86 (s, 2H).

C₂₂H₂₈O₄ (356.5) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.15 H 8.09

pseudogem.-5,8-Bis(brommethyl)-14,17-dimethoxy[3.3]paracyclophan (24): Entsprechend **23** erhielt man aus 400 mg (1.12 mmol) **22** mit 240 mg (0.90 mmol) Phosphortribromid 476 mg (88%) **24**, Schmp. 172–173°C (aus Methylcyclohexan). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–3.2 (m, 12H), 3.64 (s, 6H), 4.29 und 4.94 (AB, *J* = 10.53 Hz, 4H), 6.18 (s, 2H), 6.73 (s, 2H).

C₂₂H₂₆Br₂O₂ (482.3) Ber. C 54.79 H 5.43 Br 33.14 Gef. C 54.51 H 5.40 Br 33.11

pseudogem.-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-diacetonitril (26): Zu 70 mg (1.4 mmol) Natriumcyanid in 10 ml Dimethylsulfoxid gab man unter Stickstoff bei 45°C 250 mg (0.52 mmol) **24**, rührte 30 min bei 60°C und anschließend 45 min bei 80°C. Aufarbeitung wie bei **25**: 157 mg (81%) **26**, Schmp. 163–164°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.9–3.2 (m, 12H), 3.71 (s, 6H), 3.78 und 3.97 (AB, *J* = 18.5 Hz, 4H), 6.28 (s, 2H), 6.92 (s, 2H). – MS: *m/z* = 374 (100%, M⁺).

C₂₄H₂₆N₂O₂ (374.5) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.81 H 7.36 N 7.47

pseudogem.-5,8-Dimethoxy[3](2,5)tetracyanchinodimethano[3]paracyclophan (14): Darstellung analog **1** aus 250 mg (0.67 mmol) **26**, 20 ml Dimethylcarbonat und 800 mg (7.13 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Nach Kristallisation aus Acetonitril 31 mg (11%), kleine dunkelbraune Kristalle mit metallischem Glanz, Zers. >250°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.8–2.7 (m, 8H),

3.0–3.7 (m, 4H), 3.78 (s, 6H), 6.25 (s, 2H), 6.62 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H). – MS: $m/z = 422$ (100%, M^+).

$C_{26}H_{22}N_4O_2$ (422.5) Ber. C 73.92 H 5.25 N 13.26 Gef. C 74.11 H 5.46 N 13.09
Molmasse Ber. 422.1743 Gef. 422.1731 (MS)

[3.3]Paracyclophan-5,8-dimethanol: 1.6 g (4.54 mmol) **27**⁷⁾ in 150 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 1.4 g (36.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Tetrahydrofuran. Nach 6 h Rühren unter Rückfluß arbeitete man wie bei **21** auf: 1.19 g (90%), Schmp. 128–129°C (aus Ether). – ¹H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.9$ –2.1 (m, 4H), 2.5–2.9 (m, 8H), 4.55 und 4.80 (AB, $J = 12.36$ Hz, 4H), 6.66 und 6.74 (AA'BB', 4H), 6.75 (s, 2H).

$C_{20}H_{24}O_2$ (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.05 H 8.29

5,8-Bis(brommethyl)[3.3]paracyclophan: Zu einer Lösung von 592 mg (2.0 mmol) [3.3]Paracyclophan-5,8-dimethanol in 50 ml Dichlormethan gab man bei Raumtemp. unter Rühren 1.53 g (10 mmol) Bromtrimethylsilylan, versetzte nach 30 min mit einer Lösung von 2.0 g (24 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 40 ml Wasser, rührte weitere 10 min und extrahierte mit 100 ml Dichlormethan. Der Extrakt wurde getrocknet und i. Vak. abgedampft: 787 mg (95%), Schmp. 138–139°C (aus Methylcyclohexan) (Lit.²⁰⁾ 136.5–137.5°C). – ¹H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.0$ –2.2 (m, 4H), 2.6–2.9 (m, 8H), 4.30 und 4.61 (AB, $J = 10.30$ Hz, 4H), 6.69 (s, 2H), 6.67 und 6.81 (AA'BB', 4H).

[3.3]Paracyclophan-5,8-diacetonitril: Darstellung aus 400 mg (0.95 mmol) Bis(brommethyl)-Verbindung (voranstehend) mit 200 mg (4.08 mmol) Natriumcyanid in 20 ml Dimethylsulfoxid wie bei **25**. Nach Kristallisation aus Methylcyclohexan 218 mg (73%), Schmp. 116–117°C. – ¹H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.9$ –2.3 (m, 4H), 2.6–2.9 (m, 8H), 3.66 (s, 4H), 6.80 (s, 2H), 6.75 und 6.90 (AA'BB', 4H).

$C_{22}H_{22}N_2$ (314.4) Ber. C 84.04 H 7.05 N 8.91 Gef. C 84.27 H 7.30 N 8.62

[3](2,5)Tetracyaninodimethano[3]paracyclophan (**28**): Darstellung analog der **1**-Synthese ausgehend von 220 mg (0.70 mmol) [3.3]Paracyclophan-5,8-diacetonitril, 10 ml Dimethylcarbonat und 700 mg (6.24 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Nach Kristallisation aus Acetonitril 39 mg (15%) **28**, Zers. > 260°C. – ¹H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.1$ –2.8 (m, 8H), 2.9–3.2 (m, 2H), 3.4–3.8 (m, 2H), 6.72 (d, $J = 1.15$ Hz, 2H), 6.90 (s, 4H).

$C_{24}H_{18}N_4$ (362.4) Ber. C 79.54 H 5.01 N 15.46 Gef. C 79.64 H 4.98 N 15.34
Molmasse Ber. 362.1531 Gef. 362.1532 (MS)

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: H. A. Staab und W. Appel, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1065.

²⁾ 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 und W. Rebařka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977); H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, ebenda **110**, 3351 (1977); H. A. Staab und C. P. Herz, Angew. Chem. **89**, 839 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 799 (1977); H. A. Staab, A. Döhling und C. Krieger, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1052; H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger und M. Rentea, Chem. Ber. **116** (1983), im Druck.

³⁾ H. A. Staab, C. P. Herz und A. Döhling, Tetrahedron Lett. **1979**, 791; Chem. Ber. **113**, 233 (1980); H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger, ebenda **113**, 241 (1980).

⁴⁾ H. A. Staab, M. Jörns und C. Krieger, Tetrahedron Lett. **1979**, 2513.

⁵⁾ H. A. Staab, R. Reimann-Haas, P. Ulrich und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2808 (1983), nachstehend.

⁶⁾ H. A. Staab, G. Gabel und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2827 (1983).

⁷⁾ H. A. Staab, R. Hinz, G. H. Knaus und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2835 (1983).

⁸⁾ Zur Darstellung von **1** s. H.-E. Henke, Dissertation, Univ. Heidelberg 1977; H. A. Staab und H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. **1978**, 1955; während der Durchführung dieser Arbeit wurde über die Synthese des einfachen TCNQ-Paracyclophans berichtet: M. Yoshida, H. Tatemitsu,

- Y. Sakata* und *S. Misumi*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3821. Nach Vorliegen unserer Veröffentlichung über **1** haben auch *H. Tatemitsu*, *B. Natsume*, *M. Yoshida*, *Y. Sakata* und *S. Misumi* (*Tetrahedron Lett.* **1978**, 3459) die Synthese von **1** und weiteren TCNQ-Cyclophanen beschrieben; vgl. auch *M. Yoshida*, *Y. Tochiaki*, *H. Tatemitsu*, *Y. Sakata* und *S. Misumi*, *Chem. Lett.* **1978**, 829.
- ⁹⁾ *R. C. Wheland* und *E. L. Martin*, *J. Org. Chem.* **40**, 3101 (1975).
- ¹⁰⁾ Vgl. *H. J. Reich* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3534 (1969).
- ¹¹⁾ *H. Vogler*, *G. Ege* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron* **31**, 2441 (1975).
- ¹²⁾ Vgl. dazu *H. A. Staab* und *H. Haffner*, *Chem. Ber.* **110**, 3358 (1977); *H. A. Staab* und *V. Taglieber*, ebenda **110**, 3366 (1977).
- ¹³⁾ Eine Strukturanalyse von **1** mit $R = 0.109$, deren Ergebnisse von unseren zum Teil beträchtlich abweichen, wurde kürzlich von *T. Mizuma*, *H. Matsuura*, *Y. Kai*, *N. Yasuoka* und *N. Kasai* [*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 979 (1982)] veröffentlicht.
- ¹⁴⁾ Vorläufige Mitteilung: *H. A. Staab* und *G. H. Knaus*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4261.
- ¹⁵⁾ S. hierzu *M. W. Haenel*, *A. Flatow*, *V. Taglieber* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733.
- ¹⁶⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. *F. A. Neugebauer* aus unserem Institut für diese ESR-Messungen.
- ¹⁷⁾ *D. Schweitzer*, unveröffentlicht.
- ¹⁸⁾ *P. K. Gantzel* und *K. N. Trueblood*, *Acta Crystallogr.* **18**, 958 (1965).
- ¹⁹⁾ *R. Gray* und *V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2128 (1979).
- ²⁰⁾ *T. Otsubo*, *M. Kitasawa* und *S. Misumi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 1515 (1979).

[366/82]