

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXX¹⁾

Elektron-Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophane mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) als Donor-Einheit

Heinz A. Staab*, Renate Reimann-Haas, Peter Ulrich und Claus Krieger

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

Eingegangen am 9. Dezember 1982

Die Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophane **1** und **2**, die *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) als Donor-Komponente enthalten, wurden synthetisiert: ausgehend von den [2.2]Paracyclophanen **5** und **6** wurden über **7**, **9**, **11** bzw. **8**, **10**, **12** die beiden diastereomeren TMPD-Paracyclophane **3** und **4** erhalten, deren Etherspaltung und nachfolgende Oxidation **1** bzw. **2** ergaben. Die Isomeren-Zuordnung wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigt. Der Vergleich von **1** und **2** zeigt eine starke Abhängigkeit der langwelligen Charge-Transfer(CT)-Bande von der Donor-Acceptor-Orientierung. Die Lösungsmittelabhängigkeit der CT-Bande schließt einen diradikalisch-zwitterionischen Grundzustand von **1** und **2** aus. Das einfache TMPD-Paracyclophan **13** wurde für Vergleichszwecke dargestellt. – Im Zusammenhang mit der Frage nach diradikalisch-zwitterionischen Grundzuständen in Donor-Acceptor-Paracyclophanen wurde versucht, 1/2-Analoga darzustellen, die zur Erhöhung der Elektronenaffinität des Acceptors in den Benzochinon-Einheiten Cyan- und Brom-Substituenten tragen. Ausgehend von dem Diastereomeren-Paar **18/19** wurden über **20**, **22**, **24**, **26** bzw. **21**, **23**, **25**, **27** die Isomeren **16** und **17** erhalten, deren Überführung in **14** bzw. **15** jedoch nicht gelang. In einer entsprechenden Synthesefolge wurden von **30/31** aus über **32**, **34**, **36**, **38** bzw. **33**, **35**, **37**, **39** die TMPD-Paracyclophane **42** und **43** dargestellt; auch hier gelang die Überführung in die [2]Benzochinono[2]paracyclophane **28** und **29** nicht. Im Gegensatz dazu ergab jedoch die analoge Überführung von **44** und **45** die [2]Benzochinono[2]paracyclophane **46** und **47**.

Electron Donor-Acceptor Compounds, XXX¹⁾

Electron Donor-Acceptor [2.2]Paracyclophanes with *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) as Donor Unit

The donor-acceptor [2.2]paracyclophanes **1** and **2** which contain *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) as donor component were synthesized: starting from the [2.2]paracyclophanes **5** and **6** via **7**, **9**, **11** and **8**, **10**, **12**, resp., the two diastereomeric TMPD paracyclophanes **3** and **4** were obtained which by ether cleavage and subsequent oxidation yielded **1** and **2**. The structural assignment of the isomers was confirmed by X-ray structure analysis of **1**. Comparison of **1** and **2** shows a strong dependence of the long wavelength charge transfer(CT) absorption on the donor-acceptor orientation. Solvent dependence of the CT absorption excludes a diradical-zwitterionic ground state for **1** and **2**. The simple TMPD paracyclophane **13** was prepared for comparison. – In the context of the problem of diradical-zwitterionic ground states in donor-acceptor paracyclophanes attempts were made to prepare 1/2 analogues which bear cyano- and bromo substituents in the benzoquinone units in order to increase the electron affinity of the

acceptor. Starting from the pair of diastereomers **18/19**, via **20**, **22**, **24**, **26** and **21**, **23**, **25**, **27**, resp., the isomers **16** and **17** were obtained. However, the transformation of the latter into **14** and **15**, resp., did not succeed. In a corresponding sequence of synthetic steps, starting from **30/31** via **32**, **34**, **36**, **38** and **33**, **35**, **37**, **39**, resp., the TMPD paracyclophanes **42** and **43** were prepared; here, too, the final reaction to the [2]benzoquinono[2]paracyclophanes **28** and **29** did not succeed. The corresponding reactions of **44** and **45** yielded, however, the [2]benzoquinono[2]paracyclophanes **46** and **47**.

Aus den früher geschilderten Gründen¹⁾ interessierten zur Untersuchung von Charge-Transfer-Wechselwirkungen Donor-Acceptor-Cyclophane mit Donor-Acceptor-Kombinationen, an denen besonders starke Donoren und Acceptoren beteiligt sind. Zu den stärksten organischen Elektron-Donoren gehört *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin (TMPD), dessen leichte Oxidierbarkeit zu dem heute als Radikalkation erkannten „Wursters Blau“ seit mehr als 100 Jahren bekannt ist²⁾. Das Ionisationspotential von TMPD ist mit 6.4 eV³⁾ wesentlich niedriger als die Ionisationspotentiale der in den bisher beschriebenen intramolekularen Chinhydronen vorliegenden Donor-Einheiten Hydrochinon (8.85 eV) und Hydrochinon-dimethylether (7.7 eV)⁴⁾. Für zwischenmolekulare Komplexe von TMPD mit Benzochinonen (z.B. Chloranil) wurde die Bildung von Radikalionen beschrieben, die durch Elektronenübertragung vom Donor zum Acceptor zustandekommen⁵⁾. Daher war die Synthese von TMPD enthaltenden Cyclophanen für die Frage nach der Existenz zwitterionischer Donor-Acceptor-Systeme von besonderem Interesse. Wir beschreiben in dieser Arbeit Synthese und Eigenschaften intramolekularer Donor-Acceptor-Verbindungen, in denen TMPD im [2.2]Paracyclophan-System Acceptoren des *p*-Benzochinon-Typs gegenübersteht. In der nachfolgenden Arbeit⁶⁾ berichten wir über entsprechende Verbindungen der [3.3]Paracyclophan-Reihe. Im Anschluß daran werden Untersuchungen über ein Donor-Acceptor-[3.3]Paracyclophan mitgeteilt, in dem TMPD mit dem sehr starken Acceptor Tetracyanquinodimethan (TCNQ) kombiniert ist⁷⁾.

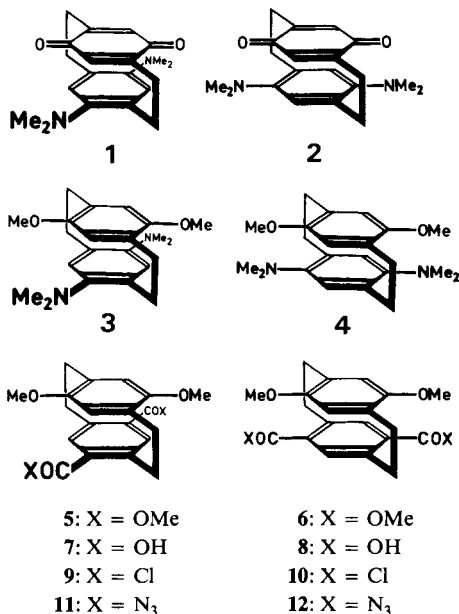
Synthese und Eigenschaften der diastereomeren

12,15-Bis(dimethylamino)[2](2,5)-*p*-benzochinono[2]paracyclophane (**1**, **2**)

*Synthese*⁸⁾: Nach Vorversuchen zur vierfachen *N*-Methylierung von 4,7-Diamino-[2.2]paracyclophan sowie zur Etherspaltung des Hydrochinon-dimethylethers und zur anschließenden Oxidation zum *p*-Benzochinon, jeweils in Gegenwart von TMPD, wurde die Synthese von **1** und **2** über die beiden diastereomeren 4,7-Bis(dimethylamino)-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane (**3**, **4**) geplant, die ausgehend von den in der voranstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen 4,7-Dimethoxy-12,15-bis(methoxycarbonyl)[2.2]-paracyclophanen (**5**, **6**) zugänglich sein sollten.

In der pseudoortho-Reihe hydrolysierte man **5** zur Dicarbonsäure **7** (94% Ausb.), die zum Dichlorid **9** umgesetzt wurde (Thionylchlorid, Chloroform/Dimethylformamid, 82% Ausb.). Überführung in das Diazid **11** (Natriumazid, Aceton/Wasser, 85% Ausb.) und anschließender Curtius-Abbau führten zur Diamino-Verbindung, die wegen ihrer besonderen Unbeständigkeit ohne weitere Reinigung zu **3** methyliert wurde (Methyliodid, Kaliumcarbonat, Methanol, Gesamtausb. 31%). Analog erhielt man in der pseudogeminalen Reihe aus **6** die Dicarbonsäure **8**, das Dichlorid **10** und das Diazid

12 in entsprechenden Ausbeuten; der Curtius-Abbau von 12 und die unmittelbar anschließende Methylierung zu 4 verliefen dagegen in der pseudogeminalen Reihe – offenbar aus sterischen Gründen – mit deutlich schlechterer Ausbeute als bei der 3-Synthese.



Für alle Diastereomeren-Paare dieser Synthesefolgen bestätigt der Vergleich der ¹H-NMR-Daten (s. exp. Teil) die getroffene Zuordnung zu den pseudoortho- und pseudogeminalen Reihen, da bei den pseudoortho-Verbindungen aufgrund des transanularen Effekts der Methoxy-Gruppen für die pseudogeminal zu ihnen angeordneten aromatischen Protonen eine charakteristische Tieffeldverschiebung beobachtet wird^{9,10}. Wie schon früher bei isomeren [2.2]Paracyclophanen entsprechenden Substitutionsmustern beobachtet wurde¹⁰, fällt auch bei den hier dargestellten Diastereomeren-Paaren auf, daß jeweils die pseudogeminalen Isomeren eine geringere Löslichkeit und einen deutlich höheren Schmelzpunkt haben (z. B. 3: Schmp. 98 °C; 4: 181 °C).

Zur Überführung von 3 in 1 wurde die Etherspaltung der Methoxyl-Gruppen nach der Grignard-Methode (Methylmagnesiumiodid, 50 min, 185–190 °C)^{10,11} oder mit Bortribromid (2 d, 20 °C) durchgeführt und die gebildete Dihydroxy-Verbindung anschließend mit Silber(I)-oxid zu 1 oxidiert; die Ausbeute über diese beiden Schritte war mit 15 bzw. 20% befriedigend. Analog erhielt man 2 aus 4 (20% Ausb.).

1 bildet tiefviolette Kristalle vom Schmp. 183 °C, 2 fast schwarze Kristalle vom Schmp. 204 °C. Die angegebenen Strukturen sind gesichert durch elementaranalytische Daten (s. exp. Teil) sowie durch die Massenspektren [1: $m/z = 324$ (100%, M⁺), 309 (25), 189 (13), 175 (25), 161 (10), 147 (12); 2: $m/z = 324$ (100%, M⁺), 309 (27), 189 (15), 175 (22), 161 (13), 147 (11)] und die ¹H-NMR-Spektren [1: $\delta = 2.3–3.7$ (m, 8H), 2.67 (s, 12H), 5.93 (s, 2H), 6.14 (s, 2H); 2: $\delta = 2.0–3.7$ (m, 8H), 2.68 (s, 12H), 5.80 (s, 2H), 6.13 (s, 2H), in CDCl₃, 80 MHz]. Weder die außerordentlich ähnlichen Mas-

senspektren noch die Protonenresonanz-Daten gestatten, für **1** und **2** zwischen der pseudogeminalen und der pseudoortho-Struktur zu unterscheiden. Die aufgrund des Syntheseweges getroffene Zuordnung wird jedoch bestätigt durch die Röntgenstrukturanalyse des pseudoortho-Isomeren **1** (s. unten).

Charge-Transfer-Absorption und Elektronenstruktur von 1 und 2: Die Elektronenspektren von **1** und **2** (Abb. 1) werden durch die breite, strukturlose Charge-Transfer(CT)-Absorption bestimmt, die sich von etwa 450 nm durch den gesamten sichtbaren Bereich bis ins nahe Infrarot erstreckt. Die Absorptionsmaxima findet man für **1** [λ_{\max} = 545 nm in Cyclohexan; 595 nm in Dichlormethan] bei etwas kürzeren Wellen als bei **2** [λ_{\max} = 531 nm in Cyclohexan; 577 nm in Dichlormethan]. Charakteristisch ist jedoch, daß der Extinktionskoeffizient der pseudogeminalen Verbindung **2** im gesamten Bereich der CT-Absorption um etwa eine Zehnerpotenz größer ist als beim pseudoortho-Isomeren **1** [ϵ_{\max} : 147 (**1**), 1670 (**2**) in Cyclohexan; 160 (**1**), 1930 (**2**) in Dichlormethan]. Wir finden also bei dem Isomerenpaar **1/2** die gleiche Abhängigkeit der CT-Absorption von der Donor-Acceptor-Orientierung wie bei den Chinhydronen der [2.2]Paracyclophan-Reihe. Die Absorptionen im ultravioletten Teil lassen sich auf lokale Anregungen im TMPD-Teil und im Benzochinon-Teil der Molekeln zurückführen, wie der Vergleich mit der Verbindung **13** (s. unten) und den früher beschriebenen Benzochinonophanen^{10,11} zeigt.

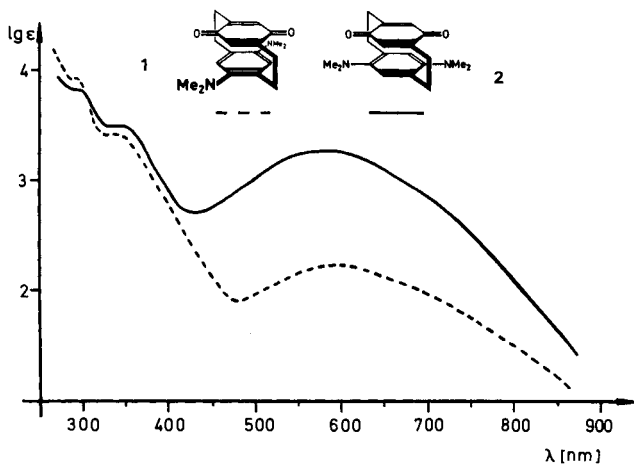


Abb. 1. Elektronenspektren von **1** und **2** (in Dichlormethan)

Die Untersuchung der Abhängigkeit der CT-Banden von Polarität und Polarisierbarkeit der Lösungsmittel ergab eine bathochrome Verschiebung mit zunehmend polaren Solventien. Wenn sich auch eine befriedigende quantitative Korrelation zu einem der üblichen Lösungsmittelparameter nicht ergab, so läßt sich durch diese Ergebnisse doch ausschließen, daß **1** und **2** in einem aus Wursters Blau-Radikalkation und Semichinon-Radikalanion als Untereinheiten bestehenden zwitterionischen Grundzustand vorliegen; denn für diesen Fall wäre eine Blauverschiebung der CT-Bande bei zunehmend polaren Lösungsmitteln zu erwarten⁷). In diesem Zusammenhang ist von Inter-

esse, daß **1** und **2** nach ESR-Untersuchungen im kristallinen Zustand und in Lösung (Dimethoxyethan, 20–70°C) nicht paramagnetisch sind.

Röntgenstrukturanalyse von **1***

1 wird aus Petrolether (40–60°C) in monoklinen Kristallen der Raumgruppe $C2/c$ erhalten. Die Zellparameter (in Klammern Standardabweichungen) sind: $a = 1449.3(3)$, $b = 1310.6(3)$, $c = 932.8(2)$ pm, $\beta = 101.50(3)^\circ$, $D_x = 1.24$ gcm $^{-3}$, $Z = 4$. Es wurden 2319 Reflexe vermessen (Syntex P2 $_1$ -Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\theta/2\theta$ -Scan); davon wurden 1752 als beobachtet eingestuft [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte durch Patterson-Synthese, die genauere Festlegung durch Fourier-Synthese. Die Verfeinerung geschah im Voll-Matrix-Least-Squares-Verfahren nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für

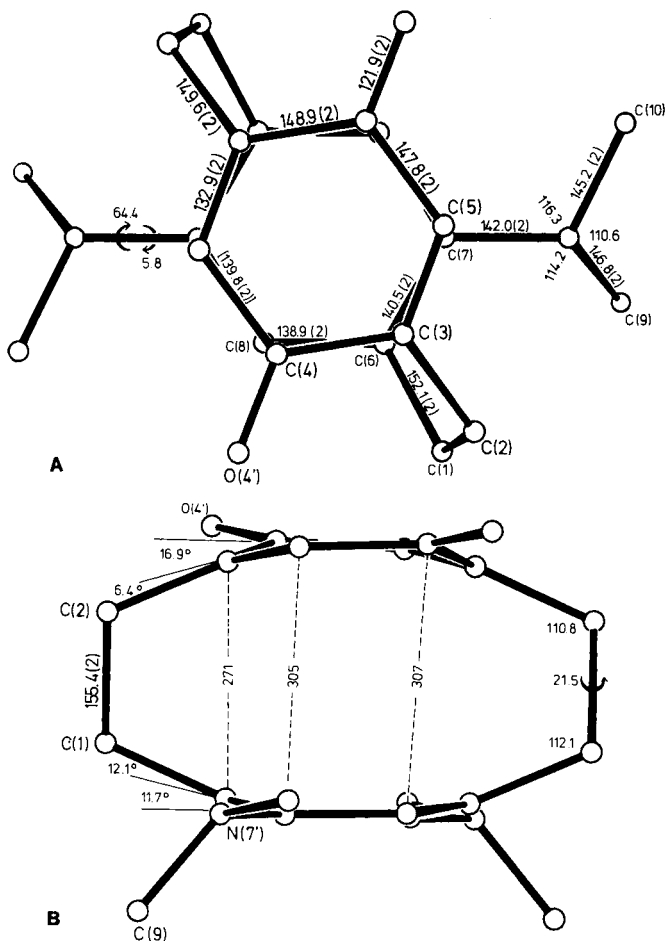


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht (A) und Seitenansicht (B)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50401, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Nicht-Wasserstoffatome sowie isotroper Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome; $R = 0,047$. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 1 angegeben (Atombezeichnungen s. Abb. 2). Die Bindungslängen sind in Abb. 2A angegeben, einige transannuläre Abstände in Abb. 2B. Bindungswinkel und einige ausgewählte Torsionswinkel enthält Tab. 2.

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **1** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$

	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C(1)	0.54693(18)	0.27924(13)	0.55486(14)	576(9)	830(11)	371(7)	132(8)	8(6)	-50(7)
C(2)	0.51787(11)	0.16542(13)	0.55555(16)	682(10)	821(12)	482(8)	132(9)	131(7)	190(8)
C(3)	0.58504(11)	0.12847(11)	0.48553(15)	685(9)	435(8)	568(8)	94(7)	171(7)	154(6)
C(4)	0.59026(11)	0.10184(11)	0.34285(16)	675(10)	482(8)	674(9)	200(7)	151(8)	109(7)
C(5)	0.42160(11)	0.10651(11)	0.31889(17)	664(9)	465(8)	697(9)	-76(7)	252(8)	48(7)
C(6)	0.52118(8)	0.32615(10)	0.48298(13)	412(7)	421(7)	400(6)	24(5)	6(5)	-79(5)
C(7)	0.42696(8)	0.33869(9)	0.33890(13)	369(6)	366(6)	474(7)	20(5)	66(5)	-21(6)
C(8)	0.59137(8)	0.33570(10)	0.32095(13)	320(6)	446(7)	493(7)	2(5)	-27(5)	-77(6)
C(9)	0.35997(13)	0.42503(14)	0.51594(20)	782(11)	817(13)	944(13)	93(9)	276(10)	-309(10)
C(10)	0.25986(10)	0.32655(15)	0.33188(19)	384(7)	1033(14)	813(11)	-6(8)	166(7)	-18(10)
O(4')	0.66739(9)	0.68976(11)	0.42184(13)	795(8)	1154(11)	852(8)	56(6)	83(7)	208(8)
N(7')	0.35462(8)	0.33927(9)	0.41339(12)	414(6)	598(7)	573(6)	25(5)	138(5)	-83(6)

Tab. 2. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel von **1** (in $^\circ$)

<u>Bindungswinkel</u>											
C(2)	-	C(1)	-	C(6)	112.1(1)	C(1)	-	C(6)	-	C(8)	118.3(1)
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	110.8(1)	C(7)	-	C(6)	-	C(8)	118.5(1)
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	118.8(1)	C(6)	-	C(7)	-	C(8B)	116.9(1)
C(2)	-	C(3)	-	C(5)	123.3(1)	C(6)	-	C(7)	-	N(7')	119.6(1)
C(4)	-	C(3)	-	C(5)	117.5(1)	C(8B)	-	C(7)	-	N(7')	122.9(1)
C(3)	-	C(4)	-	C(5B)	117.1(1)	C(6)	-	C(8)	-	C(7B)	123.2(1)
C(3)	-	C(4)	-	O(4')	121.1(1)	C(7)	-	N(7')	-	C(9)	114.2(1)
C(5B)	-	C(4)	-	O(4')	121.7(1)	C(7)	-	N(7')	-	C(10)	116.3(1)
C(3)	-	C(5)	-	C(4B)	122.4(1)	C(9)	-	N(7')	-	C(10)	110.6(1)
C(1)	-	C(6)	-	C(7)	121.8(1)						
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>											
C(6)	-	C(1)	-	C(2)	-	C(3)	21.5(2)				
C(4B)	-	C(7)	-	N(7')	-	C(10)	5.8(2)				
C(6)	-	C(7)	-	N(7')	-	C(9)	64.4(2)				

Die Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht (Abb. 2A) läßt erkennen, daß der chinoide und der dimethylamino-substituierte Ring bei übereinander liegenden Ringzentren um 5° gegeneinander verdreht sind. In der Seitenansicht (Abb. 2B) sieht man, daß der chinoide Ring stärker von der Planarität abweicht als der Ring des aromatischen Do-

nors, wie es auch bei Cyclophan-Chinhydronen gefunden wurde¹²⁾. Interessant ist die fixierte Anordnung der Dimethylamino-Gruppen, die unter dem Einfluß der benachbarten Methylen-Brücke so gegen die Ebene C(7)/C(8B)/C(7B)/C(8) verdreht ist, daß die Torsion gegen diese Ebene für N–C(9) 64.4° beträgt, während N–C(10) nur um 5.8°, und zwar in Richtung auf den Nachbarring, von dieser Ebene abweicht. Abb. 3 zeigt die Gitterstruktur von **1** in der Projektion entlang der *c*-Achse. Man sieht, daß die Moleküle entlang der *b*-Achse gestapelt sind; es liegt jedoch keine alternierende Anordnung des Typs $\overline{A} \overline{D} \overline{A} \overline{D}$ mit etwa gleichen intra- und intermolekularen Abständen vor, sondern die Nachbarmoleküle innerhalb eines Stapels sind dadurch voneinander getrennt, daß sich jeweils Moleküle der Nachbarstapel dazwischenschieben. Da die Donor-Acceptor-Folge in benachbarten Stapeln entgegengesetzt ist, sind jeweils die Donor- und die Acceptor-Seiten benachbarter Cyclophane einander zugewandt, wobei es aber wegen der seitlichen Versetzung praktisch zu keiner Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Ringe kommt.

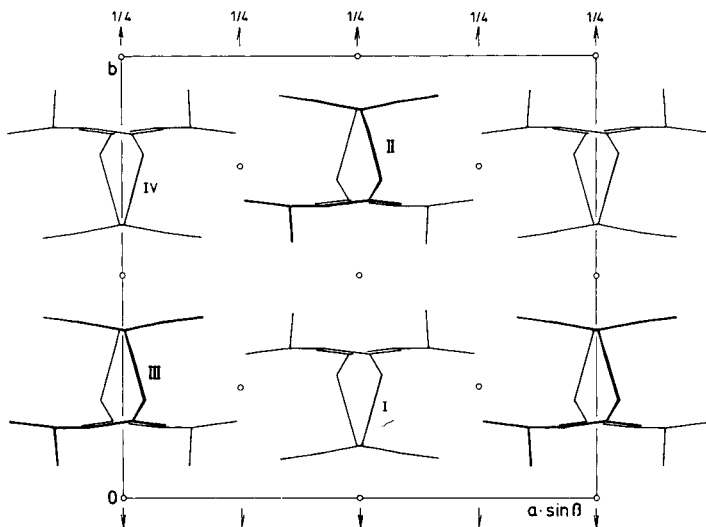
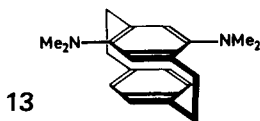


Abb. 3. Gitterstruktur von **1** in der Projektion entlang der *c*-Achse

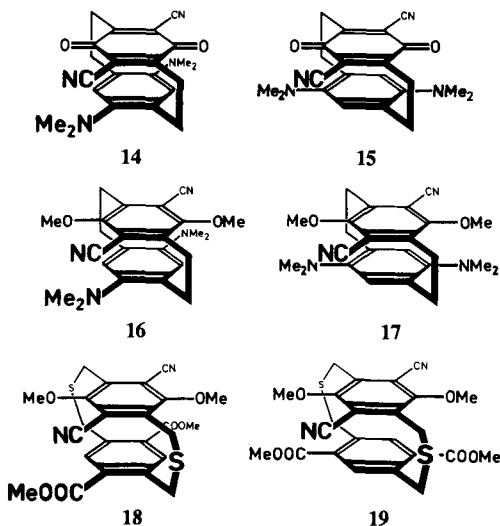
4,7-Bis(dimethylamino)[2.2]paracyclophan (13): Im Rahmen von Vorversuchen zur Synthese von **1** und **2** und für spektroskopische Vergleiche wurde das nur die TMPD-Einheit enthaltende [2.2]Paracyclophan **13** ausgehend von 4-Amino[2.2]paracyclophan¹³⁾ synthetisiert: 4-(Acetylamino)[2.2]paracyclophan wurde in der 7-Stellung nitriert und nach Abspaltung der Acetyl-Gruppe zu 4,7-Diamino[2.2]paracyclophan hydriert (Gesamtausb. 36%). 4,7-Diamino[2.2]paracyclophan ist erwartungsgemäß außerordentlich oxidationsempfindlich; es bildet an der Luft [2]Benzochinono[2]paracyclophan. Methylierung (Dimethylsulfat, Natriumhydrogencarbonat) ergab **13** (52% Ausb.).



Das im Vergleich zu **1** und **2** interessierende Elektronenspektrum von **13** zeigt die längstwellige Bande bei 290 nm ($\lg \epsilon$ 3.68, in Methanol); der Unterschied gegenüber TMPD selbst [$\lambda_{\max} = 317$ nm ($\lg \epsilon$ 3.2), in Ethanol¹⁴⁾] ist offenbar durch die sterische Behinderung des mesomeren Effektes der Dimethylamino-Gruppe im [2.2]Paracyclophan-System bedingt. In diesem Zusammenhang ist jedoch interessant, daß im ¹H-NMR-Spektrum von **13** die *N*-Methyl-Signale auch bei tiefer Temperatur (bis -110°C) keine Aufspaltung durch Rotationsbehinderung erkennen lassen. – Das aus **13** in Methanol, 1,2-Dichlorethan oder Acetonitril mit Brom erhältliche grünblaue Radikalkation vom Wursters Blau-Typ ($\lambda_{\max} = 585$ nm) ist im Vergleich zum entsprechend erzeugten Radikalkation des 1,4-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethylbenzols von überraschender Stabilität, die möglicherweise auf die Donor-Funktion des im Paracyclophan-System benachbarten aromatischen Rings zurückzuführen ist.

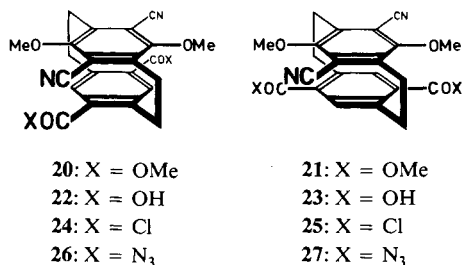
Versuche zur Synthese von 1/2-Analoga mit Cyan- und Halogen-Substitution in der Benzochinon-Einheit

Da die Elektronenaffinität von Benzochinonen durch Cyan- und Halogen-Substituenten stark erhöht wird, interessierten im Zusammenhang mit der Frage nach zwitterionischen Grundzuständen von Donor-Acceptor-Cyclophanen 1/2-Analoga, die in der Benzochinon-Einheit solche Substituenten tragen. Als unmittelbare Vorstufen für die Synthesen von **14** und **15** waren die diastereoisomeren 4,7-Dicyan-12,15-bis(dimethylamino)-5,8-dimethoxy[2.2]paracyclophane (**16**, **17**) darzustellen. Hierzu waren, entsprechend den Synthesen von **3/4** aus **5/6**, zunächst [2.2]Paracyclophane zu synthetisieren, die an Stelle des TMPD-Teils von **16/17** einen bis(methoxycarbonyl)-substituier-



ten Ring enthalten, der auf dem bei 5/6 bewährten Wege in die TMPD-Einheit zu überführen war. Erste Etappenziele der Synthese von **16/17** mußten daher die Darstellung der entsprechend substituierten 2,11-Dithia[3.3]paracyclophane **18/19** und deren Ringverengung zu [2.2]Paracyclophanen sein.

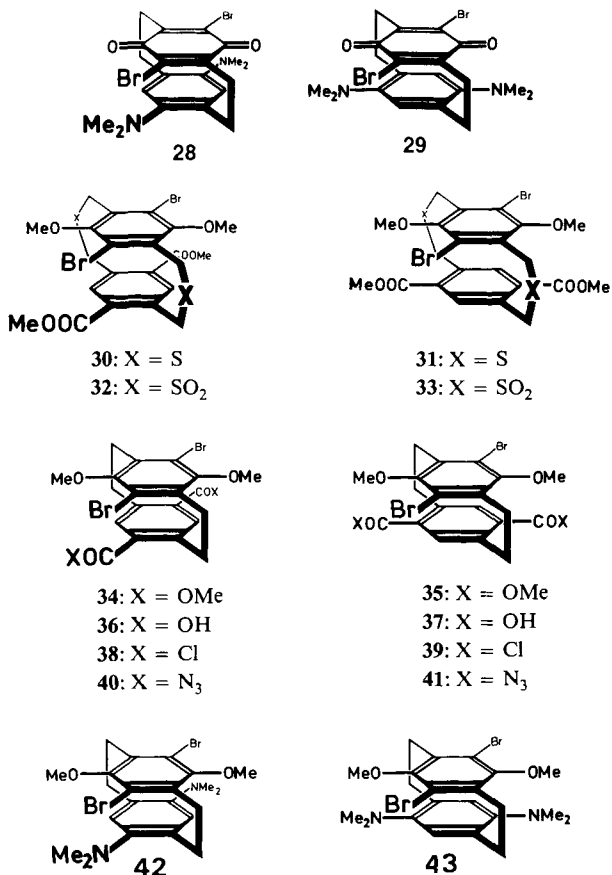
2,5-Dimethoxy-3,6-dimethyl-1,4-benzoldicarbonitril wurde aus 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol^{10,11} dargestellt (Kupfercyanid, Dimethylformamid, 12 h Rückfluß; 70% Ausb.) und mit *N*-Bromsuccinimid (Tetrachlormethan, 3 d, 76°C; 40% Ausb.) in 2,5-Bis(brommethyl)-3,6-dimethoxy-1,4-benzoldicarbonitril übergeführt. Als zweite Cyclisierungskomponente zur Darstellung von **18/19** stellte man 2,5-Bis(mercaptomethyl)terephthalsäure-dimethylester aus 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester¹⁵ her (Thioharnstoff, Ethanol; Natronlauge; Diazomethan, Tetrahydrofuran; 70% Ausb.). Cyclisierung der Bis(brommethyl)- und Bis(mercaptomethyl)-Komponenten (Kaliumcarbonat, Methanol/Tetrahydrofuran, Verdünnungsprinzip) ergab in 35proz. Ausbeute das Dithiaphan-Gemisch **18/19**, das die Isomeren laut ¹H-NMR-Spektrum etwa im Verhältnis 1:1 enthielt. Eine Isomerentrennung, die für die weitere Synthese nicht erforderlich war, gelang durch fraktionierte Kristallisation; die Strukturzuordnung zu **18** bzw. **19** ist aufgrund der spektroskopischen Daten nicht eindeutig möglich. Photolyse des **18/19**-Gemischs in Trimethylphosphit ergab die isomeren [2.2]Paracyclophane **20** und **21**, die chromatographisch getrennt werden konnten (Verhältnis etwa 2:1, Ausb. 52%). ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren beider Verbindungen stimmen nahezu überein und lassen auch hier eine Strukturzuordnung nicht zu. Diese gelang jedoch eindeutig dadurch, daß **20** und **21** durch Br/CN-Austausch (Kupfercyanid, Dimethylformamid) mit den entsprechenden dibromsubstituierten Verbindungen **34** und **35** verknüpft werden konnten, für die eine Zuordnung zu den beiden Isomeren-Reihen aufgrund der ¹H-NMR-Spektren möglich ist (s. unten).



Von **20** und **21** aus wurden – wie bei der Darstellung von **3** und **4** aus **5** bzw. **6** – über die Dicarbonsäuren **22/23** und Dichloride **24/25** die Diazide **26/27** erhalten, deren Curtius-Umlagerung und nachfolgende Methylierung **16** und **17** ergab. Alle Versuche, von **16** und **17** durch Spaltung der Methoxy-Gruppen und nachfolgende Oxidation zu den [2]Benzochinono[2]paracyclophanen **14** bzw. **15** zu kommen, blieben bisher erfolglos.

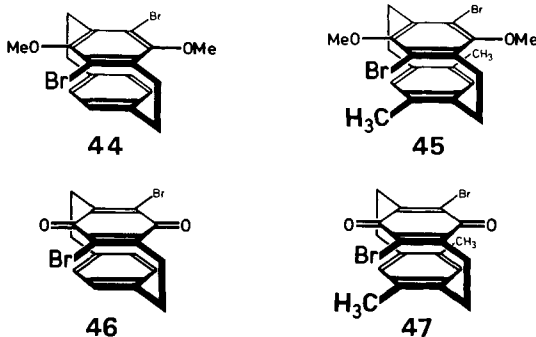
In diesem Zusammenhang wurde versucht, in einer analogen Synthesefolge die den Dicyan-Verbindungen **14** – **27** entsprechenden Dibrom-Derivate von **1** und **2**, die Verbindungen **28** und **29**, darzustellen. Als Cyclisierungskomponenten zur Synthese der

2,11-Dithia[3.3]paracyclophane **30/31** wurden 1,4-Dibrom-2,5-bis(mercaptomethyl)-3,6-dimethoxybenzol (aus 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)-3,6-dimethoxybenzol nach der Thioharnstoff-Methode, 43% Ausb.) und 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäuredimethylester eingesetzt (Kaliumcarbonat, Tetrahydrofuran, Verdünnungsprinzip; 71% Ausb.). Die Isomeren **30** und **31**, die etwa im Verhältnis 1:1 entstanden ($^1\text{H-NMR}$), ließen sich chromatographisch trennen; die Strukturzuordnung basiert auf der Tieffeldverschiebung, die die Bromsubstituenten im [3.3]Paracyclophan auf pseudogeminal zu ihnen angeordnete Wasserstoffatome ausüben. Die aus **30/31** erhaltenen Disulfone **32/33** wurden bei $500^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr zu den entsprechenden [2.2]Paracyclophanen **34/35** pyrolysiert, die chromatographisch getrennt wurden (**34/35** \approx 1:4); die Strukturzuordnung basiert auf dem in der [2.2]Paracyclophan-Reihe noch stärker ausgeprägten pseudogeminalen Tieffeldverschiebungseffekt der Brom-Substituenten⁹⁾.



Die Umwandlung von **34** und **35** in die TMPD-Cyclophane **42** bzw. **43** geschah analog dem oben für die [2.2]Paracyclophan-Reihe beschriebenen Weg über die Diazide **40** und **41**, deren Curtius-Umlagerung mit nachfolgender Methylierung **42** und **43** ergab.

Wie bei den cyan-substituierten Analoga **16** und **17** konnte jedoch auch bei **42** und **43** die Überführung in die [2]Benzochinono[2]paracyclophane **28** und **29** durch Etherspaltung und anschließende Oxidation trotz weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen nicht verwirklicht werden. Angesichts der Synthese von **1** und **2** aus **3** bzw. **4** war dieser Fehlschlag nicht vorauszusehen, zumal in Modellreaktionen auch 4,7-Dibrom-5,8-dimethoxy[2.2]paracyclophan (**44**) und das sterisch noch anspruchsvollere 4,7-Dibrom-5,8-dimethoxy-12,15-dimethyl[2.2]paracyclophan (**45**) in die entsprechenden [2]Benzochinono[2]paracyclophane **46** und **47** übergeführt werden konnten (s. exp. Teil).



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

Experimenteller Teil

pseudoortho-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonsäure (**7**): 1.5 g (3.9 mmol) **5**¹ wurden in einer Lösung von 13.5 g Kaliumhydroxid in 70 ml Methanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnte dann mit 100 ml Wasser, säuerte mit konz. Salzsäure an, filtrierte den Niederschlag ab und trocknete ihn i. Vak.: 1.3 g (94%), Zers. >320°C. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 2.5–4.0 (m, 8H), 3.67 (s, 6H), 5.81 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 12.95 (br. s, 2H). – MS: *m/z* = 356 (53%, M⁺), 164 (100), 134 (20) u. a.

C₂₀H₂₀O₆ (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 67.16 H 5.65

pseudoortho-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldichlorid (**9**): 1.0 g (2.8 mmol) **7** wurden in einer Mischung aus 15 ml Thionylchlorid, 12 ml Chloroform und 4 Tropfen Dimethylformamid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Den nach Abdestillieren i. Vak. erhaltenen Rückstand kristallisierte man aus Tetrachlormethan: 900 mg (82%), rote Kristalle, Schmp. 152°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.5–3.9 (m, 8H), 3.70 (s, 6H), 5.85 (s, 2H), 7.71 (s, 2H).

C₂₀H₁₈Cl₂O₄ (393.3) Ber. C 61.08 H 4.61 Cl 18.02 Gef. C 60.75 H 4.60 Cl 18.29

pseudoortho-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldiazid (**11**): 500 mg (1.27 mmol) **9** in 20 ml Aceton versetzte man bei 0°C mit einer Lösung von 446 mg (6.86 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser und ließ 15 min bei 0°C stehen. Den durch Zusatz von Eiswasser ausgefallenen Niederschlag saugte man ab und trocknete i. Vak. über Kaliumhydroxid: 441 mg (85%), Zers. >90°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.4–4.1 (m, 8H), 3.70 (s, 6H), 5.77 (s, 2H), 7.45 (s, 2H).

C₂₀H₁₈N₆O₄ (406.4) Ber. C 59.10 H 4.46 N 20.67 Gef. C 59.34 H 4.37 N 20.38

pseudoortho-12,15-Dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl[2.2]paracyclophan-4,7-diamin (**3**): 300 mg (0.74 mmol) **11** erhitzte man in 40 ml Toluol 2 h unter Rückfluß, gab nach Abkühlen 40 ml 20proz. Kalilauge hinzu und erhitzte bei kräftigem Rühren 2.5 h unter Rückfluß. Die wäßrige Phase wurde unter Argon mehrfach mit Toluol extrahiert. Die aus den vereinigten Toluol-Lösungen durch Abdstillieren erhaltene Diamino-Verbindung, die sich wegen ihrer extremen Unbeständigkeit nicht rein erhalten ließ, versetzte man mit 900 mg Kaliumcarbonat, 2 ml Methyljodid und 2 ml Methanol und rührte 12 h bei 20°C. Nach Zusatz von Wasser extrahierte man mit Ether, dampfte den Extrakt ein und chromatographierte aus Toluol/Methanol (10:1) an Kieselgel: nach Kristallisation aus Methanol 81 mg (31%), Schmp. 98°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.3–3.8 (m, 8H), 2.66 (verbr. s, 12H), 3.63 (s, 6H), 6.08 (s, 4H). – MS: m/z = 354 (100%, M⁺).

C₂₂H₃₀N₂O₂ (354.5) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.35 H 8.44 N 7.68

pseudoortho-N,N,N',N'-Tetramethyl[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan-12,15-diamin (**1**)

a) Eine aus 161 mg (6.62 mmol) Magnesium und 2.28 g (16 mmol) Methyljodid in 10 ml Ether bereitete Grignard-Lösung filtrierte man durch Glaswolle zu einer Lösung von 144 mg (0.406 mmol) **3** in Ether und entfernte das Lösungsmittel i. Vak.; den Reaktionskolben tauchte man für 50 min in ein Ölbad von 185–190°C. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether versetzt, unter Kühlung mit Wasser hydrolysiert und mit verd. Schwefelsäure auf pH 3–4 angesäuert. Mehrfache Extraktion mit Ether, Eindampfen der etherischen Lösung i. Vak., Aufnehmen des Rückstands in 20 ml Ether und 12 h Rühren mit 1.5 g (6.5 mmol) Silber(I)-oxid und 1.3 g wasserfreiem Natriumsulfat ergab nach Filtrieren und Abdampfen des Ethers einen Rückstand, der aus Toluol/Methanol (10:1) an Kieselgel chromatographiert und aus Petrolether (40–60°C) umkristallisiert wurde: 20.3 mg (15.4%) **1**, schwarzviolette Kristalle, Schmp. 183°C.

C₂₀H₂₄N₂O₂ (324.4) Ber. C 74.04 H 7.46 N 8.64 Gef. C 73.92 H 7.68 N 8.34
Molmasse Ber. 324.1838 Gef. 324.1844 (M⁺, MS)

b) 50 mg (0.14 mmol) **3** in 5 ml Toluol wurden nach Zugabe von 1.586 g (6.33 mmol) Bortribromid 2 d bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysierte unter Eiskühlung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahierte mehrfach mit Ether und engte i. Vak. ein. Die Oxidation der rohen Dihydroxy-Verbindung erfolgte wie unter a) mit Silber(I)-oxid (2 g, Ether, 4 h Rühren bei 20°C). Abfiltrieren, Einengen und Umkristallisieren aus Petrolether (40–60°C) ergab 10 mg (21%) **1**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

pseudogem.-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonssäure (**8**): Analog der 7-Darstellung erhielt man aus 1.1 g (2.86 mmol) **6**¹⁾ durch Hydrolyse (11 g Kaliumhydroxid, 60 ml Methanol) 950 mg (93%) **8**, Zers. > 320°C. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 2.5–4.0 (m, 8H), 3.55 (s, 6H), 5.88 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 12.5 (verbr. s, 2H). – MS: m/z = 356 (21%, M⁺), 164 (100), 134 (20) u. a.

C₂₀H₂₀O₆ (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 67.28 H 5.83

pseudogem.-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldichlorid (**10**): Darstellung analog **9** aus 1.34 g (3.76 mmol) **8**: Ausb. 1.3 g (88%), rote Kristalle, Schmp. 214°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.5–4.3 (m, 8H), 3.66 (s, 6H), 5.87 (s, 2H), 7.47 (s, 2H).

C₂₀H₁₈Cl₂O₄ (393.3) Ber. C 61.08 H 4.61 Cl 18.02 Gef. C 61.03 H 4.81 Cl 18.35

pseudogem.-12,15-Dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldiazid (**12**): Analog der Darstellung von **11** setzte man 820 mg (2.08 mmol) **10** in 300 ml Aceton bei 0°C mit einer Lösung von 3.0 g (46 mmol) Natriumazid in 70 ml Wasser um. Wegen der Zersetzlichkeit von **12** in höhersiedenden Lösungsmitteln löste man das Rohprodukt in Ether und ließ bei tiefer Temp. (bis –90°C) kristallisieren; die so gebildeten Kristalle waren jedoch nicht ohne Inkaufnahme größerer Verluste

analysenrein zu erhalten, sondern wurden unmittelbar zur Synthese von **4** verwendet. 680 mg (81%) **12**, Zers. $> 114^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5-4.5$ (m, 8H), 3.62 (s, 6H), 5.83 (s, 2H), 7.23 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$ (406.4) Ber. C 59.10 H 4.46 N 20.67 Gef. C 59.90 H 4.55 N 20.30

pseudogem.-12,15-Dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl[2.2]paracyclophan-4,7-diamin (**4**): Entsprechend der 3-Synthese setzte man 335 mg (0.825 mmol) **12** ein: Ausb. 26 mg (9%), Schmp. 181°C . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.3-3.8$ (m, 8H), 2.63 (br. s, 12H), 3.62 (s, 6H), 5.89 (s, 4H). – MS: $m/z = 354$ (100%, M^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (354.4) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.58 H 8.16 N 7.78

pseudogem.-N,N,N',N'-Tetramethyl[2](2,5)-p-benzochinono[2]paracyclophan-12,15-diamin (**2**): Analog dem für **1** unter a) beschriebenen Verfahren gab man zu 75 mg (0.21 mmol) **4** eine Grignard-Lösung aus 157 mg (6.46 mmol) Magnesium und 5.7 g (40 mmol) Methyljodid in 10 ml Ether. Nach Abdampfen des Ethers wurde 75 min auf 195°C erhitzt. Die Oxidation geschah mit 2.0 g (8.63 mmol) Silber(I)-oxid in 15 ml Ether in Gegenwart von 3 g wasserfreiem Natriumsulfat. Aufarbeitung wie bei **1** ergab 14 mg (20%) **2**, fast schwarze Kristalle, Schmp. 204°C (aus Petrol-ether, $40-60^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (324.4) Ber. C 74.04 H 7.46 N 8.64 Gef. C 73.73 H 7.48 N 8.32
Molmasse Ber. 324.1838 Gef. 324.1828 (M^+ , MS)

N-Acetyl[2.2]paracyclophan-4-amin: 7.4 g (33.2 mmol) [2.2]Paracyclophan-4-amin¹³) löste man unter Erwärmen in 40 ml Acetanhydrid. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle saugte man ab und kristallisierte aus Ethanol um: 7.0 g (80%), farblose Plättchen, Schmp. 207°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}$ (265.4) Ber. C 81.47 H 7.21 N 5.27 Gef. C 81.76 H 7.33 N 5.06

N-Acetyl-7-nitro[2.2]paracyclophan-4-amin: 2.3 g (8.67 mmol) *N*-Acetyl[2.2]paracyclophan-4-amin in 40 ml Eisessig versetzte man tropfenweise mit 1.1 ml konz. Salpetersäure ($d = 1.4$) und ließ 30 min bei 20°C stehen. Nach Zusatz von Wasser erhielt man beim Abkühlen Kristalle, die abgesaugt und aus Dioxan/Wasser (1:1) umkristallisiert wurden: 1.3 g (48%), Schmp. $185-186^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.32$ (s, 3H), 2.6–3.5 (m, 6H), 3.9–4.2 (m, 2H), 6.3–6.85 (m, 5H), 7.1 (s, 1H), 7.37 (s, 1H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (310.3) Ber. C 69.66 H 5.84 N 9.05 Gef. C 69.40 H 5.94 N 8.89

7-Nitro[2.2]paracyclophan-4-amin: 1.52 g (4.89 mmol) *N*-Acetyl-7-nitro[2.2]paracyclophan-4-amin wurden in 100 ml 10proz. methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung 5 min zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser kristallisierte beim Abkühlen das Produkt aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol: 1.3 g (99%), gelbe Kristalle, Schmp. 215°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.00 N 10.44 Gef. C 71.69 H 6.27 N 10.17

[2.2]Paracyclophan-4,7-diamin: 810 mg (3.02 mmol) 7-Nitro[2.2]paracyclophan-4-amin in 50 ml Ethanol hydrierte man in Gegenwart von 700 mg Palladiumoxid/Aktivkohle-Katalysator bei 20°C bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (30 min). Man filtrierte unter Argon ab, dampfte i. Vak. ein und ließ in der Kälte kristallisieren: 650 mg (95%), farblose Plättchen, Schmp. 210°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (238.3) Ber. C 80.63 H 7.61 N 11.76 Gef. C 80.60 H 7.40 N 11.83

N,N,N',N'-Tetramethyl[2.2]paracyclophan-4,7-diamin (**13**): 238 mg (1.0 mmol) [2.2]Paracyclophan-4,7-diamin und 620 mg (7.4 mmol) Natriumhydrogencarbonat versetzte man unter Argon mit 0.63 ml (6.4 mmol) Dimethylsulfat und 0.5 ml Wasser und rührte 1 h unter Kühlung mit Eiswasser. Nach Abklingen der CO_2 -Entwicklung erhitzte man 30 min auf 70°C , verdünnte nach Abkühlen mit Wasser, machte mit 2 N NaOH alkalisch und extrahierte mit Chloroform. Das nach

Trocknen des Extrakts und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt filtrierte man aus Toluol über eine kurze Kieselgel-Säule: 154 mg (52%), Schmp. 123 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.2–3.8 (m, 8H), 2.68 (s, 12H), 5.73 (s, 2H), 6.39 und 6.74 (AA'BB', J_{AB} = 8, J_{AB'} = 2 Hz, 4H). – MS: *m/z* = 294 (100%, M⁺).

C₂₀H₂₆N₂ (294.4) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.51 Gef. C 81.78 H 9.19 N 9.25

2,5-Dimethoxy-3,6-dimethyl-1,4-benzoldicarbonitril: 15 g (46 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol wurden mit 11.5 g (126 mmol) Kupfercyanid in 150 ml Dimethylformamid 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man goß in 1.5 l Wasser, dekantierte vom Niederschlag und wusch mit Wasser. Nach Zusatz von 300 ml Ethylendiamin rührte man 3 h bei Raumtemp.; der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, bei 100 °C getrocknet und aus Methanol umkristallisiert: 7.0 g (70%), farblose Nadeln, Schmp. 193 °C.

C₁₂H₁₂N₂O₂ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.95 Gef. C 66.55 H 5.79 N 12.78

2,5-Bis(brommethyl)-3,6-dimethoxy-1,4-benzoldicarbonitril: 48 g (222 mmol) 2,5-Dimethoxy-3,6-dimethyl-1,4-benzoldicarbonitril erhitzte man mit 150 g (840 mmol) *N*-Bromsuccinimid nach Zusatz von 250 mg Dibenzoylperoxid 3 d in 2.2 l Tetrachlormethan unter Rückfluß. Man filtrierte ab, engte i. Vak. ein, extrahierte den Rückstand mit siedendem Wasser und kristallisierte aus Ethanol um: 33 g (40%), Schmp. 187 °C.

C₁₂H₁₀Br₂N₂O₂ (374.0) Ber. C 38.53 H 2.69 N 7.49 Br 42.73
Gef. C 38.79 H 2.88 N 7.62 Br 42.63

2,5-Bis(mercaptomethyl)terephthalsäure-dimethylester: 30 g (78 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester¹⁵ wurden mit 25 g (328 mmol) Thioharnstoff in 500 ml Ethanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engte man i. Vak. ein, versetzte den Rückstand mit 500 ml Wasser und 42 g (1.05 mol) Natriumhydroxid und erhitzte 5 h unter Stickstoff zum Sieden. Die abgekühlte Reaktionslösung säuerte man mit konz. Salzsäure an, saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit viel Wasser und trocknete bei 100 °C: 16 g (79%) 2,5-Bis(mercaptomethyl)terephthalsäure. Eine Lösung von 14.3 g (55 mmol) dieser Säure in 400 ml Tetrahydrofuran tropfte man unter Eiskühlung zu einer Diazomethan-Lösung in 300 ml Ether, die aus 20 g (194 mmol) Nitrosomethylharnstoff in üblicher Weise hergestellt worden war. Nach 12 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde überschüss. Diazomethan durch Einleiten von Preßluft (1 h) entfernt. Der nach Filtrieren durch Einengen i. Vak. erhaltene Ester wurde ohne weitere Reinigung in die nachstehende Reaktion eingesetzt: 14 g (88%), Zers. >220 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.10 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 3.95 (s, 6H), 4.05 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.88 (s, 2H). – MS: *m/z* = 286 (42%, M⁺), 253 (34), 222 (100) u. a.

14,17-Dicyan-15,18-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonensäure-dimethylester (18, 19): 7.85 g (21 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)-3,6-dimethoxy-1,4-benzoldicarbonitril und 6.0 g (21 mmol) 2,5-Bis(mercaptomethyl)terephthalsäure-dimethylester, jeweils gelöst in 500 ml Tetrahydrofuran, tropfte man gleichzeitig innerhalb 8 h zu einer Lösung von 4.0 g (29 mmol) Kaliumcarbonat in 1.5 l siedendem Methanol. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden unter Zusatz von wenig Kieselgel die Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert: 3.75 g (35%) **18/19**-Gemisch, laut ¹H-NMR im Verhältnis von etwa 1 : 1. Fraktionierte Kristallisation aus Aceton/Methanol (4 : 1) ergab als schwererlösliches Isomeres A neben B, deren Zuordnung zu **18** und **19** ungeklärt ist.

A: Schmp. 248–249 °C. – MS: *m/z* = 498 (100%, M⁺).

B: Schmp. 202–203 °C. – MS: *m/z* = 498 (85%, M⁺).

C₂₄H₂₂N₂O₆S₂ (498.6) Ber. C 57.81 H 4.44 N 5.61 S 12.86
A: Gef. C 57.83 H 4.52 N 5.34 S 12.86
B: Gef. C 57.87 H 4.56 N 5.32 S 12.92

12,15-Dicyan-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (**20**, **21**): Eine Suspension von 950 mg (1.9 mmol) **18/19**-Gemisch wurde in 250 ml Trimethylphosphit unter Stickstoff 3 h mit einer 125-W-Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Einengen i. Vak. und Zusatz von Methanol wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und bei 100°C getrocknet: 430 mg (52%) **20/21**-Gemisch im Verhältnis von etwa 2:1 (¹H-NMR). Die Isomerentrennung erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan/Ether (100:1), bei der **21** die größere Wanderungsgeschwindigkeit hatte.

20: Schmp. 247–248°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.85–4.45 (m, 8H), 3.87 (s, 6H), 3.95 (s, 6H), 7.72 (s, 2H). – MS: *m/z* = 434 (80%, M⁺), 419 (17), 403 (11), 402 (8), 387 (14), 375 (10), 220 (45), 205 (100), 189 (12), 162 (22) u. a.

21: Schmp. 220–221°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.9–4.55 (m, 8H), 3.75 (s, 6H), 3.93 (s, 6H), 7.72 (s, 2H). – MS: *m/z* = 434 (80%, M⁺), 419 (16), 403 (10), 402 (7), 387 (10), 375 (10), 220 (43), 205 (100), 189 (14), 162 (20) u. a.

C₂₄H₂₂N₂O₆ (434.4) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.44 **20**: Gef. C 66.38 H 5.14 N 6.24

21: Gef. C 66.38 H 5.10 N 6.24

12,15-Dicyan-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldichlorid **24**: 1.0 g (2.3 mmol) **20** wurde in 100 ml 2proz. methanolischer Kalilauge 48 h unter Rückfluß erhitzt. Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit konz. Salzsäure, Absaugen und Trocknen des gebildeten Niederschlags ergab 800 mg (86%) der rohen Dicarbonsäure **22** (Zers. >260°C), die mit 15 ml Thionylchlorid, 25 ml Chloroform und einem Tropfen Dimethylformamid 1.5 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Einengen i. Vak. ergab 850 mg (98%) **24**, Schmp. 202–205°C (aus Ether).

C₂₂H₁₆Cl₂N₂O₄ (443.3) Ber. C 59.61 H 3.63 Cl 15.99 N 6.32

Gef. C 59.61 H 3.61 Cl 16.26 N 6.17

12,15-Dicyan-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonsäure **23**: Hydrolyse von 500 mg (1.15 mmol) **21** entsprechend der Umsetzung von **20**. Nach Umkristallisieren aus Aceton 390 mg (84%), Zers. >270°C.

C₂₂H₁₈N₂O₆ (406.4) Ber. C 65.02 H 4.46 N 6.89 Gef. C 64.89 H 4.24 N 6.59

12,15-Dicyan-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldichlorid **25**: 400 mg (0.98 mmol) **23** setzte man mit Thionylchlorid wie bei der Darstellung von **24** um: 420 mg (98%), Schmp. 178–180°C (aus Ether).

C₂₂H₁₆Cl₂N₂O₄ (443.3) Ber. C 59.61 H 3.63 Cl 15.99 N 6.32

Gef. C 59.64 H 3.67 Cl 15.74 N 6.30

5,8-Dimethoxy-12,15-bis(dimethylamino)[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonitril **16**: 320 mg (0.72 mmol) **24** in 20 ml Aceton wurden bei 0°C mit einer Lösung von 1.2 g (18.4 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser versetzt und 1.5 h bei 0°C gerührt. Eingießen in 1 l Eiswasser fällte rohes **26** aus, das abgesaugt und i. Vak. getrocknet wurde: 310 mg (94%), Zers. (expl.) 152°C. – 300 mg (0.65 mmol) **26** erhitzte man in 25 ml Toluol 3 h unter Rückfluß und destillierte dann das Lösungsmittel i. Vak. ab: 260 mg (99%) des entsprechenden Diisocyanats, Schmp. 204–206°C (aus Ether). – 530 mg (1.3 mmol) des Diisocyanats erhitzte man 15 min in 50 ml 2proz. Kalilauge unter Stickstoff. Mehrfache Extraktion der abgekühlten Lösung mit Toluol und Einengen des Extraktes i. Vak. ergab die außerordentlich unbeständige Diamino-Verbindung, die in 10 ml Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit 2 ml (32 mmol) Methyljodid 12 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Nach Verdünnen mit Wasser wurden durch mehrfache Extraktion mit Ether, Trocknen und Einengen des Extraktes sowie Chromatographie des Rückstands an Kieselgel aus Ether 203 mg (38%) **16**, Schmp. 174–175°C, erhalten. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.70 (s,

12H), 2.9–3.6 (m, 8H), 3.80 (s, 6H), 6.19 (s, 2H). – MS: m/z = 404 (100%, M^+), 389 (16), 202 (6, M^{2+}), 190 (7), 189 (14), 175 (48), 161 (44), 147 (18) u. a.

$C_{24}H_{28}N_4O_2$ Ber. 404.2212 Gef. 404.2214 (MS)

5,8-Dimethoxy-12,15-bis(dimethylamino)[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonitril 17: Umsetzung von 400 mg (0.9 mmol) **25** mit Natriumazid und Isolierung des Dicarboxyldiazids **27** wie voranstehend: 400 mg (97%) **27**, Zers. (expl.) 150 °C. – Curtius-Umlagerung von 300 mg (0.65 mmol) **27** wie bei **26** ergab 250 mg (95%) des Diisocyanats, Schmp. 130–133 °C (aus Ether). – 270 mg (0.67 mmol) des Diisocyanats setzte man analog zur Darstellung von **16** zu 43 mg (16%) **17** um; Schmp. 223–226 °C (Zers.). – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.67 (s, 12H), 2.9–3.6 (m, 8H), 3.72 (s, 6H), 6.24 (s, 2H). – MS: m/z = 404 (100%, M^+), 389 (12), 202 (5, M^{2+}), 190 (9), 189 (14), 175 (38), 161 (38), 147 (16) u. a.

$C_{24}H_{28}N_4O_2$ Ber. 404.2212 Gef. 404.2200 (MS)

1,4-Dibrom-2,5-bis(mercaptomethyl)-3,6-dimethoxybenzol: 15 g (31 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)-3,6-dimethoxybenzol und 8.0 g (105 mmol) Thioharnstoff wurden in 200 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. löste man den Rückstand in 300 ml Wasser und erhitzte nach Zusatz von 9 g Natriumhydroxid 3 h unter Stickstoff zum Sieden. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure saugte man das Produkt ab, wusch mit Wasser und kristallisierte aus Ethanol: 5.2 g (43%), Schmp. 143–145 °C.

$C_{10}H_{12}Br_2O_2S_2$ (388.1) Ber. C 30.94 H 3.11 Br 41.17 S 16.52
Gef. C 31.10 H 3.12 Br 41.27 S 16.46

14,17-Dibrom-15,18-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (30/31): Lösungen von 9.72 g (25.6 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester und 10 g (25.6 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(mercaptomethyl)-3,6-dimethoxybenzol in jeweils 500 ml Tetrahydrofuran wurden innerhalb von 8 h zu 1.5 l siedendem Methanol getropft, dem 10 g Kaliumcarbonat zugesetzt waren. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. filtrierte man aus Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule und kristallisierte aus Methanol: 11 g (71%). Säulenchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) ergab die reinen Isomeren **30** und **31** (größere R_f).

30: Schmp. 215–216 °C (aus Methanol). – 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.89 (s, 6H), 3.92 (s, 6H), 3.95 und 4.02 (AB, J = 14.1 Hz, 4H), 3.80 und 4.76 (AX, J = 15.9 Hz, 4H), 7.88 (s, 2H).

31: Schmp. 245–248 °C (aus Methanol). – 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.63 (s, 6H), 3.92 (s, 6H), 3.92 und 3.96 (AB, J = 13.6 Hz, 4H), 3.61 und 4.70 (AX, J = 16.15 Hz, 4H), 8.03 (s, 2H).

$C_{22}H_{22}Br_2O_6S_2$ (606.4) Ber. C 43.57 H 3.65 Br 26.35 S 10.57

30: Gef. C 43.51 H 3.61 Br 26.22 S 10.53

31: Gef. C 43.58 H 3.66 Br 26.21 S 10.30

14,17-Dibrom-15,18-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester-2,2,11,11-tetraoxide (32/33): 6.6 g (10.9 mmol) **30/31**-Gemisch wurden in einer Mischung aus 80 ml 60proz. Wasserstoffperoxid, 80 ml Eisessig und 10 ml Chloroform 3 d bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnte mit Wasser, blies das restliche Chloroform in einem Preßluftstrom ab und saugte den Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde: 7.1 g (97%) **32/33**. – Die reinen Disulfone **32** und **33** wurden durch entsprechende Oxidation von **30** bzw. **31** erhalten.

32: Schmp. > 260 °C (Zers.). – 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.96 (s, 6H), 4.05 (s, 6H), 4.64 und 4.76 (AB, J = 14.85 Hz, 4H), 4.36 und 5.50 (AX, J = 15.7 Hz, 4H), 8.33 (s, 2H).

33: Schmp. $>260^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.87$ (s, 6H), 3.96 (s, 6H), 4.65 und 4.71 (AB, $J = 14.4$ Hz, 4H), 4.32 und 5.66 (AX, $J = 15.4$ Hz, 4H), 8.45 (s, 2H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ (670.4) Ber. C 39.41 H 3.30 Br 23.84 S 9.56

32: Gef. C 39.43 H 3.02 Br 23.76 S 9.51

33: Gef. C 39.19 H 3.33 Br 23.56 S 9.34

12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (34/35): 400 mg (0.60 mmol) 32/33-Gemisch unterwarf man der Gasphasen-Pyrolyse¹⁶⁾ (Verdampfungszone 250°C , Pyrolysenzone 500°C ; 10^{-3} Torr). Man nahm das am Kühlfinger abgeschiedene Produkt in Dichlormethan auf, filtrierte über eine kurze Kieselgel-Säule und kristallisierte aus Methanol: 213 mg (66%) 34/35 im Verhältnis 1:4. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) ergab die reinen Isomeren 34 und 35 (größerer R_F).

34: Schmp. $174-175^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.65-4.35$ (m, 8H), 3.65 (s, 6H), 3.87 (s, 6H), 7.60 (s, 2H).

35: Schmp. $170-171^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.85-4.4$ (m, 8H), 3.51 (s, 6H), 3.89 (s, 6H), 7.83 (s, 2H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_6$ (542.2) Ber. C 48.73 H 4.08 Br 29.47 34: Gef. C 48.54 H 3.92 Br 29.17

35: Gef. C 48.66 H 3.95 Br 29.47

12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldichlorid 38: 0.95 g (1.75 mmol) 34 wurden in 50 ml 25proz. methanolischer Kalilauge 15 h unter Rückfluß erhitzt. Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit konz. Salzsäure, Absaugen des gebildeten Niederschlags und Kristallisation aus Methanol ergab 0.80 g (89%) 36, Schmp. $>280^{\circ}\text{C}$ (Zers.). In einer Mischung aus 15 ml Thionylchlorid, 10 ml Chloroform und 3 Tropfen Dimethylformamid erhitzte man 0.70 g (1.36 mmol) 36 15 min unter Rückfluß. Abdestillieren i. Vak. und Kristallisieren aus Ether ergaben 0.60 g (80%) 38, Schmp. $220-222^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.05-4.15$ (m, 8H), 3.68 (s, 6H), 7.82 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$ (551.1) Ber. C 43.59 H 2.92 Br + Cl 41.86

Gef. C 43.90 H 2.61 Br + Cl 41.61

12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonsäure 37: 2.0 g (3.7 mmol) 35 wurden wie vorstehend hydrolysiert: 1.7 g (90%), Schmp. 332°C (Zers., aus Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_6$ (514.2) Ber. C 46.72 H 3.52 Br 31.08 Gef. C 46.75 H 3.41 Br 31.06

12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldichlorid 39: 1.6 g (3.1 mmol) 37 setzte man wie bei der Darstellung von 38 um: 1.42 g (86%), Schmp. $210-211^{\circ}\text{C}$ (aus Ether). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.05-4.05$ (m, 8H), 3.55 (s, 6H), 8.02 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$ (551.1) Ber. C 43.59 H 2.92 Br + Cl 41.86

Gef. C 43.72 H 2.98 Br + Cl 41.62

12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldiazid 40: 0.50 g (0.91 mmol) 38 in 50 ml Aceton wurden bei 0°C mit einer Lösung von 1.0 g (15 mmol) Natriumazid in 20 ml Wasser versetzt. Nach 1 h Rühren goß man auf Eiswasser, trennte den ausgefallenen Niederschlag ab, trocknete ihn und kristallisierte aus Ether: 0.44 g (86%), Schmp. 147°C (expl.). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.85-4.4$ (m, 8H), 3.67 (s, 6H), 7.57 (s, 2H).

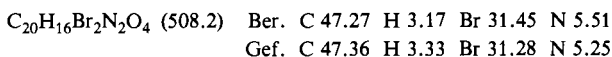
12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy[2.2]paracyclophan-4,7-dicarbonyldiazid 41: Darstellung wie 40 aus 1.42 g (2.5 mmol) 39: 1.3 g (91%), Schmp. 150°C (expl., aus Ether). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.0-4.25$ (m, 8H), 3.67 (s, 6H), 7.78 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_4$ (564.2) Ber. C 42.57 H 2.85 Br 28.32 N 14.89

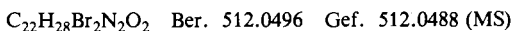
40: Gef. C 42.56 H 2.95 Br 28.23 N 14.77

41: Gef. C 42.81 H 2.72 Br 28.45 N 14.64

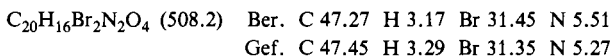
12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl[2.2]paracyclophan-4,7-diamin **42**: 0.40 g (0.71 mmol) **40** erhitzte man in 50 ml Toluol 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen engte man i. Vak. ein und filtrierte den in Dichlormethan aufgenommenen Rückstand über eine kurze Kieselgel-Säule. Nach Umkristallisation aus Ether 0.30 g (83%) des Diisocyanats, Schmp. 190–192 °C.



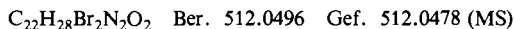
0.25 mg (0.49 mmol) des Diisocyanats erhitzte man unter Stickstoff in 35 ml 20proz. Kalilauge 1.5 h zum Sieden. Nach Abkühlen auf Raumtemp. extrahierte man mehrfach unter Stickstoff mit Toluol, engte den Extrakt i. Vak. ein und gab zum Rückstand 6 ml Methanol, 250 mg Kaliumcarbonat und 1 ml (16 mmol) Methyljodid. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. verdünnte man mit Wasser, extrahierte mit Ether, engte den Extrakt auf 10 ml ein und filtrierte über eine kurze Kieselgel-Säule. Nach Umkristallisation aus Ether 177 mg (70%) **42**, Schmp. 192–195 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.61 (br. s, 12H), 3.0–3.35 (m, 8H), 3.63 (s, 6H), 6.15 (s, 2H).



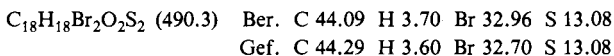
12,15-Dibrom-13,16-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl[2.2]paracyclophan-4,7-diamin **43**: 1.3 g (2.3 mmol) **41** setzte man analog **40** zum entsprechenden Diisocyanat um: 1.0 g (85%), Schmp. 142–144 °C (aus Ether).



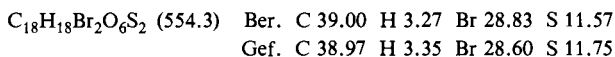
440 mg (0.87 mmol) dieser Verbindung ergaben analog der Darstellung von **42** 344 mg (79%) **43**, Schmp. 185–187 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.66 (s, 12H), 2.70–3.75 (m, 8H), 3.52 (s, 6H), 6.36 (s, 2H).



5,8-Dibrom-6,9-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan: Lösungen von 10 g (20.8 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)-3,6-dimethoxybenzol in 500 ml Tetrachlormethan und von 3.54 g (20.8 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol in 500 ml Tetrahydrofuran tropfte man innerhalb von 7 h zu einer siedenden Lösung von 3.5 g Kaliumcarbonat in 1.5 l Methanol. Man dampfte die Lösungsmittel i. Vak. ab, filtrierte aus Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule und kristallisierte aus Methanol: 6.0 g (59%), Schmp. 169–171 °C. – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 3.73 (s, 6H), 3.81 und 3.88 (AB, *J* = 14.90 Hz, 4H), 3.93 und 4.04 (AB, *J* = 13.98 Hz, 4H), 7.04 und 7.22 (AA'BB' ≈ AB, *J* = 8.03 Hz, 4H).



5,8-Dibrom-6,9-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-2,2,11,11-tetraoxid: Zu einer Lösung von 4.6 g (9.38 mmol) des voranstehend beschriebenen Dithia[3.3]paracyclophans in 10 ml Dichlormethan gab man eine Mischung von 40 ml Eisessig und 60 ml 60proz. Wasserstoffperoxid und rührte 6 d bei Raumtemp.; anschließend verdünnte man mit 350 ml Wasser, saugte den Niederschlag ab und kristallisierte aus Dichlormethan: 4.6 g (88%), Schmp. 272–274 °C.



4,7-Dibrom-5,8-dimethoxy[2.2]paracyclophan (**44**): 3.6 g (6.5 mmol) des voranstehend beschriebenen Disulfons wurden in einer Pyrolyseapparatur¹⁶⁾ in Portionen zu je 400–500 mg bei 10⁻³ Torr und 520 °C (Verdampfungszone: 300 °C) pyrolysiert. Aufnahme des Pyrolysats in Dichlormethan, Filtrieren über eine kurze Kieselgel-Säule und Kristallisation aus Methanol erga-

ben 1.6 g (59%) **44**, Schmp. 134–135°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.9\text{--}3.35$ (m, 8H), 3.60 (s, 6H), 6.75 und 7.01 (AA'BB' \approx AB, $J = 7.6$ Hz, 4H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ (426.1) Ber. C 50.73 H 4.25 Br 37.50 Gef. C 50.83 H 4.12 Br 37.39

4,7-Dibrom[2](2,5)-p-benzochinon[2]paracyclophan (46): Zu 214 mg (0.50 mmol) **44** in 20 ml Toluol gab man 3 ml (31.6 mmol) Bortribromid und rührte 2 d bei 20°C. Nach Hydrolyse mit Wasser extrahierte man mit Ether, engte den Extrakt i. Vak. ein, suspendierte in 15 ml Tetrachlormethan, versetzte mit 2 ml eines Kondensats von Nitrosen Gasen und rührte 1 h bei 20°C. Nach Abdampfen i. Vak. trennte man mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel-Fertigplatten) und kristallisierte aus Petrolether (40–60°C): 68 mg (34%), dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 166–168°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.7\text{--}3.5$ (m, 8H), 6.76 und 7.13 (AA'BB' \approx AB, $J = 7.6$ Hz, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (396.1) Ber. C 48.51 H 3.05 Br 40.35 Gef. C 48.53 H 2.99 Br 40.11

4,7-Dibrom-12,15-dimethyl[2](2,5)-p-benzochinon[2]paracyclophan (47): Die Lösung von 61 mg (0.13 mmol) **45**¹⁷⁾ in 7 ml Toluol wurde nach Zugabe von 0.8 ml (8.4 mmol) Bortribromid 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 3 ml Wasser extrahierte man mehrfach mit Ether, engte den Extrakt i. Vak. ein, suspendierte den Rückstand in 5 ml Tetrachlormethan und rührte nach Zugabe von 0.5 ml eines Kondensats von Nitrosen Gasen 20 min bei 0°C. Abdampfen i. Vak. und Kristallisieren aus Petrolether (40–60°C) ergab 10 mg (18%) **47**, orangefarbene Kristalle, Zers. >200°C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ (s, 6H), 2.85–3.55 (m, 8H), 6.55 (s, 2H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (424.1) Ber. C 50.97 H 3.80 Br 37.68 Gef. C 50.79 H 3.58 Br 37.45

- 1) XXIX. Mittell.: H. A. Staab, G. H. Knaus, H.-E. Henke und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2785 (1983), vorstehend.
- 2) C. Wurster und E. Schobig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1807 (1879); vgl. auch E. Weitz, Angew. Chem. **66**, 658 (1954); dort weitere Literaturangaben.
- 3) G. Briegleb und J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **63**, 6 (1959).
- 4) E. M. Voigt und C. Reid, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3930 (1964).
- 5) H. Kainer, D. Bijl und A. C. Rose-Innes, Naturwissenschaften **41**, 303 (1954); H. Kainer und A. Überle, Chem. Ber. **88**, 1147 (1955); vgl. auch G. T. Pott und J. Kommandeur, Mol. Phys. **13**, 373 (1967); J. L. de Boer und A. Vos, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 720 (1968).
- 6) H. A. Staab, G. Gabel und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2827 (1983), nachstehend.
- 7) H. A. Staab, R. Hinz, G. H. Knaus und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2835 (1983).
- 8) Vorläufige Mitteilung: R. Reimann und H. A. Staab, Angew. Chem. **90**, 385 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 374 (1978).
- 9) Vgl. hierzu H. J. Reich und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3534 (1969).
- 10) H. A. Staab und W. Rebafka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977); H. A. Staab und H. Haffner, ebenda **110**, 3358 (1977); H. A. Staab und V. Taglieber, ebenda **110**, 3366 (1977).
- 11) W. Rebafka und H. A. Staab, Angew. Chem. **85**, 831 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 776 (1973).
- 12) Vgl. H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger, Chem. Ber. **113**, 241 (1980); H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger und M. Rentea, ebenda **116** (1983), im Druck; s. a. H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebafka und H. A. Staab, Angew. Chem. **86**, 705 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 674 (1974).
- 13) D. J. Cram und N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6289 (1955).
- 14) P. Grammaticakis, Bull. Soc. Chim. Fr. **18**, 534 (1951).
- 15) R. Gray und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2128 (1979).
- 16) H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); vgl. auch M. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.
- 17) U. Zapf, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981.

[367/82]