

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

## Elektron-Donor-Acceptor-[3.3]Paracyclophane mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) als Donor-Einheit

Heinz A. Staab\*, Günter Gabel und Claus Krieger

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

Eingegangen am 9. Dezember 1982

Die Elektron-Donor-Acceptor-[3.3]Paracyclophane **1** und **2**, die die Kombination *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und *p*-Benzochinon enthalten, wurden ausgehend von **3** und **4** über **5**, **7**, **9**, **11** und **13** bzw. **6**, **8**, **10**, **12** und **14** synthetisiert. Die Charge-Transfer(CT)-Absorptionen des Isomerenpaares **1** und **2** zeigen als Folge der Orientierungsabhängigkeit des CT-Übergangs beträchtliche Unterschiede. Die Molekülstruktur und Gitterpackung von **2** werden anhand einer Röntgenstrukturanalyse diskutiert.

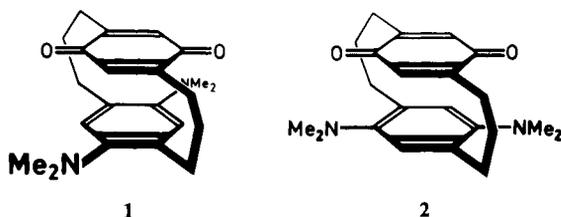
**Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXI<sup>1)</sup>**

**Electron Donor-Acceptor [3.3]Paracyclophanes with *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) as Donor Unit**

The electron donor-acceptor [3.3]paracyclophanes **1** and **2** which contain the combination of *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine and *p*-benzoquinone were synthesized starting from **3** and **4** via **5**, **7**, **9**, **11**, **13** and **6**, **8**, **10**, **12**, **14**, respectively. Charge transfer(CT) absorptions of the pair of isomers **1** and **2** differ considerably as a consequence of the orientation dependence of CT transitions. Based on an X-ray structure analysis, special features of the molecular and crystal structure of **2** are discussed.

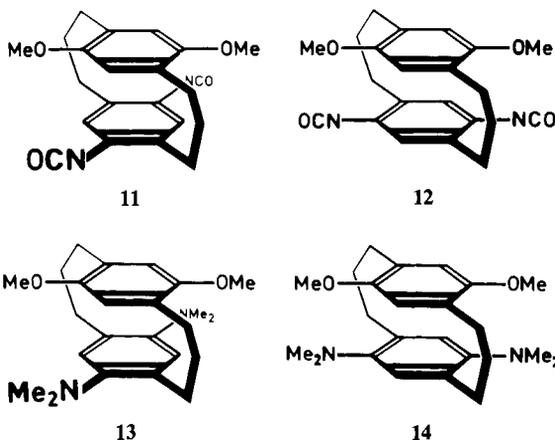
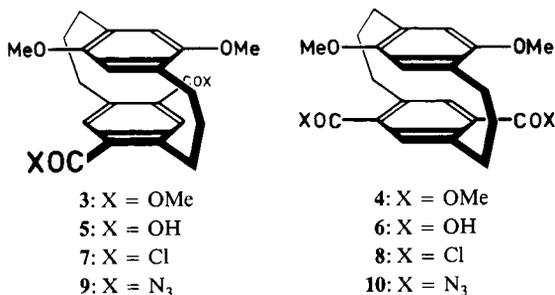
In der vorausgehenden Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir intramolekulare Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen der [2.2]Paracyclophan-Reihe beschrieben, die *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) als Donor-Komponente enthalten. Als Modellsysteme zur Untersuchung zwischenmolekularer Donor-Acceptor-Wechselwirkungen haben [2.2]Paracyclophane jedoch den Nachteil, daß erstens die Donor- und Acceptor-Einheiten infolge der Ringspannung des [2.2]Paracyclophan-Systems beträchtlich von der Planarität abweichen und daß zweitens die transanularen Abstände wesentlich kürzer sind, als sie in entsprechenden zwischenmolekularen Komplexen angetroffen werden. Beide Nachteile bestehen bei [3.3]Paracyclophanen nur in viel geringerem Maße. Dem steht allerdings ihre schwierigere synthetische Zugänglichkeit gegenüber. In Ergänzung zu den Ergebnissen an den entsprechenden [2.2]Paracyclophanen<sup>1)</sup> berichten wir hier über Synthese und Donor-Acceptor-Wechselwirkungen der diastereomeren Verbindungen **1** und **2**, in denen TMPD als Donor der *p*-Benzochinon-

Einheit als Acceptor im [3.3]Paracyclophan-System gegenübersteht, sowie über die Molekül- und Kristallstruktur von 2.



### Synthese und Eigenschaften der 14,17-Bis(dimethylamino)[3](2,5)-*p*-benzochinono[3]paracyclophane 1 und 2

Die Synthesen von 1 und 2 gingen aus von den beiden isomeren 14,17-Dimethoxy-[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäureestern 3 und 4. Sie waren im Zusammenhang mit den Synthesen von Donor-Acceptor-[3.3]Paracyclophanen, die 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan als Acceptor-Komponente enthalten, dargestellt worden<sup>2)</sup>. Die Zuordnung von 3 zur pseudoortho-Reihe und von 4 zur pseudogeminalen Reihe war durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.



3 wurde zur Dicarbonsäure **5** hydrolysiert (95% Ausb.) und zum Dicarbonyldichlorid umgesetzt (74% Ausb.). Mit Natriumazid in Aceton erhielt man das Dicarbonyldiazid **9** (90% Ausb.), das durch Erhitzen in Toluol einer Curtius-Reaktion zum Diisocyanat **11** unterworfen wurde (88% Ausb.). Alkalische Hydrolyse und unmittelbar anschließende Methylierung der sehr oxidationsempfindlichen Diamino-Verbindung ergab *pseudoortho*-5,8-Bis(dimethylamino)-14,17-dimethoxy[3.3]paracyclophan (**13**) in 58proz. Ausbeute. Durch Etherspaltung (Bortribromid, Toluol) und anschließende Oxidation mit Silber(I)-oxid entstand **1** (24% Ausb.).

Ganz entsprechend erhielt man in der pseudogeminalen Reihe aus **4** über **6** (93%), **8** (97%), **10** (91%), **12** (92%) und **14** (56%) die Verbindung **2** (28% Ausb.).

Die TMPD-Benzochinonophane **1** und **2** sind tieffarbige Verbindungen, deren elementaranalytische und spektroskopische Daten (s. exp. Teil) der angenommenen Struktur entsprechen.

Die Elektronenspektren von **1** und **2** (Abb. 1) zeigen im langwelligen Bereich breite, strukturlose Charge-Transfer(CT)-Absorptionen, die sich als Folge der unterschiedlichen Donor-Acceptor-Orientierung in beiden Isomeren beträchtlich unterscheiden. Bei **2** findet man eine sehr intensive CT-Bande [ $\lambda_{\max} = 538 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2455$ ), in Dichlormethan], die sich auf der langwelligen Seite bis etwa 800 nm erstreckt. Die entsprechende CT-Bande von **1** tritt dagegen als Absorption bei 537 nm mit einer etwa 30fach niedrigeren Extinktion ( $\epsilon = 76$ ) auf; hier findet man aber kürzerwellig eine weitere Absorptionsbande [ $\lambda_{\max} = 387 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1480$ ), in Dichlormethan], die einem zweiten CT-Übergang zugeordnet wird. Dies entspricht – abgesehen von der langwelligen Verschiebung bei **1** und **2** – den Befunden an Chinhydronen der [3.3]Paracyclophan-Reihe<sup>3)</sup> und ist in qualitativer Übereinstimmung mit MO-Berechnungen der CT-Absorptionen chinhydronartiger Verbindungen<sup>4)</sup>. Der Vergleich mit den **1** und **2** entsprechenden [2.2]Paracyclophanen<sup>1)</sup> zeigt, daß auch hier wie bei den Chinhydronen und den Donor-Acceptor-Cyclophanen, die Tetracyanchinodimethan (TCNQ) als

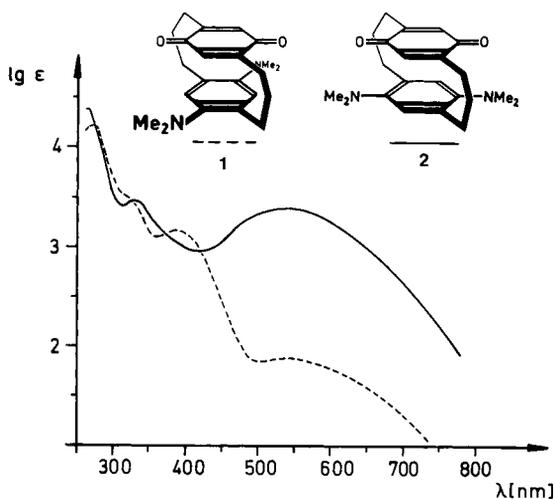


Abb. 1. Elektronenspektren von **1** und **2** (in Dichlormethan)

Acceptor-Komponente enthalten<sup>2)</sup>, die Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption in der [3.3]Paracyclophan-Reihe deutlicher ausgeprägt ist.

### Molekül- und Kristallstruktur von 2<sup>\*)</sup>

2 kristallisiert in monoklinen Prismen der Raumgruppe  $P2_1$  mit  $a = 768.3(1)$ ,  $b = 1055.4(1)$ ,  $c = 1165.5(1)$  pm,  $\beta = 91.99(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.24$  gcm<sup>-3</sup>. Intensitätsmessungen (Vierkreisdiffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) ergaben 2753 unabhängige Reflexe (bis  $\sin \theta/\lambda = 6.92$  nm<sup>-1</sup>), von denen 2105 als beobachtet eingestuft wurden [ $I \geq 1.96 \sigma(I)$ ]. Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (MULTAN), die Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren unter Benutzung anisotroper Temperaturfaktoren für Nicht-Wasserstoffatome sowie isotroper Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome;  $R = 0.038$ . Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind für die Nicht-Wasserstoffatome in Tab. 1 angegeben (Atombezeichnungen s. Abb. 2). Die Bindungslängen enthält Abb. 2A, einige transannuläre Abstände Abb. 2B. Valenzwinkel und ausgewählte Torsionswinkel sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm<sup>2</sup>) der Nicht-Wasserstoffatome von 2 (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)	0.3752(3)	0.1630(2)	0.2459(2)	665(10)	396(10)	527(10)	118(10)	102(9)	43(10)
C(2)	0.5532(3)	0.1837(2)	0.3059(2)	716(10)	624(10)	487(10)	284(10)	-1(9)	39(10)
C(3)	0.6788(3)	0.2693(3)	0.2442(2)	492(10)	844(20)	642(10)	180(10)	-2(9)	-65(10)
C(4)	0.6296(2)	0.4869(0)	0.2441(2)	371(9)	704(10)	560(10)	-24(10)	6(8)	-73(10)
C(5)	0.6173(3)	0.4752(3)	0.3539(2)	500(10)	728(10)	525(10)	-41(10)	-114(9)	-66(10)
C(6)	0.5386(3)	0.6091(3)	0.3525(2)	803(10)	673(10)	502(10)	-102(10)	22(10)	-131(10)
C(7)	0.4840(3)	0.6596(2)	0.2575(2)	614(10)	511(10)	596(10)	-142(10)	50(10)	-47(10)
C(8)	0.5294(3)	0.6017(2)	0.1456(2)	536(10)	614(10)	582(10)	-225(10)	66(9)	-48(10)
C(9)	0.5951(2)	0.4724(2)	0.1476(2)	478(9)	723(10)	512(10)	-122(10)	88(8)	-67(10)
C(10)	0.3776(4)	0.7755(2)	0.2554(2)	1003(20)	471(10)	755(10)	-84(10)	122(10)	23(10)
C(11)	0.1857(3)	0.7557(2)	0.2774(2)	952(10)	430(10)	565(10)	114(10)	203(10)	-20(10)
C(12)	0.0896(3)	0.6699(2)	0.1931(2)	705(10)	405(10)	639(10)	151(10)	90(10)	61(10)
C(13)	0.1337(2)	0.5297(2)	0.2024(2)	437(9)	366(9)	514(9)	46(8)	67(8)	36(9)
C(14)	0.1720(2)	0.4564(2)	0.1062(1)	348(7)	392(9)	450(9)	-27(8)	38(7)	54(8)
C(15)	0.2406(2)	0.3350(2)	0.1244(1)	437(9)	351(8)	428(9)	-24(8)	48(7)	-21(8)
C(16)	0.2684(2)	0.2830(2)	0.2328(2)	432(8)	334(9)	466(9)	-1(8)	57(7)	26(8)
C(17)	0.2060(2)	0.3500(2)	0.3270(1)	430(9)	419(10)	418(9)	8(8)	83(7)	54(8)
C(18)	0.1425(2)	0.4712(2)	0.3092(2)	503(9)	415(10)	488(9)	61(9)	144(7)	-12(9)
C(14 <sup>A</sup> )	0.2417(3)	0.4476(2)	-0.0959(2)	604(10)	571(10)	431(10)	-9(10)	511(9)	58(10)
C(14 <sup>B</sup> )	-0.0319(3)	0.5302(3)	-0.0406(2)	610(10)	642(20)	663(10)	154(10)	-102(10)	79(10)
C(17 <sup>A</sup> )	0.2087(3)	0.3795(3)	0.5347(2)	1044(20)	752(20)	416(10)	156(2)	153(10)	36(10)
C(17 <sup>B</sup> )	0.0894(3)	0.1898(3)	0.4491(2)	641(10)	749(10)	687(10)	-34(10)	106(10)	325(10)
O(5 <sup>*</sup> )	0.6728(3)	0.4271(2)	0.4434(1)	1129(10)	926(10)	625(9)	54(10)	-321(8)	-60(10)
O(8 <sup>*</sup> )	0.5103(2)	0.6610(2)	0.0555(1)	1009(10)	708(10)	598(8)	-235(10)	153(8)	157(9)
N(14 <sup>*</sup> )	0.1489(2)	0.5082(2)	-0.0054(1)	495(8)	475(9)	439(7)	15(8)	2(7)	67(8)
N(17 <sup>*</sup> )	0.2147(2)	0.2926(2)	0.4383(1)	608(9)	504(10)	450(8)	63(8)	117(7)	101(8)

Die Aufsicht in der Projektion auf den aromatischen Ring (Abb. 2A) zeigt, daß die Cyclophan-Brücken im Gegensatz zu der bei [3.3]Paracyclophanen sonst meist gefundenen „Sessel-Konformation“ bei 2 „boot-förmig“ angeordnet sind, indem das zentrale C(2) der einen Brücke in Richtung auf die Ring-Substituenten orientiert ist, während das entsprechende C(11) der anderen Brücke von den benachbarten Ring-Substituenten abgewandt ist. Die für das isolierte Molekül zu erwartende  $C_2$ -Symmetrie geht dadurch im Kristall verloren. Die Aufsicht läßt ferner erkennen, daß der Chinon-Ring in der Projektion auf den aromatischen Ring gegen diesen um etwa  $10^\circ$  verdreht ist und daß

<sup>\*)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50402, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

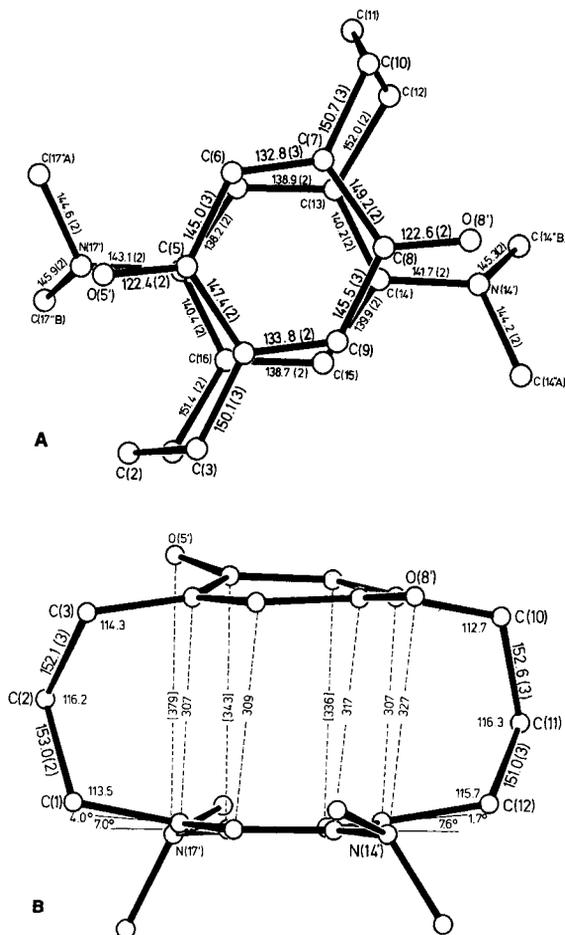
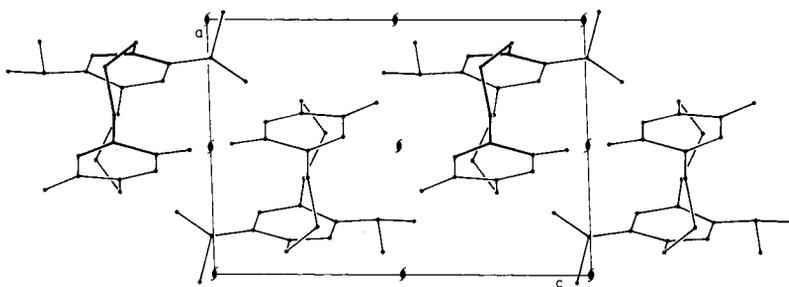


Abb. 2. Molekülstruktur von 2 in der Aufsicht (A) und Seitenansicht (B)

Abb. 3. Gitterpackung von 2 in der Projektion entlang der *b*-Achse

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

<u>Bindungswinkel</u>							
C(2) - C(1) - C(16)	113.5(1)	C(12) - C(13) - C(14)	122.1(1)				
C(1) - C(2) - C(3)	116.2(1)	C(12) - C(13) - C(18)	120.1(1)				
C(2) - C(3) - C(4)	114.3(1)	C(14) - C(13) - C(18)	117.8(1)				
C(3) - C(4) - C(5)	119.8(2)	C(13) - C(14) - C(15)	118.2(1)				
C(3) - C(4) - C(9)	122.9(2)	C(13) - C(14) - N(14')	119.9(1)				
C(5) - C(4) - C(9)	117.4(2)	C(15) - C(14) - N(14')	121.8(1)				
C(4) - C(5) - C(6)	118.3(2)	C(14) - C(15) - C(16)	123.0(1)				
C(4) - C(5) - O(5')	120.4(2)	C(1) - C(16) - C(15)	119.2(1)				
C(6) - C(5) - O(5')	121.3(2)	C(1) - C(16) - C(17)	122.8(1)				
C(5) - C(6) - C(7)	123.9(2)	C(15) - C(16) - C(17)	117.9(1)				
C(6) - C(7) - C(8)	117.3(2)	C(16) - C(17) - C(18)	118.5(1)				
C(6) - C(7) - C(10)	124.5(2)	C(16) - C(17) - N(17')	119.3(1)				
C(8) - C(7) - C(10)	118.2(2)	C(18) - C(17) - N(17')	122.2(1)				
C(7) - C(8) - C(9)	117.4(2)	C(13) - C(18) - C(17)	123.5(1)				
C(7) - C(8) - O(8')	121.0(2)	C(14) - N(14') - C(14"A)	116.8(1)				
C(9) - C(8) - O(8')	121.6(2)	C(14) - N(14') - C(14"B)	114.1(1)				
C(4) - C(9) - C(8)	123.8(2)	C(14"A) - N(14') - C(14"B)	110.9(1)				
C(7) - C(10) - C(11)	112.7(1)	C(17) - N(17') - C(17"A)	116.0(1)				
C(10) - C(11) - C(12)	116.3(2)	C(17) - N(17') - C(17"B)	112.5(1)				
C(11) - C(12) - C(13)	115.7(2)	C(17"A) - N(17') - C(17"B)	111.1(2)				
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>							
C(16) - C(17) - N(17') - C(17"B)	-71.9(2)						
C(18) - C(17) - N(17') - C(17"A)	-19.5(2)						
C(13) - C(14) - N(14') - C(14"B)	-68.3(2)						
C(15) - C(14) - N(14') - C(14"A)	-16.9(2)						

die Ringzentren gegeneinander um 48 pm versetzt sind. In der Seitenansicht des Moleküls (Abb. 2B) fallen die unterschiedlichen transanularen Abstände C(8)···C(14) und C(9)···C(15) einerseits und C(5)···C(17) und C(6)···C(18) andererseits auf. Diese Unterschiede zeigen, daß die Chinon-Ringebene nicht parallel zur Ebene C(14)/C(15)/C(17)/C(18) des aromatischen Rings angeordnet ist, sondern dazu um die Achse C(4)···C(7) mit einem Winkel von 6.8° geneigt ist.

Die Gitterpackung von **2** (Abb. 3) zeigt eine Stapelung der Moleküle entlang der *a*-Achse, wobei die Senkrechte auf der Aromatenebene einen Winkel von 23° mit der Stapelachse bildet. Die Stapelung entspricht zwar formal dem Typ  $\overline{A} \overline{D} \overline{A} \overline{D} \overline{A} \overline{D}$ , doch sind die zwischenmolekularen Abstände zwischen den Ebenen der Acceptor-Einheit eines Cyclophans und der Donor-Einheit des im selben Stapel benachbarten Moleküls mit 383 pm so groß, daß innerhalb der Stapel zwischenmolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkungen keine Rolle spielen.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, Hannover, für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure (5)*: 500 mg (1.21 mmol) *pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (3)*<sup>2)</sup> wurden in 50 ml 25proz. methanolischer Kalilauge 24 h unter Rückfluß gerührt. Verdünnen mit 140 ml Wasser, Ansäuern bei 0°C mit konz. Salzsäure sowie Absaugen, Waschen und Trocknen des gebildeten Niederschlags ergaben 442 mg (95%) **5** (aus Chloroform/Aceton), Zers. >240°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid): δ = 1.8–3.1 (m, 10H), 3.3–3.7 (m, 2H), 3.71 (s, 6H), 6.23 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 12.85 (s, 2H). – MS: *m/z* = 384 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (384.4) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 68.75 H 6.15

*pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonyldichlorid (7)*: 100 mg (0.26 mmol) **5** rührte man mit 2 ml Chloroform, 1 ml Thionylchlorid und 2 Tropfen Dimethylformamid 15 min bei Raumtemp., destillierte dann Lösungsmittel und überschüss. Thionylchlorid ab und filtrierte den Rückstand aus Dichlormethan an einer kurzen Kieselgel-Säule: 81 mg (74%), rote Kristalle, Schmp. 184–187°C (aus Aceton). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–3.6 (m, 12H), 3.74 (s, 6H), 6.29 (s, 2H), 7.81 (s, 2H).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (421.3) Ber. C 62.72 H 5.26 Cl 16.83 Gef. C 62.82 H 5.47 Cl 16.58

*pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonyldiazid (9)*: Zu 142 mg (0.34 mmol) **7** in 150 ml Aceton wurde bei 0°C eine Lösung von 0.72 g (11 mmol) Natriumazid in 6 ml Wasser gegeben; der dabei entstehende Niederschlag wurde durch Zusatz von wenig Eiswasser in Lösung gebracht. Nach 1 h Rühren bei 0°C wurde i. Vak. auf 25 ml eingengt und mit 1 l Eiswasser versetzt. Den Niederschlag saugte man ab, wusch mit Wasser und trocknete über Kaliumhydroxid: 133 mg (90%), orangefarbene Kristalle (aus Ether), Schmp. 81°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 1.7–2.7 (m, 8H), 3.0–3.9 (m, 4H), 3.48 (s, 6H), 6.19 (s, 2H), 7.63 (s, 2H).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (434.5) Ber. C 60.82 H 5.10 N 19.34 Gef. C 60.85 H 5.41 N 19.58

*pseudoortho-5,8-Diisocyanato-14,17-dimethoxy[3.3]paracyclophan (11)*: 133 mg (0.31 mmol) **9** erhitzte man bei Feuchtigkeitsausschluß in 15 ml Toluol 1.5 h unter Rückfluß, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und filtrierte den Rückstand aus Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule: 103 mg (88%), Schmp. 101–102°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9–3.2 (m, 12H), 3.80 (s, 6H), 6.46 (s, 2H), 6.64 (s, 2H). – MS: *m/z* = 378 (100%, M<sup>+</sup>), 189 (5, M<sup>2+</sup>), 165 (5), 151 (6) u. a.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (378.4) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.63 H 5.96 N 7.20

*pseudoortho-14,17-Dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl[3.3]paracyclophan-5,8-diamin (13)*: 100 mg (0.26 mmol) **11** in 12 ml 20proz. Kalilauge erhitzte man im Argon-Strom 1.5 h unter Rückfluß, extrahierte nach dem Abkühlen mehrfach mit Toluol und engte den Extrakt durch Abdampfen i. Vak. ein. Der in 3 ml Methanol aufgenommene Rückstand wurde mit 1 ml (16 mmol) Methyljodid und 250 mg Kaliumcarbonat 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend verdünnte man mit 15 ml Wasser, extrahierte mit Ether, trocknete den Extrakt über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ab. Nach Chromatographie aus Ether an Kieselgel 58 mg (58%), Schmp. 129–130°C (aus Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–3.2 (m, 12H), 2.63 (s, 12H), 3.66 (s, 6H), 6.34 (s, 2H), 6.52 (s, 2H). – MS: *m/z* = 382 (100%, M<sup>+</sup>), 191 (5, M<sup>2+</sup>) u. a.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (382.6) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.21 H 9.15 N 7.22

*pseudoortho-N,N,N',N'-Tetramethyl[3](2,5)-p-benzochinono[3]paracyclophan-14,17-diamin (1)*: 50 mg (0.13 mmol) **13** in 5 ml Toluol versetzte man mit 0.6 ml (6.3 mmol) Bortribromid und rührte 3 d bei 20°C. Die Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung hydrolysiert und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Man extrahierte mit Ether, engte den Ex-

trakt i. Vak. ein, nahm den Rückstand in 7 ml Ether auf und rührte 15 h bei Raumtemp. mit 1.7 g Silber(I)-oxid. Nach Abfiltrieren und Abdampfen i. Vak. chromatographierte man aus Toluol/Aceton (4:1) an Kieselgel und kristallisierte aus *n*-Hexan: 11 mg (24%), braunrote Nadeln, Schmp. 170–171 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9–2.1 (m, 6H), 2.5–3.0 (m, 6H), 2.59 (s, 12H), 6.11 (s, 2H), 6.47 (s, 2H). – MS: *m/z* = 352 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (352.5) Ber. C 74.96 H 8.01 N 7.95 Gef. C 74.88 H 8.30 N 7.71

*pseudogem.-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonyldichlorid (8)*: 250 mg (0.61 mmol) **4** hydrolysierte man wie bei der Darstellung von **5**: 217 mg (93%) **6**, Zers. >250 °C. 100 mg (0.26 mmol) **6** wurden ohne weitere Reinigung analog **5** mit Thionylchlorid umgesetzt: 106 mg (97%) **8**, rote Kristalle, Schmp. 174–177 °C (aus Aceton). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–3.3 (m, 10H), 3.5–3.8 (m, 2H), 3.73 (s, 6H), 6.22 (s, 2H), 7.77 (s, 2H).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (421.3) Ber. C 62.72 H 5.26 Cl 16.83 Gef. C 62.50 H 5.21 Cl 17.08

*pseudogem.-14,17-Dimethoxy[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonyldiazid (10)*: 109 mg (0.26 mmol) **8** setzte man analog der **9**-Darstellung mit 0.2 g (3 mmol) Natriumazid in Aceton/Wasser um: 103 mg (91%), orange-farbene Kristalle (aus Ether), Zers. >101 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–3.2 (m, 10H), 3.7–3.9 (m, 2H), 3.71 (s, 6H), 6.17 (s, 2H), 7.49 (s, 2H).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (434.5) Ber. C 60.82 H 5.10 N 19.34 Gef. C 60.81 H 5.18 N 19.15

*pseudogem.-5,8-Diisocyanato-14,17-dimethoxy[3.3]paracyclophan (12)*: 120 mg (0.28 mmol) **10** wurden entsprechend der Darstellung von **11** in Toluol erhitzt. Nach entsprechender Aufarbeitung Ausb. 97 mg (92%), Schmp. 123–125 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–3.3 (m, 12H), 3.76 (s, 6H), 6.27 (s, 2H), 6.47 (s, 2H). – MS: *m/z* = 378 (100%, M<sup>+</sup>), 165 (5), 151 (6) u. a.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (378.4) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.82 H 5.83 N 7.23

*pseudogem.-14,17-Dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl[3.3]paracyclophan-5,8-diamin (14)*: 100 mg (0.26 mmol) **12** wurden entsprechend **11** hydrolysiert und methyliert. Nach Chromatographie aus Toluol/Aceton (4:1) 56 mg (56%) **14**, Schmp. 128–131 °C; nach Kristallisation aus Methanol Schmp. 132–133 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–3.3 (m, 12H), 2.59 (s, 12H), 3.64 (s, 6H), 6.22 (s, 2H), 6.37 (s, 2H). – MS: *m/z* = 382 (100%, M<sup>+</sup>), 367 (6), 191 (5, M<sup>2+</sup>) u. a.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (382.6) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.92 Gef. C 75.62 H 8.78 N 7.24

*pseudogem.-N,N,N',N'-Tetramethyl[3](2,5)-p-benzochinono[3]paracyclophan-14,17-diamin (2)*: 50 mg (0.13 mmol) **14** wurden wie bei der Umsetzung von **13** zu **1** behandelt. Nach Chromatographie aus Toluol/Aceton (4:1) an Kieselgel 16 mg **2**, das aus Ether kristallisiert wurde: 13 mg (28%), rotviolette Prismen, Schmp. 178–179 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80–1.91 (m, 2H), 1.97–2.06 (m, 2H), 2.37–2.63 (m, 4H), 2.59 (s, 12H), 2.77–2.86 (m, 2H), 3.00–3.10 (m, 2H), 5.98 (s, 2H), 6.46 (s, 2H). – MS: *m/z* = 352 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (352.5) Ber. C 74.96 H 8.01 N 7.95 Gef. C 74.99 H 8.18 N 7.80

<sup>1</sup>) XXX. Mittel.: H. A. Staab, R. Reimann-Haas, P. Ulrich und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2808 (1983), vorstehend.

<sup>2</sup>) H. A. Staab, G. H. Knaus, H.-E. Henke und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2785 (1983); s. auch H. A. Staab und G. H. Knaus, Tetrahedron Lett. **1979**, 4261.

<sup>3</sup>) H. A. Staab und C. P. Herz, Angew. Chem. **89**, 839 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 799 (1977).

<sup>4</sup>) H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, Tetrahedron **31**, 2441 (1975).