

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXXII<sup>1)</sup>**Ein Elektron-Donor-Acceptor-Paracyclophan mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin- und 7,7,8,8-Tetracyanodimethan-Untereinheiten***Heinz A. Staab*\*, *Reinhard Hinz*, *Günter H. Knaus* und *Claus Krieger*Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 9. Dezember 1982

Im Rahmen von Versuchen, Elektron-Donor-Acceptor-Cyclophane mit diradikalisch-zwitterionischem Grundzustand zu erhalten, wurde das [3.3]Paracyclophan **1** synthetisiert. Es enthält die Kombination der *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin(TMPD)-Einheit als starken Donor mit der Tetracyanodimethan(TCNQ)-Einheit als starkem Acceptor. Zur Synthese von **1** stellte man über das entsprechende Dithia[4.4]paracyclophan und sein Disulfon 5,8-Bis(methoxycarbonyl)[3.3]paracyclophan (**2**) dar, dessen Chlormethylierung zu **3** führte. Über **4** und **5** wurde durch Curtius-Umlagerung **6** erhalten, das durch katalytische Hydrierung und Methylierung **7** ergab. Umwandlung des bis(cyanomethyl)-substituierten Rings von **7** in die TCNQ-Einheit führte zu **1**. – Das Elektronenspektrum von **1** enthält im nahen Infrarot eine starke Charge-Transfer-Absorption, deren Lösungsmittelabhängigkeit untersucht wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen ebenso wie andere spektroskopische Messungen (IR, ESR), daß **1** entgegen den Erwartungen nicht in einem diradikalisch-zwitterionischen Grundzustand vorliegt. – Durch Röntgenstrukturanalyse von **7** wurde die Zugehörigkeit von **1** und der Verbindungen **3**–**7** zur pseudogeminalen Reihe bewiesen. – Zum spektroskopischen Vergleich mit **1** wurde das TMPD-[3.3]Paracyclophan **8** ausgehend von **2** synthetisiert.

**Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXII<sup>1)</sup>****An Electron Donor-Acceptor Paracyclophane with *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Subunits**

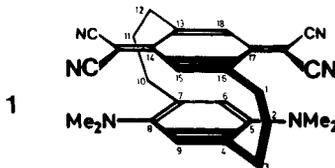
In an attempt to obtain electron donor-acceptor cyclophanes with a diradical-zwitterionic ground state the [3.3]paracyclophane **1** was synthesized. **1** contains the combination of the *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) unit as a strong donor with the tetracyanoquinodimethane (TCNQ) unit as a strong acceptor. The key intermediate for the synthesis of **1**, 5,8-bis(methoxycarbonyl)[3.3]paracyclophane (**2**), was obtained via the corresponding dithia[4.4]paracyclophane and its disulfone. Chloromethylation of **2** yielded **3**; via **4** and **5** and subsequent Curtius rearrangement **6** was obtained which by catalytic hydrogenation and methylation yielded **7**. By transformation of the bis(cyanomethyl)-substituted ring of **7** into the TCNQ unit **1** was formed. – In the near infrared the electron spectrum of **1** contains a strong charge transfer absorption the solvent dependence of which was investigated. It is shown from these results as well as from other spectroscopic evidence (IR, ESR) that **1** does not exist in a diradical-zwitterionic ground state. – By X-ray structure analysis of **7** the assignment of the pseudogeminal structure has been proven for **1** and for the intermediates **3** to **7**. – For spectroscopic comparison with **1** the TMPD-[3.3]paracyclophane **8** was prepared starting from **2**.

Untersuchungen der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen bei Elektron-Donor-Acceptor-Cyclophanen führte uns zu der Frage nach der Existenz von diradikalisch-zwitterionischen Cyclophanen<sup>2)</sup>: Würde das Ionisationspotential des Donors D hinreichend erniedrigt und die Elektronenaffinität des Acceptors A hinreichend erhöht, so sollte bereits im Grundzustand ein Elektronenübergang vom Donor zum Acceptor möglich sein. Dies würde zu einem Zwitterion führen, bei dem Radikalkation- und Radikalanion-Einheiten in enger räumlicher Nachbarschaft und in bestimmter geometrischer Orientierung fixiert sein würden:



Solche Zwitterionen wären Kontaktionenpaaren zu vergleichen, für die wegen der cyclophan-artigen Verknüpfung eine Solvens-Trennung der ionischen Zentren unmöglich ist. Hier interessierte uns erstens die Wechselwirkung zwischen den Radikalelektronen als Funktion des Abstands und der Orientierung von A und D: eine starke Kopplung, wie sie für [2.2]- und [3.3]Cyclophane anzunehmen ist, könnte zu einem Singulett- oder einem Triplett-Grundzustand führen, während bei schwacher transanularer Wechselwirkung die einzelnen Radikalanion-Einheiten eines solchen Moleküls in Dublett-Spinzuständen vorliegen sollten. Zweitens war von Interesse, ob aus dem Elektronenspektrum und seiner Lösungsmittel-Abhängigkeit auf einen „umgekehrten“ CT-Übergang aus einem solchen polaren Grundzustand in einen weniger polaren Anregungszustand geschlossen werden könnte. Drittens schließlich interessierte die Kristallstruktur solcher zwitterionischer Cyclophane, bei denen voraussichtlich elektrostatische Kräfte gitterbestimmend wären, so daß Cyclophan-Stapel mit senkrechter Stapelachse resultieren, in denen die Radikalkation-Seite des einen Cyclophans der Radikalanion-Seite des Nachbarmoleküls zugewandt ist; für solche Gitterstrukturen sind besondere anisotrope Kristalleigenschaften zu erwarten.

In den vorausgegangenen Mitteilungen dieser Reihe<sup>1-3)</sup> haben wir Elektron-Donor-Acceptor-Cyclophane beschrieben, die entweder mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin (TMPD) einen der stärksten organischen Elektron-Donoren ( $I_D = 6.2$  eV) enthalten oder mit Tetracyanquinodimethan (TCNQ) einen besonders starken Acceptor. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über Synthese und spektroskopische Eigenschaften des 5,8-Bis(dimethylamino)[3](2,5)tetracyanquinodimethano[3]paracyclophans (**1**), in dem TMPD- und TCNQ-Einheiten in einem [3.3]Paracyclophan kombiniert sind.

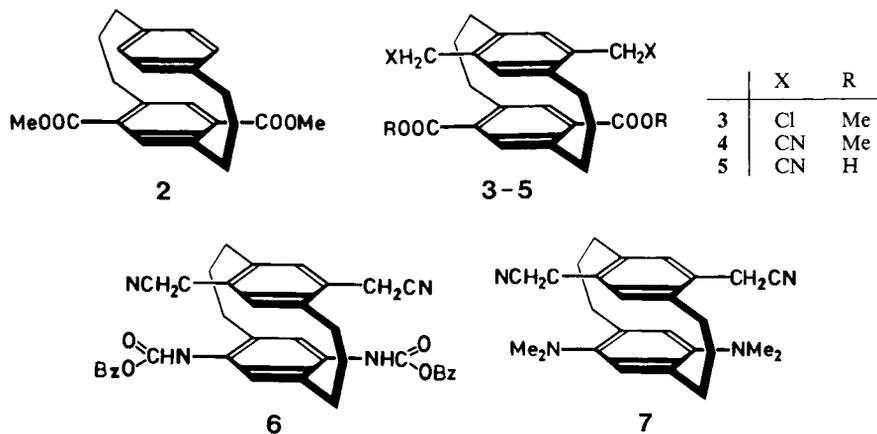


TMPD und TCNQ selbst bilden einen zwischenmolekularen Charge-Transfer-Komplex, in dessen Kristallgitter ionische Donor- und Acceptor-Einheiten alternierende Stapel bilden<sup>4)</sup>; auch in polaren Lösungsmitteln bildet dieser Komplex durch Elek-

tronenübertragung vom Donor zum Acceptor Radikalionen<sup>5</sup>). Würde ein ganz entsprechender Elektronenübergang auch in **1** stattfinden, so erhielte man ein zwitterionisches Donor-Acceptor-Cyclophan des gewünschten Typs.

### Synthese des 5,8-Bis(dimethylamino)[3](2,5)tetracyanquinodimethano-[3]paracyclophans (**1**)

Nach Vorversuchen zur Frage der Beständigkeit der TMPD- und TCNQ-Einheiten gegenüber den zur Funktionalisierung des jeweils anderen Rings erforderlichen Reaktionsbedingungen wurde der folgende Syntheseweg für **1** angestrebt: Als Schlüsselverbindung, die bereits [3.3]Paracyclophan-Struktur besitzt, sollte 5,8-Bis(methoxycarbonyl)[3.3]paracyclophan (**2**) über das entsprechende Dithia[4.4]paracyclophan und das davon abgeleitete Disulfon dargestellt werden. Für **2** konnte in Analogie zu Ergebnissen in der [2.2]Paracyclophan-Reihe<sup>6</sup> erwartet werden, daß die Chlormethylierung selektiv zum pseudogeminalen 5,8-Bis(chlormethyl)-14,17-bis(methoxycarbonyl)-[3.3]paracyclophan (**3**) führen würde. Ausgehend von der daraus zugänglichen 5,8-Bis(cyanmethyl)-Verbindung **4** sollte auf dem in den voranstehenden Arbeiten<sup>1,2</sup> beschriebenen Wege der TMPD-Teil des Moleküls aufgebaut werden (Verbindung **7**). Schließlich war der cyanmethyl-substituierte Ring von **7** nach dem für TCNQ-Cyclophane ausgearbeiteten Verfahren<sup>3</sup> in die TCNQ-Einheit zu überführen.



Zur Darstellung von **2** cyclisierte man 1,4-Bis(2-mercaptoethyl)benzol<sup>7</sup> mit 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester<sup>6</sup> zu 16,19-Bis(methoxycarbonyl)-2,13-dithia[4.4]paracyclophan (Kaliumcarbonat, Methanol/Tetrahydrofuran, Verdünnungsprinzip; 54% Ausb.). Mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan wurde zum Disulfon oxidiert (91% Ausb.), dessen Pyrolyse bei 580°C/10<sup>-3</sup> Torr in bemerkenswert guter Ausbeute (72%) das [3.3]Paracyclophan **2** ergab. Dessen Chlormethylierung (Chlordimethylether, Aluminiumchlorid, Raumtemp.) führte in 75proz. Ausbeute zu nur *einer* Bis(chlormethyl)-Verbindung, für die in Analogie zur Chlormethylierung des entsprechenden [2.2]Paracyclophans<sup>6</sup> die pseudogeminale Struktur **3** angenommen wurde. Diese Annahme setzt allerdings voraus, daß der gleiche dirigierende Einfluß der

Methoxycarbonyl-Gruppen auf die elektrophile Substitution des Nachbarrings auch in der [3.3]Paracyclophan-Reihe noch wirksam ist. Falls dies nicht zutrifft, wäre für das Chloromethylierungsprodukt von **2** auch die pseudoortho-Struktur in Betracht zu ziehen, für deren Bildung sterische Gründe sprechen. Aufgrund spektroskopischer Daten war eine Entscheidung zwischen diesen beiden Strukturen nicht möglich. Die Zugehörigkeit von **2** und damit auch aller Folgeprodukte bis zu **1** zur pseudogeminalen Reihe konnte jedoch durch Röntgenstrukturanalyse von **7** geklärt werden (s. unten).

Mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid (4 h, 70°C; 53% Ausb.) erhielt man aus **3** die Bis(cyanmethyl)-Verbindung **4**, die unter Schonung der Nitril-Gruppen zur 14,17-Bis(cyanmethyl)[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure (**5**) hydrolysiert wurde (70% Ausb.). Diese überführte man über das Dichlorid, das Diazid und die daraus durch Curtius-Umlagerung entstehende Diisocyanato-Verbindung in 5,8-Bis(benzyl-oxycarbonylamino)-14,17-bis(cyanmethyl)[3.3]paracyclophan (**6**) in 84proz. Gesamtausbeute. Katalytische Hydrierung von **6** und Umsetzung der gebildeten Diamino-Verbindung mit Methylodid ergaben 5,8-Bis(cyanmethyl)-14,17-bis(dimethylamino)-[3.3]paracyclophan (**7**) (77% Ausb.). Das TMPD-Cyclophan **7** bildet mit Brom in Methanol ein Radikal-Kation vom Wursters Blau-Typ [ $\lambda_{\text{max}}$  614 nm ( $\lg \epsilon \approx 3.7$ )].

Die Umwandlung des bis(cyanmethyl)-substituierten Rings von **7** in die Tetracyanchinodimethan-Einheit von **1** wurde weitgehend analog der zur Darstellung anderer TCNQ-Paracyclophane bewährten Methode<sup>3)</sup> durchgeführt: Kondensation mit Dimethylcarbonat (Kalium-*tert*-butylat, Toluol, 4 h, 110–115°C), Umsetzung mit Chlorcyan (80 min, 30–40°C), Hydrolyse und Decarboxylierung (Natronlauge, 30 min, Raumtemp.) sowie Oxidation (Silber(I)-oxid, Aceton, 6 h, Raumtemp.) ergaben in 16proz. Ausbeute das TMPD-TCNQ-Paracyclophan **1**.

Analytische und spektroskopische Daten von **1** stützen die angenommene Struktur. Das Massenspektrum enthält den Molekülpeak  $m/z = 448$  als Basispeak; daneben treten nur wenige Fragment-Ionen mit geringer Intensität auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (360 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol) führen die sechs verschiedenen Protonen der Methylenbrücken zu weitgehend getrennten Multipletts ( $\delta = 1.35\text{--}1.50$ ,  $1.52\text{--}1.62$ ,  $1.70\text{--}1.82$ ,  $2.20\text{--}2.40$ ,  $2.60\text{--}2.78$ ,  $3.12\text{--}3.25$ , je 2H). Die Protonen der *N*-Methylgruppen absorbieren bei  $\delta = 2.30$  (12H), die Protonen des aromatischen Rings bei  $\delta = 5.77$  (2H) und die des Tetracyanchinodimethan-Rings bei  $\delta = 6.11$  (2H); dieses Signal ist wie auch sonst bei TCNQ-Cyclophanen durch Kopplung mit einem Proton der  $\alpha$ -Methylen-Gruppe ( $\delta = 3.12\text{--}3.25$ ) zu einem Dublett aufgespalten ( $J = 1.4$  Hz). Zwischen der pseudogeminalen Struktur **1** und dem pseudoortho-Isomeren kann aufgrund der spektroskopischen Daten nicht unterschieden werden. Die Lösung der Kristallstruktur von **1** [monokline Prismen,  $a = 2021.2(3)$ ,  $b = 1453.8(2)$ ,  $c = 1941.7(3)$  pm,  $\beta = 122.24(3)^\circ$ , Raumgruppe  $C^*/c$ ,  $D_x = 1.22$  gcm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ] gelang bisher nicht. Die Zuordnung zur pseudogeminalen Reihe ist jedoch durch die Strukturanalyse der Vorstufe **7** gesichert.

### Zur Elektronenstruktur von **1**

Das Elektronenspektrum von **1** (Abb. 1, Dichlormethan) ist durch eine ungewöhnlich langwellige Charge-Transfer(CT)-Absorption gekennzeichnet: sie beginnt an der

Grenze des sichtbaren Lichts, hat ihr Maximum im Bereich 800 – 1100 nm und erstreckt sich auf der langwelligen Seite bis etwa 1700 nm. Im Gegensatz zu Donor-Acceptor-Cyclophanen mit der Kombination schwächerer Donoren und Acceptoren lassen sich bei **1** die kürzerwelligen Absorptionen nicht mehr auf in erster Näherung lokalisierte Anregungen der TMPD- und TCNQ-Untereinheiten zurückführen, wie der Vergleich mit den Elektronenspektren des TMPD-Paracyclophans **8** (s. unten) und des TCNQ-Paracyclophans **9**<sup>3)</sup> zeigt. Offenbar besteht in **1** aufgrund des niedrigen Ionisationspotentials des Donors und der hohen Elektronenaffinität des Acceptors eine so starke transanulare Kopplung, daß von lokalisierten Anregungen des einen oder anderen Ringsystems nicht mehr gesprochen werden kann. Interessant ist auch, daß das Wursters Blau-Radikalkation von **8** seine langwellige Absorption in einem Bereich hat ( $\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon 3.3$ , in Methanol), in dem das Elektronenspektrum von **1** ein ausgeprägtes Absorptionsminimum hat, so daß aus dem Spektrum auf das Strukturelement eines TMPD-Radikalkations in **1** nicht geschlossen werden kann.

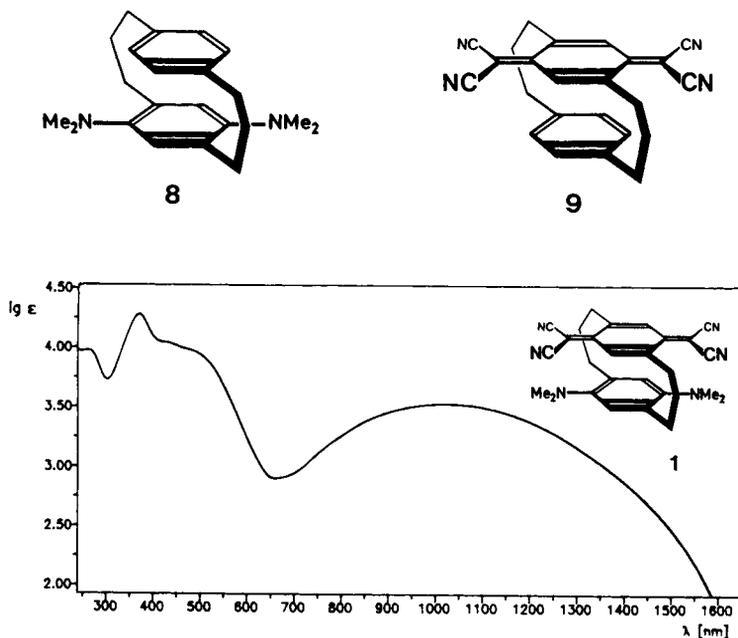


Abb. 1. Elektronenspektrum von **1** (in Dichlormethan)

Zur Klärung der Frage, ob es sich bei der langwelligen Absorptionsbande von **1** um einen „umgekehrten“ CT-Übergang aus einem zwitterionischen Grundzustand handele, wurde die Abhängigkeit dieser Absorption von der Polarität der Lösungsmittel untersucht (Tab. 1). Mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel tritt eine bathochrome Verschiebung der CT-Bande bei gleichbleibender Absorptionsintensität ein. Obwohl der Versuch, Beziehungen zu Solvens-Parametern wie den  $Z$ -Werten<sup>8)</sup>, den  $E_T$ -Werten<sup>9)</sup> und den  $\chi_R$ -Werten<sup>10)</sup> herzustellen, keine völlig befriedigenden Korrelatio-

nen ergab, legt die gefundene Abhängigkeit der CT-Bande von **1** den Schluß nahe, daß der Grundzustand von **1** weniger polar ist als der angeregte CT-Zustand. Ein weitgehender Übergang eines Elektrons vom Donor zum Acceptor bereits im Grundzustand erscheint mit diesen Ergebnissen nicht vereinbar.

Tab. 1. Absorptionsmaxima und Intensitäten der CT-Bande von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$\lambda$ [nm] (lg $\epsilon$ )	Lösungsmittel	$\lambda$ [nm] (lg $\epsilon$ )
<i>n</i> -Hexan	827 (3.44)	Aceton	975 (3.53)
Cyclohexan	830 (3.49)	Methanol	979 (3.44)
Tetrachlormethan	886 (3.53)	Dichlormethan	1022 (3.53)
Tetrahydrofuran	916 (3.50)	Acetonitril	1033 (3.55)
Benzol	939 (3.54)	Dimethylsulfoxid	1094 (3.55)

Gegen einen zwitterionischen Grundzustand durch Ladungsübertragung vom Donor zum Acceptor sprechen bei **1** auch die CN-Valenzschwingungsfrequenzen der IR-Spektren. Diese Frequenzen gehen von  $2227\text{ cm}^{-1}$  beim neutralen TCNQ mit zunehmender Ladungsübertragung bis auf  $2182\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{TCNQ}^-$  zurück<sup>11</sup>). Während für den zwischenmolekularen 1:1-Komplex von TMPD und TCNQ  $\nu_{(\text{CN})} = 2182\text{ cm}^{-1}$  gefunden wird, was einer ionischen Komplexstruktur entspricht, liegt die Nitrilbande des TMPD-TCNQ-Cyclophanen **1** bei  $2216\text{ cm}^{-1}$  (KBr) und damit außerhalb des Bereichs von TCNQ-Systemen mit starker Beteiligung ionischer Strukturen. Diesen Ergebnissen entspricht, daß aufgrund von Elektron-Spin-Resonanz-Messungen **1** als diamagnetisch angenommen werden muß. Weder traten Signale auf, die auf Radikationen-Einheiten hinweisen, noch ergaben sich Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Triplettzustands, der einem zwitterionischen **1** zugeordnet werden könnte. Während also bei dem zwischenmolekularen Komplex TMPD-TCNQ eine Elektronenübertragung vom Donor zum Acceptor unter Bildung von Radikationen stattfindet, läßt sich in **1**, das die TMPD- und TCNQ-Einheiten intramolekular cyclophanartig gebunden enthält, überraschend keine solche Elektronenübertragung für den Grundzustand nachweisen. Eine einfache Erklärung für diesen Unterschied könnte darin gesehen werden, daß die TMPD-Einheit in **1** wegen der sterischen Behinderung des mesomeren Effektes der Dimethylamino-Gruppen durch die benachbarten Methylen-Brücken ein schlechterer Donor ist als TMPD selbst und daß die Elektronenaffinität von TCNQ durch den induktiven Effekt der Methylen-Gruppen reduziert wird. Andererseits spricht aber die langwellige CT-Absorption für eine besonders starke Donor-Acceptor-Wechselwirkung in **1**. Eine andere in diesem Zusammenhang zu stellende Frage ist, wie weit ein intramolekulares Donor-Acceptor-[3.3]Paracyclophan mit besonders starker, durch die Cyclophan-Struktur bedingter transanularer Wechselwirkung mit der zwischenmolekularen Wechselwirkung entsprechender Donor- und Acceptor-Moleküle vergleichbar ist. Eine durch diese Arbeit angeregte theoretische Untersuchung der Rolle, die neben dem Ionisationspotential des Donors und der Elektronenaffinität des Acceptors die gegenseitige Orientierung, die Symmetrieverhältnisse und der Abstand von Donor und Acceptor für die Bildung diradikalisch-zwitterionischer Grundzustände spielen, wurde in Angriff genommen<sup>12</sup>).



und mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome;  $R = 0.044$ . Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 3 angegeben (Atombezeichnungen s. Abb. 2A).

Tab. 2. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel von **7** (in °)

<u>Bindungswinkel</u>											
C(2)	-	C(1)	-	C(16)	113.5(1)	C(14)	-	C(13)	-	C(18)	117.2(2)
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	116.4(1)	C(13)	-	C(14)	-	C(15)	119.2(2)
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	115.6(1)	C(13)	-	C(14)	-	C(19)	122.2(2)
C(3)	-	C(4)	-	C(5)	122.5(1)	C(15)	-	C(14)	-	C(19)	118.6(2)
C(3)	-	C(4)	-	C(9)	119.8(1)	C(14)	-	C(15)	-	C(16)	123.2(1)
C(5)	-	C(4)	-	C(9)	117.6(1)	C(1)	-	C(16)	-	C(15)	120.0(1)
C(4)	-	C(5)	-	C(6)	118.1(1)	C(1)	-	C(16)	-	C(17)	123.1(1)
C(4)	-	C(5)	-	N(5')	119.6(1)	C(15)	-	C(16)	-	C(17)	116.8(1)
C(6)	-	C(5)	-	N(5')	122.2(1)	C(16)	-	C(17)	-	C(18)	119.6(1)
C(5)	-	C(6)	-	C(7)	123.3(1)	C(16)	-	C(17)	-	C(20)	119.5(1)
C(6)	-	C(7)	-	C(8)	117.8(1)	C(18)	-	C(17)	-	C(20)	120.8(1)
C(6)	-	C(7)	-	C(10)	119.6(1)	C(13)	-	C(18)	-	C(17)	123.1(1)
C(8)	-	C(7)	-	C(10)	122.5(1)	C(14)	-	C(19)	-	C(19')	111.8(2)
C(7)	-	C(8)	-	C(9)	118.0(1)	C(17)	-	C(20)	-	C(20')	114.1(1)
C(7)	-	C(8)	-	N(8')	119.1(1)	C(19)	-	C(19')	-	N(19'')	179.1(3)
C(9)	-	C(8)	-	N(8')	122.8(1)	C(20)	-	C(20')	-	N(20'')	178.7(3)
C(4)	-	C(9)	-	C(8)	123.2(1)	C(5)	-	N(5')	-	C(5''A)	115.9(1)
C(7)	-	C(10)	-	C(11)	114.2(1)	C(5)	-	N(5')	-	C(5''B)	112.8(1)
C(10)	-	C(11)	-	C(12)	115.9(1)	C(5''A)	-	N(5')	-	C(5''B)	110.3(1)
C(11)	-	C(12)	-	C(13)	114.6(1)	C(8)	-	N(8')	-	C(8''A)	116.5(1)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	123.5(1)	C(8)	-	N(8')	-	C(8''B)	112.4(1)
C(12)	-	C(13)	-	C(18)	119.3(2)	C(8''A)	-	N(8')	-	C(8''B)	110.1(1)
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>											
C(16)	-	C(1)	-	C(2)	-	C(3)	63.4(2)				
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	-	C(4)	-74.3(2)				
C(7)	-	C(10)	-	C(11)	-	C(12)	-72.3(2)				
C(10)	-	C(11)	-	C(12)	-	C(13)	66.6(2)				
C(4)	-	C(5)	-	N(5')	-	C(5''B)	64.1(2)				
C(6)	-	C(5)	-	N(5')	-	C(5''A)	8.3(2)				
C(7)	-	C(8)	-	N(8')	-	C(8''B)	67.5(2)				
C(9)	-	C(8)	-	N(8')	-	C(8''A)	12.0(2)				
C(13)	-	C(14)	-	C(19)	-	C(19')	-63.2(3)				
C(18)	-	C(17)	-	C(20)	-	C(20')	18.6(3)				

Die Molekülstruktur von **7**, die Abb. 2A in der Aufsicht auf die Sechsring-Ebenen zeigt, beweist die Zugehörigkeit von **7** zur pseudogeminalen Reihe. Die Methylenbrücken der [3.3]Paracyclophan-Einheit liegen hier – im Gegensatz zu anderen pseudogeminal tetrasubstituierten [3.3]Paracyclophanen<sup>1,3)</sup> – in einer „Sessel-Konforma-

tion“ vor, bei der die mittleren C-Atome der Brücken [C(2), C(11)] von den Ring-Substituenten abgewandt sind. Abb. 2B zeigt die Molekülstruktur in einer Seitenansicht. Bindungslängen (Abb. 2A), transannulare Abstände (Abb. 2B) und Valenzwinkel (Tab. 2) entsprechen weitgehend den auch sonst bei [3.3]Paracyclophanen gefundenen Werten.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in  $\text{pm}^2$ ) der Nicht-Wasserstoffatome von **7** (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	u	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.34402(5)	-0.1024(2)	-0.0917(1)	517(10)	490(10)	501(10)	-51(10)	105(9)	48(10)
C(2)	0.35821(5)	-0.0872(2)	0.0204(1)	787(10)	597(10)	628(10)	-111(10)	137(10)	162(10)
C(3)	0.34571(5)	0.0521(2)	0.0698(1)	786(10)	670(10)	467(10)	-146(10)	280(9)	67(10)
C(4)	0.35365(4)	0.1986(2)	0.0597(1)	521(10)	603(10)	334(9)	-97(10)	181(8)	-39(10)
C(5)	0.34363(4)	0.3279(2)	0.0176(1)	414(9)	569(10)	399(9)	-66(10)	160(7)	-125(10)
C(6)	0.35111(4)	0.4437(2)	-0.0200(1)	437(10)	469(10)	451(10)	25(10)	93(8)	-54(10)
C(7)	0.33778(4)	0.4396(2)	-0.0223(1)	380(9)	445(10)	379(9)	-36(10)	104(7)	-51(10)
C(8)	0.19196(4)	0.3241(2)	0.0295(1)	488(9)	574(10)	349(9)	15(10)	98(8)	-47(10)
C(9)	0.40121(5)	0.2950(2)	0.0623(1)	521(10)	556(10)	381(10)	35(10)	107(8)	73(10)
C(10)	0.41259(5)	0.5520(2)	-0.0941(1)	464(10)	486(10)	560(10)	-52(10)	101(9)	42(10)
C(11)	0.39295(5)	0.5555(2)	-0.1939(1)	533(10)	486(10)	553(10)	-15(10)	149(9)	143(10)
C(12)	0.40045(5)	0.4213(2)	-0.2254(1)	550(10)	597(10)	507(10)	-15(10)	231(8)	86(10)
C(13)	0.38601(4)	0.2732(2)	-0.2274(1)	440(10)	513(10)	312(8)	-14(10)	146(7)	-17(9)
C(14)	0.40800(4)	0.1515(2)	-0.1924(1)	366(9)	571(10)	374(9)	-21(10)	112(7)	-19(10)
C(15)	0.39321(5)	0.0394(2)	-0.1542(1)	410(10)	525(10)	476(10)	85(10)	76(8)	17(10)
C(16)	0.35676(4)	0.0213(2)	-0.1499(1)	423(9)	421(10)	373(9)	-8(10)	105(8)	-24(9)
C(17)	0.33401(4)	0.1352(2)	-0.1968(1)	352(9)	449(10)	358(9)	8(9)	120(7)	-46(9)
C(18)	0.34834(4)	0.2575(2)	-0.2336(1)	426(10)	479(10)	385(9)	86(10)	114(8)	30(9)
C(19)	0.44858(5)	0.1500(2)	-0.1902(1)	483(10)	763(20)	629(10)	19(10)	152(9)	65(10)
C(20)	0.29332(5)	0.1269(2)	-0.2018(1)	392(10)	628(10)	695(10)	27(10)	149(9)	23(10)
C(19*)	0.45526(5)	0.1595(2)	-0.2909(1)	390(10)	630(10)	753(10)	0(10)	216(8)	-59(10)
C(20*)	0.27151(5)	0.2285(2)	-0.2733(1)	385(10)	686(20)	812(10)	57(10)	148(9)	11(10)
C(5* <i>A</i> )	0.28526(5)	0.4575(3)	-0.0377(2)	438(10)	951(20)	1123(20)	60(10)	157(10)	-118(20)
C(5* <i>B</i> )	0.29874(5)	0.3237(3)	0.1177(1)	699(10)	1221(20)	897(10)	-276(10)	559(9)	-404(10)
C(8* <i>A</i> )	0.47722(5)	0.1081(3)	0.0677(2)	531(10)	042(20)	910(20)	167(10)	166(10)	196(10)
C(8* <i>B</i> )	0.47516(5)	0.4806(3)	0.1021(1)	440(10)	977(20)	671(10)	-120(10)	55(10)	-111(10)
N(5*)	0.30857(4)	0.3334(2)	0.0171(1)	442(8)	755(10)	636(9)	-54(9)	218(7)	-153(10)
N(8*)	0.45764(4)	0.3277(2)	0.0394(1)	388(8)	601(10)	518(9)	31(9)	84(7)	18(9)
N(19*)	0.45995(4)	0.1661(2)	-0.3687(1)	691(10)	865(10)	041(10)	-24(10)	415(8)	-130(10)
N(20*)	0.25398(4)	0.3075(2)	-0.3263(1)	592(10)	1040(20)	1243(20)	203(10)	82(10)	239(10)

### Synthese von 5,8-Bis(dimethylamino)[3.3]paracyclophan (**8**)

Zum Vergleich mit **1** wurde **8**, das die TMPD-Einheit im [3.3]Paracyclophan-System enthält, auf einem ganz analogen Wege wie **7** ausgehend von **2** dargestellt: Nach Hydrolyse zur Dicarbonsäure wurde über das Dicaronyldichlorid das Dicaronyldiazid erhalten, das mit Benzylalkohol 5,8-Bis(benzyloxycarbonylamino)[3.3]paracyclophan ergab, aus dem durch katalytische Hydrierung und anschließende Methylierung **8** entstand.

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

### Experimenteller Teil

*1,3-Dithia[4.4]paracyclophan-16,19-dicarbonsäure-dimethylester*: 3.97 g (20 mmol) 1,4-Bis-(2-mercaptoethyl)benzol<sup>7)</sup> und 7.60 g (20 mmol) 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäure-dimethylester<sup>6)</sup>, gelöst in 300 ml Tetrahydrofuran/Methanol (2:1), tropfte man innerhalb von 9 h unter starkem Rühren zu einer siedenden Lösung von 6.2 g (44.9 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 2.5 l Methanol. Man rührte noch 30 min unter Rückfluß, entfernte die Lösungsmittel i. Vak.

und chromatographierte an Kieselgel aus Dichlormethan: 4.49 g (54%), Schmp. 167 – 168°C (aus Aceton).

$C_{22}H_{24}O_4S_2$  (416.6) Ber. C 63.44 H 5.81 S 15.39 Gef. C 63.55 H 6.08 S 15.15

*2,13-Dithia[4.4]paracyclophan-16,19-dicarbonsäure-dimethylester-2,2,13,13-tetraoxid*: Zu einer Lösung von 23.4 g (56 mmol) des voranstehend beschriebenen Dithia[4.4]paracyclophans in 1.4 l Dichlormethan gab man innerhalb 20 min 46 g (0.27 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure, rührte 4 h bei 20°C, gab eine Lösung von 17.5 g (0.31 mol) Kaliumhydroxid in 600 ml Wasser hinzu und trennte die Dichlormethan-Lösung ab. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen (Natriumsulfat) und Abddestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 24.9 g (91%), Schmp. 293 – 295°C (aus Dichlormethan/Methanol).

$C_{22}H_{24}O_8S_2$  (480.6) Ber. C 54.99 H 5.03 S 13.34 Gef. C 55.12 H 5.20 S 13.34

*[3.3]Paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (2)*: In fünf Ansätzen zu je 2.5 – 3 g wurden insgesamt 13.5 g (28.0 mmol) des Disulfons in einer für größere Ansätze modifizierten Pyrolyseapparatur<sup>13)</sup>, bei der die senkrecht angeordnete Kühlfalle über einen Kugelschliff (mit Heizband) mit dem Pyrolyserohr verbunden ist, bei 580°C/10<sup>-3</sup> Torr (Sublimationstemp. 280 – 300°C) jeweils innerhalb 30 – 45 min pyrolysiert. Die gesammelten Pyrolysate nahm man in Dichlormethan auf, chromatographierte an Kieselgel und kristallisierte aus Cyclohexan: 7.16 g (72%), Schmp. 120 – 121°C. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9 – 3.1 (m, 10H), 3.45 – 3.95 (m, 2H), 3.95 (s, 6H), 6.73 (s, 4H), 7.48 (s, 2H). – MS: *m/z* = 352 (100%, M<sup>+</sup>), 321 (4), 247 (4), 234 (4), 215 (4), 203 (7), 190 (8), 176 (3, M<sup>2+</sup>) u. a.

$C_{22}H_{24}O_4$  (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.24 H 6.92

*14,17-Bis(chlormethyl)[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (3)*: 300 g (2.25 mmol) Aluminiumchlorid löste man unter Eiskühlung in 300 ml Chlordimethylether. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde dazu eine Lösung von 3.3 g (9.36 mmol) **2** in 40 ml Chlordimethylether innerhalb von 15 min unter Rühren getropft. Anschließend wurde noch 1 h gerührt. Zur Hydrolyse tropfte man die Reaktionsmischung unter Rühren vorsichtig in einen mit 2 kg Eis beschickten Kolben und rührte weitere 30 min. Der durch Ausschütteln mit 1.5 l Dichlormethan erhaltene Extrakt wurde eingedampft und aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert: 3.19 g (75%), farblose Kristalle, Schmp. 141 – 142°C (aus Methylcyclohexan). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.0 – 2.3 (m, 4H), 2.5 – 3.2 (m, 6H), 3.5 – 3.8 (m, 2H), 3.91 (s, 6H), 4.36 und 4.66 (AB, *J* = 11.67 Hz, 4H), 6.81 (s, 2H), 7.44 (s, 2H).

$C_{24}H_{26}Cl_2O_4$  (449.4) Ber. C 64.15 H 5.83 Cl 15.78 Gef. C 64.36 H 6.08 Cl 16.00

*14,17-Bis(cyanmethyl)[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure-dimethylester (4)*: 6.61 g (14.71 mmol) **3** und 1.62 g (33.1 mmol) Natriumcyanid wurden in 25 ml Dimethylsulfoxid (über Calciumhydrid getrocknet) 4 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 100 ml Wasser, säuerte mit verd. Salzsäure an und saugte den Niederschlag ab, den man in Dichlormethan/Ether (30:1) aufnahm und an Kieselgel chromatographierte: neben 360 mg **3** erhielt man 3.5 g rohes **4**, das aus Chloroform umkristallisiert wurde: 3.19 g (53%) in gelben Kristallen vom Schmp. 236 – 238°C, nach Chromatographie an Kieselgel aus Cyclohexan/Essigester (5:1) farblose Kristalle, Schmp. unverändert. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9 – 2.3 (m, 4H), 2.6 – 2.95 (m, 6H), 3.35 – 4.0 (m, 2H), 3.63 und 3.72 (AB, *J* = 18.8 Hz, 4H), 3.95 (s, 6H), 6.91 (s, 2H), 7.46 (s, 2H). – MS: *m/z* = 430 (33%, M<sup>+</sup>), 398 (100), 366 (74) u. a.

$C_{26}H_{26}N_2O_4$  (430.5) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51 Gef. C 72.57 H 6.17 N 6.57

*14,17-Bis(cyanmethyl)[3.3]paracyclophan-5,8-dicarbonsäure (5)*: 1.72 g (3.99 mmol) **4** wurden in einer Mischung aus 123 ml 5proz. methanolischer Kalilauge und 62 ml Wasser 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei der Ester in Lösung ging. Nach raschem Abkühlen wurde mit verd. Salz-

säure angesäuert, wobei sich nahezu reines **5** in farblosen Kristallen abschied: 1.12 g (70%), Schmp. 293–297 °C (Zers.); nach Umkristallisieren aus Aceton/Eisessig Schmp. 310 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid): δ = 1.8–3.9 (m, 12H), 3.79 und 3.91 (AB, *J* = 18.6 Hz, 4H), 6.85 (s, 2H), 7.39 (s, 2H), 13.0 (br. s, 2H).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (402.4) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.64 H 5.63 N 6.79

*14,17-Bis(benzyloxycarbonylamino)[3.3]paracyclophan-5,8-diacetonitril (6)*: 1.11 g (2.76 mmol) **5** wurden in einer Mischung von 15 ml Chloroform und 15 ml Thionylchlorid nach Zusatz von etwas Dimethylformamid 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man das Reaktionsprodukt in 400 ml Aceton auf und gab bei 0 °C eine ebenfalls auf 0 °C abgekühlte Lösung von 5.2 g (80 mmol) Natriumazid in 50 ml Wasser hinzu. Nach 20 min bei 0 °C wurde durch Zugabe von 1.5 l Eiswasser das Diazid ausgefällt, abgesaugt, über Kaliumhydroxid i. Vak. getrocknet und in wenig trockenem Toluol 30 min auf 90 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1.5 ml (14 mmol) Benzylalkohol erhitzte man 5 h zum Sieden, wobei sich **6** als farbloses Kristallpulver abschied: 1.50 g (84%), Schmp. 227–228 °C (aus Dioxan/Toluol). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9–2.9 (m, 12H), 3.55 (s, 4H), 5.20 und 5.28 (AB, *J* = 11.9 Hz, 4H), 6.48 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.46 (br. s, 10H). – MS: *m/z* = 612 (1%, M<sup>+</sup>), 504 (7), 396 (100) u. a.

C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (612.7) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15 Gef. C 74.56 H 6.09 N 8.88

*14,17-Bis(dimethylamino)[3.3]paracyclophan-5,8-diacetonitril (7)*: 815 mg (1.33 mmol) **6**, gelöst in 45 ml Tetrahydrofuran/Methanol (2:1), hydrierte man in Gegenwart von 400 mg Palladium(10%)/Aktivkohle bei Raumtemp. und Normaldruck bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (66 ml; 2 h). Unter Argon filtrierte man vom Katalysator ab und dampfte die mit 1.75 g Kaliumcarbonat versetzte Lösung i. Vak. ein. Nach Zugabe von 15 ml Methanol und 2 ml (31 mmol) Methyljodid wurde die Suspension 118 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald im DC der Fleck der trimethylierten Verbindung (*R<sub>F</sub>* 0.5) nahezu verschwunden und nur noch der 7-Fleck (*R<sub>F</sub>* 0.6) zu sehen war (Blaufärbung bei Einwirkung von Iod-dämpfen durch Bildung von Wursters Blau-Radikalsalzen). Nach Zusatz von Wasser extrahierte man mit Dichlormethan, engte den Extrakt i. Vak. ein und chromatographierte das Rohprodukt aus Dichlormethan/Ether (40:1) an Kieselgel, das bei 70 °C durch mehrfaches Evakuieren und Begasen mit Argon von Sauerstoff befreit war: 411 mg (77%) **7**, Schmp. 214–215 °C (aus Cyclohexan/Toluol). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–3.0 (m, 12H), 2.62 (s, 12H), 3.87 und 4.13 (AB, *J* = 18.6 Hz, 4H), 6.44 (s, 2H), 6.93 (s, 2H). – MS: *m/z* = 400 (100%, M<sup>+</sup>), 385 (4), 370 (2) u. a.

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub> (400.6) Ber. C 77.96 H 8.05 N 13.99 Gef. C 77.95 H 8.16 N 13.95

*N,N,N',N'-Tetramethyl[3](2,5)tetracyanchinodimethano[3]paracyclophan-5,8-diamin (1)*: 192 mg (0.48 mmol) **7** und 375 mg (3.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat erhitzte man in einer Mischung aus 10 ml Dimethylcarbonat und 20 ml Toluol an einer Destillationsbrücke unter leichtem Stickstoffstrom zum Sieden. Nach 2 h ersetzte man die abdestillierte Flüssigkeit durch 10 ml Dimethylcarbonat und 5 ml Toluol und erhitzte weitere 2 h. Die abgekühlte Reaktionsmischung nahm man in 15 ml Toluol auf und kondensierte bei 0 °C etwa 4 ml Chlorcyan ein. Danach wurde 80 min auf 30–40 °C erhitzt, das Chlorcyan in starkem Stickstoffstrom abgedampft und nach Zusatz von 6 ml 10proz. Natronlauge 30 min bei Raumtemp. kräftig gerührt. Nach Ansäuern mit Eisessig versetzte man mit Wasser, extrahierte mit Dichlormethan und dampfte den Extrakt i. Vak. ein. Der Rückstand wurde mit 1.4 g frisch vorbereitetem Silber(I)-oxid und 10 ml Aceton versetzt und bei Raumtemp. 6 h gerührt. Nach Filtrieren destillierte man das Lösungsmittel ab und chromatographierte den Rückstand aus Dichlormethan/Ether (25:1) an Kieselgel. Die Fraktion mit *R<sub>F</sub>* = 0.7

krystallisierte man aus Cyclohexan/Toluol um: 35 mg (16%) **1**; dunkelbraune Kristalle, Schmp. 210–211 °C. – Spektroskopische Daten s. oben.

$C_{28}H_{28}N_6$  (448.6) Ber. C 74.97 H 6.29 N 18.74 Gef. C 74.76 H 6.23 N 18.68

Bei der Chromatographie des Rohproduktes wurde mit  $R_F = 0.3$  eine weitere Verbindung erhalten: 17 mg, schwarzblaue Kristalle, Zers.  $>220^\circ\text{C}$ . Diese Verbindung hat im MS einen dem Trimethyl-Analogon von **1** entsprechenden Peak [ $m/z = 434$  (100%)]; sie enthält eine  $\text{CH}_3\text{NH}$ -Gruppierung ( $^1\text{H-NMR}$ , IR) und zeigt im Elektronenspektrum eine langwellige Absorption [ $\lambda_{\text{max}}$  1064 nm ( $\lg \epsilon$  3.60), in Dichlormethan], die derjenigen von **1** sehr ähnlich ist. Die Annahme der Struktur einer **1** entsprechenden  $N,N,N'$ -Trimethyl-Verbindung ist naheliegend, kann aber wegen abweichender physikalischer Eigenschaften ( $R_F$ -Wert, Schwerlöslichkeit) bisher nicht als gesichert gelten.

[3.3]Paracyclophan-5,8-dicarbonsäure: 512 mg (1.45 mmol) **2** wurden in einer Mischung von 4 ml 20proz. Natronlauge und 5 ml Methanol 5.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 402 mg (85%), Schmp. 302 °C (Zers.), nach Umkristallisieren aus Aceton blaßgelbe watteartige Kristalle, Schmp. 310–313 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid):  $\delta = 1.9\text{--}2.2$  (m, 4H), 2.4–2.8 (m, 6H), 3.4–3.8 (m, 2H), 6.70 (s, 4H), 7.30 (s, 2H), 12.8 (br. s, 2H). – MS:  $m/z = 324$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$C_{20}H_{20}O_4$  (324.4) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 74.19 H 6.25

$N,N'$ -Bis(benzyloxycarbonyl)[3.3]paracyclophan-5,8-diamin: 403 mg (1.12 mmol) [3.3]Paracyclophan-5,8-dicarbonsäure erhitzte man in einer Mischung aus 10 ml Thionylchlorid und 10 ml Chloroform nach Zusatz von etwas Dimethylformamid 1 h unter Rückfluß. Nach Abdampfen der Lösungsmittel löste man in 300 ml Aceton, gab bei 0 °C eine Lösung von 2.0 g (31 mmol) Natriumazid in 30 ml Wasser hinzu und rührte 20 min unter Eiskühlung. Zusatz von 500 ml Eiswasser fällte das Diazid aus, das i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet wurde. Man löste in 40 ml Toluol, erhitzte 30 min auf 90 °C, gab 2 ml (19 mmol) Benzylalkohol hinzu und erhitzte 7 h zum Sieden. Nach Abdillieren der Lösungsmittel i. Vak. kristallisierte man den Rückstand aus Cyclohexan/Chloroform: 486 mg (81%), farblose Kristalle, Schmp. 144–146 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.8\text{--}2.2$  (m, 4H), 2.4–2.8 (m, 8H), 5.25 (AB,  $J = 11.8$  Hz, 4H), 6.35 (br. s, 2H), 6.73 und 6.81 („AB“,  $J \approx 7.3$  Hz, 4H), 7.09 (br. s, 2H), 7.25–7.52 (m, 10H).

$C_{34}H_{34}N_2O_4$  (534.7) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.11 H 6.59 N 5.01

$N,N,N',N'$ -Tetramethyl[3.3]paracyclophan-5,8-diamin (**8**): Die Hydrierung des Bis(urethans) [355 mg (0.66 mmol), 8 ml Methanol, 5 ml Tetrahydrofuran, 250 mg Palladium(10%)/Aktivkohle] und die Methylierung [1.2 ml (19 mmol) Methyljodid, 10 ml Methanol, 1 g Kaliumcarbonat] erfolgten wie bei der Synthese von **7**. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie aus Dichlormethan/Ether (40:1) an Kieselgel: 139 mg (65%), farbloses Kristallpulver, Schmp. 74–75 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.8\text{--}2.0$  (m, 2H), 2.15–2.35 (m, 2H), 2.4–2.95 (m, 6H), 2.64 (s, 12H), 3.0–3.1 (m, 2H), 6.33 (s, 2H), 6.65 und 6.80 („AB“,  $J \approx 7.2$  Hz, 4H). – MS:  $m/z = 322$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 307 (3), 192 (4), 161 (3,  $\text{M}^{2+}$ ) u. a.

$C_{22}H_{30}N_2$  (322.5) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69 Gef. C 81.92 H 9.46 N 8.82

<sup>1)</sup> XXXI. Mitteil.: H. A. Staab, G. Gabel und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2827 (1983), vorstehend.

<sup>2)</sup> R. Reimann und H. A. Staab, Angew. Chem. **90**, 385 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 374 (1978); H. A. Staab, R. Reimann-Haas, P. Ulrich und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2808 (1983).

- <sup>3)</sup> *H. A. Staab, G. H. Knaus, H.-E. Henke und C. Krieger*, Chem. Ber. **116**, 2785 (1983).
- <sup>4)</sup> Vgl. *L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson und W. E. Mochel*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3374 (1962); *A. W. Hanson*, Acta Crystallogr. **19**, 610 (1965); *Z. G. Soos, S. Mazumdar und T. T. P. Cheung*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **52**, 93 (1979); *B. M. Hoffman und R. C. Hughes*, J. Chem. Phys. **52**, 4011 (1970).
- <sup>5)</sup> *A. Yamagishi, F. Watanabe und T. Masui*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 273; *A. Yamagishi und Y. Iida*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 1340 (1980).
- <sup>6)</sup> *R. Gray und V. Boekelheide*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2128 (1979).
- <sup>7)</sup> *T. Otsubo, M. Kitasawa und S. Misumi*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 1515 (1979).
- <sup>8)</sup> *E. M. Kosower*, An Introduction to Physical Organic Chemistry, Part 2, Wiley, New York 1968.
- <sup>9)</sup> *C. Reichardt*, Angew. Chem. **77**, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 29 (1965); dort weitere Literaturangaben.
- <sup>10)</sup> *L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins und L. L. Lincoln*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2443 (1965).
- <sup>11)</sup> *J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler und D. O. Cowan*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2442 (1981); *T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, F. M. Wiggul, W. A. Bryden, J. S. Chappell, J. P. Stokes, L.-Y. Chiang, D. O. Cowan und A. N. Bloch*, Solid State Commun. **39**, 415 (1981); vgl. auch *R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter*, Chem. Ber. **101**, 4123 (1968).
- <sup>12)</sup> *H. Vogler*, Croat. Chem. Acta, im Druck.
- <sup>13)</sup> *H. A. Staab und M. Haenel*, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); s. auch *M. Haenel und H. A. Staab*, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.

[369/82]