

ORIENTIERUNGSEFFEKTE AUF CHARGE-TRANSFER-WECHSELWIRKUNGEN, III ¹⁾;
DIE BEIDEN DIASTEREOMEREN [2] (2,5)-P-BENZOCHINONO-12,15-DIMETHOXY[2]-
PARACYCLOPHANE

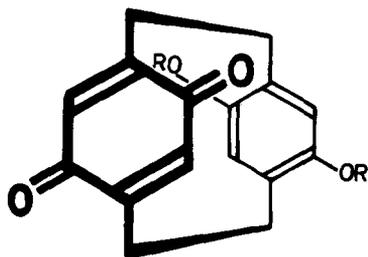
Heinz A. Staab, Claus P. Herz und H.-E. Henke
Institut für Organische Chemie der Universität
D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

(Received in Germany 18 October 1974; received in UK for publication 31 October 1974)

Trotz der vielfältigen Diskussion von Charge-Transfer (CT)-Wechselwirkungen in der organischen Chemie und Biochemie ist bis heute über die Abhängigkeit solcher Wechselwirkungen von der gegenseitigen räumlichen Orientierung von Donor und Akzeptor nur wenig Gesichertes bekannt: Unzutreffende theoretische Voraussagen auf Grund von Mulliken's "overlap and orientation principle" wurden u. a. darauf zurückgeführt, daß die alleinige Berücksichtigung der Überlappung des höchsten besetzten Donor-Orbitals mit dem niedrigsten unbesetzten Akzeptor-Orbital unzureichend sei, ohne daß aber eine allgemeine und an der Erfahrung erprobte theoretische Alternative angeboten werden konnte. Auf der experimentellen Seite ist unbefriedigend, daß die Untersuchung der Geometrie von CT-Komplexen in Lösung bisher wenig ergiebig war, während die Interpretation der Röntgenstrukturanalysen kristallisierter CT-Komplexe dadurch erschwert wird, daß die Kristallstruktur durch andere Wechselwirkungen (wie Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Kräfte) sowie durch Packungseffekte vorherrschend bestimmt wird und eine paarweise räumliche Zuordnung von Donor und Akzeptor in der Regel gar nicht zuläßt.

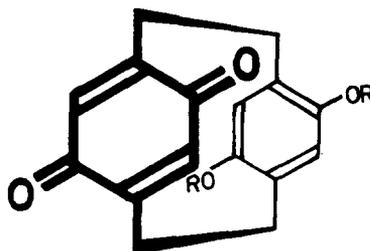
Auskunft über die Orientierungsabhängigkeit von CT-Wechselwirkungen erwarteten wir von Systemen, in denen gleiche Donor-Akzeptor-Paare intramolekular in verschiedenen räumlichen Orientierungen fixiert sind ²⁾. Dieses Konzept führte uns zur Synthese der beiden diastereomeren "Chinhydrone" der [2.2]Paracyclophan-Reihe 1 und 2, zwischen denen bei der CT-Lichtabsorption und bei dem Wechsel der Oxidationsstufen zwischen chinoiden und benzoiden Ringen markante Unterschiede

gefunden wurden, die auf eine stärkere CT-Wechselwirkung im "pseudogeminalen" 2 hinweisen ¹⁾. Vor dem Versuch einer allgemeineren Interpretation dieses Befundes erschien uns die Untersuchung entsprechender Verbindungen mit anderen Donor-Akzeptor-Kombinationen wichtig. Wir berichten hier über das Diastereomerenpaar der von 1 und 2 abgeleiteten Dimethoxy-Verbindungen 3 und 4, die auch deshalb von Interesse sind, weil hier keine Wasserstoffbrücken auftreten, die bei den beobachteten Unterschieden zwischen 1 und 2 eine Rolle spielen konnten.



1: R = H

3: R = CH₃

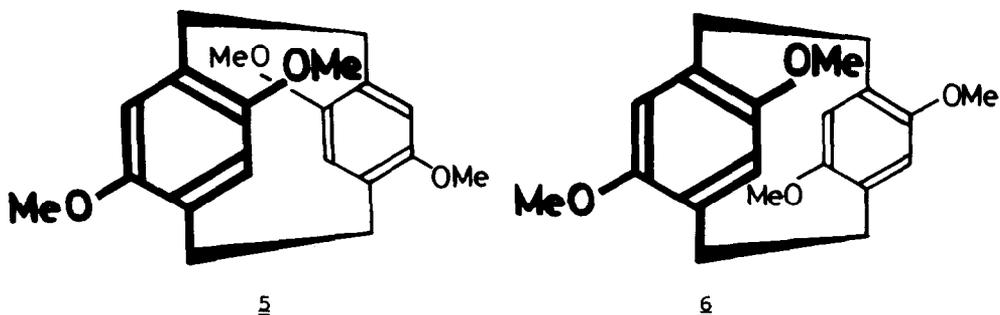


2: R = H

4: R = CH₃

Zur 3-Synthese wurde das entsprechende chirale [2.2](2,5)Benzochinonophan ^{1b,3)} zum pseudo-ortho-4,7,12,15-Tetrahydroxy[2.2]paracyclophan hydriert (2 Äquiv. H₂, Pd/C, Methanol, 25° C, quant. Ausb.), das in Natronlauge (10-proz., 4 Äquiv.) mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (3 Äquiv., 1 Stde., 0° C) methyliert wurde. Das nach Ansäuern durch Chloroform-Extraktion erhaltene Produkt wurde in Tetrahydrofuran mit überschüss. wässr. Natriumperjodat oxidiert. Chromatographie des Chloroform-Extraktes (Kieselgel/Chloroform) ergab neben pseudo-ortho-4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (5, ~ 5 % ^{1b)} und 10 % des als Ausgangsmaterials verwendeten Bis-chinons ^{1b)} in 40-proz. Ausb. 3, das nach Sublimation (120° C/10⁻⁴ Torr) und Kristallisation aus Benzin (60-70°) rein erhalten wurde (braunviolette Nadeln, Schmp. 173-4°) ⁴⁾.

Eine weitere 3-Synthese wurde überraschend bei einer in anderem Zusammenhang durchgeführten Birch-Reduktion von 5 ⁵⁾ gefunden: 5 ergab dabei (Lithium/flüss. Ammoniak/Äther/Äthanol, -70° C) den erwarteten vierfachen Enoläther (Schmp. 140-1° C, 23 %), dessen saure Hydrolyse jedoch nach Chromatographie (Kieselgel/Chloroform) neben dem doppelten 1,4-Cyclohexandion mit [2.2]Paracyclophan-Skelett in 12 % Ausb. auf noch ungeklärtem Wege 3 ergab.



Die zuletztgenannte Reaktion ließ sich unter abgewandelten Bedingungen (Lithium, flüss. Ammoniak, Tetrahydrofuran, Äthanol) auch zur Darstellung des pseudogeminalen 4 aus 6 ⁵⁾ verwenden: Chromatographie (Kieselgel/Benzol) ergab 10 % 4 in dunkelroten Nadeln (aus Cyclohexan; Zers. > 250°) ⁴⁾.

Massenspektren: M^+ ber. für $C_{18}H_{18}O_4$ 298.1205, gef. 3 298.1196, 4 298.1199; die Fragmentierungen von 3 und 4 sind nahezu identisch [298 (100 %), 283 (6), 267 (12), 239 (4), 164 (4), 149 (5), 134 (5)]. - 1H -NMR ($CDCl_3$): 3 δ 2.25-3.20 (m, 8 H), 3.70 (s, 6 H), 5.97 (s, 2 H), 6.18 (s, 2 H); 4 δ 2.15-3.90 (m, 8 H), 3.64 (s, 6 H), 5.82 (s, 2 H), 6.09 (s, 2 H). - IR (Chloroform): 3 ν (C=O) 1658, 4 1654 cm^{-1} .

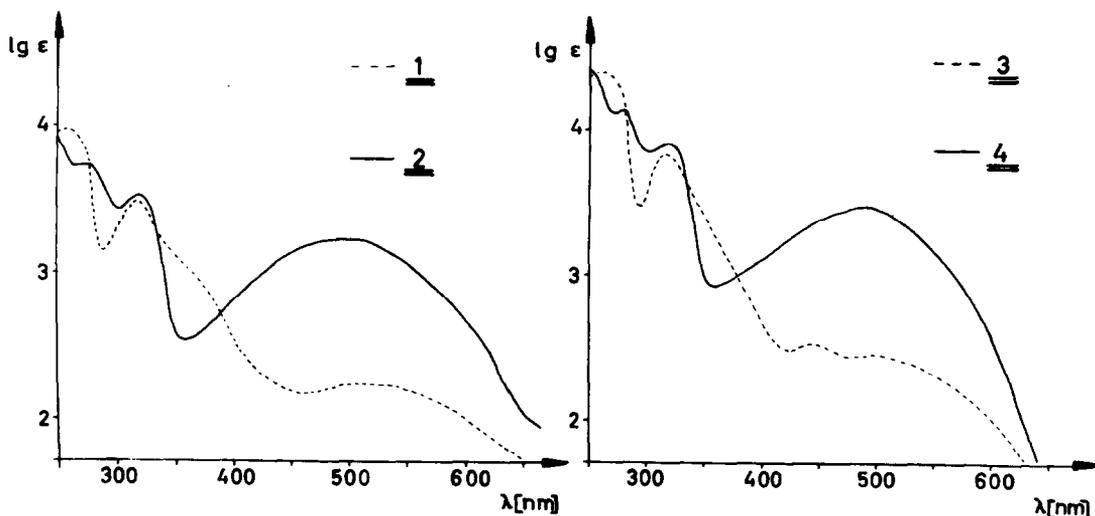


Abb.: Elektronenspektren von 1/2 (in Methanol) und 3/4 (in Chloroform)

Die Elektronenspektren von 3 und 4 (in Chloroform, Abb.) bestätigen völlig den für 1/2 erhaltenen Befund: die CT-Absorption des pseudogeminalen 4 ist im gesamten Bereich zwischen 450 bis oberhalb 600 nm etwa um den Faktor 10 intensiver [3: λ_{max} 498 nm (ϵ 142); 4: 483 nm (ϵ 1330)]. Auch im UV-Teil findet man bei typischen Unterschieden innerhalb beider Isomerenpaare eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den jeweils einander entsprechenden Verbindungen der pseudo-ortho- und der pseudogeminalen Reihe.

Unsere Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Intensitäten von CT-Banden von der geometrischen Orientierung von Donor zu Akzeptor stark abhängen und daher nicht allein als Funktion der Ionisierungsenergie des Donors und der Elektronenaffinität des Akzeptors beschrieben werden können. Da bei diesen intramolekularen CT-Verbindungen die Beziehung zwischen der Intensität der CT-Bande und der CT-Wechselwirkung im Grundzustand nicht durch Komplexdissoziation und Kollisionskomplexe ("contact charge transfer") kompliziert wird (die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes wurde geprüft), glauben wir, aus unseren Befunden eine Orientierungsabhängigkeit auch für die CT-Wechselwirkung selbst ableiten zu können. Die nachstehende Arbeit ⁶⁾ bringt hierfür ein weiteres Beispiel.

-
- 1) a) II.Mitteilung: W.Rebafka und H.A.Staab, Angew.Chem. 86, 234 (1974); Angew.Chem.internat.Edit. 13, 203 (1974). - b) Als I.Mitteilung soll gelten: W.Rebafka und H.A.Staab, Angew.Chem. 85, 831 (1973); Angew.Chem.internat.Edit. 12, 776 (1973).
 - 2) Vgl. hierzu auch L.G.Schroff, A.J.A.van der Weerd, D.J.H.Staalman, J.W.Verhoeven und T.J.de Boer, Tetrahedron Letters 1649 (1973).
 - 3) S.a. H.Irngartinger, R.-D.Acker, W.Rebafka und H.A.Staab, Angew.Chem. 86, 705 (1974).
 - 4) Für diese Verbindungen wurden zutreffende Elementaranalysen gefunden; die spektroskopischen Daten entsprechen der angenommenen Struktur.
 - 5) 5 und 6 wurden außer nach Lit. ¹⁾ auch über 2,5-Dimethoxy-4-methyl-benzylbromid und das daraus mit Trimethylamin erhaltene Ammoniumbromid durch 1,6-Hofmann-Eliminierung in 30 bzw. 2.5 % Ausb. dargestellt. - S. hierzu auch A.Davatz und W.Jenny, Chimia 28, 183 (1974). In dieser Arbeit erwecken die Autoren den Eindruck, als sei ihnen unsere Synthese der beiden Diastereomeren 5 und 6 und deren eindeutige sterische Zuordnung bei der Manuskripteinsendung unbekannt gewesen. Dieser Eindruck ist falsch; der eine der beiden Autoren (W.J.) hat bei meinem Vortrag in Freiburg/Br. am 14.1.1974 zu diesem Thema alle Informationen, die in unserer Zeitschrift Angew.Chem. 86, 234 (1974) (eingesandt 27.12.1973) enthalten sind, von mir erhalten, ohne darauf in seiner erst am 25.2.1974 eingesandten Mitteilung einzugehen (H.A.St.).
 - 6) H.A.Staab und H.Haffner, Tetrahedron Letters (nachstehend).