

ORIENTIERUNGSEFFEKTE AUF CHARGE-TRANSFER-WECHSELWIRKUNGEN, IV ¹⁾:

DIE BEIDEN DIASTEREOMEREN 4,7-DIMETHOXY-12,15-DINITRO[2.2]PARACYCLOPHANE

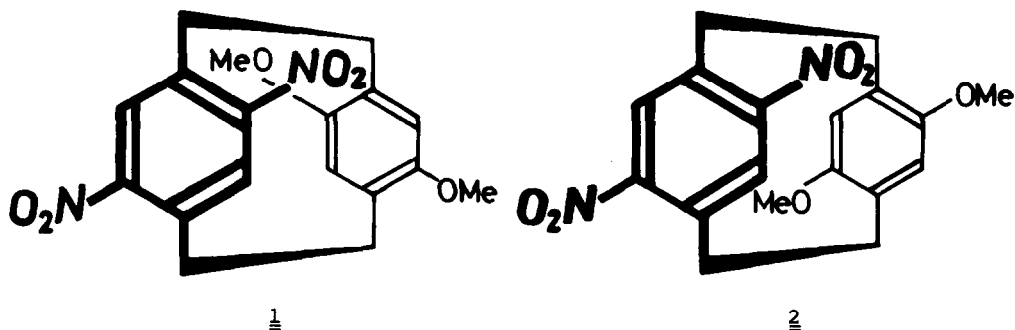
Heinz A. Staab und Heinz Haffner

Institut für Organische Chemie der Universität

D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

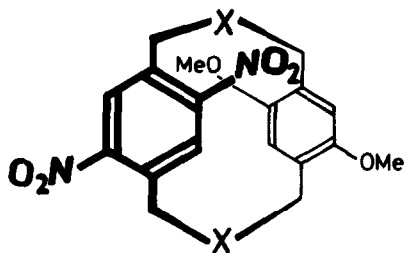
(Received in Germany 18 October 1974; received in UK for publication 31 October 1974)

Zur Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit der Charge-Transfer (CT)-Wechselwirkung haben wir kürzlich die beiden diastereomeren Chinhydrone der [2.2]Paracyclophan-Reihe synthetisiert ²⁾. Bei ihnen wie auch bei dem Diastereomerenpaar der von ihnen abgeleiteten Dimethoxy-Verbindungen ¹⁾ ergab sich eine starke Abhängigkeit der CT-Wechselwirkung von der gegenseitigen räumlichen Orientierung von Donor und Akzeptor. In Fortführung des Konzeptes, gleiche Donor-Akzeptor-Paare intramolekular in verschiedenen räumlichen Anordnungen zu fixieren, haben wir entsprechende Diastereomerenpaare der [2.2]Paracyclophan-Reihe mit anderen Donor- und Akzeptor-Einheiten dargestellt. Wir berichten hier über Darstellung und Eigenschaften der beiden diastereomeren 4,7-Dimethoxy-12,15-dinitro[2.2]paracyclophane 1 und 2.



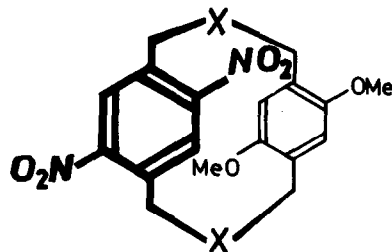
Zur Darstellung von 1 und 2 wurden das Dikalium-Salz des 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzols (50 mM in 80-proz. Äthanol) und 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dinitrobenzol (50 mM in Benzol) durch gleichzeitiges Eintropfen in tert. Butanol/Äthanol (10:1) zu dem Diastereomeren-Gemisch der 5,8-Dimethoxy-14,17-dinitro-2,11-dithia[3.3]paracyclophane 3/4 cyclisiert (55 % Ausb.,

$\underline{3}/\underline{4}$ -Verhältnis etwa 1.2:1). Durch fraktionierte Kristallisation ließ sich das schwerlösliche Diastereomere - wahrscheinlich $\underline{4}$ (s. unten) - rein erhalten [Zers. $> 268^\circ$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.77 (s, 2 H), 6.53 (s, 2 H), 3.80 (s, 6 H), 4.55-3.15 (m, 8 H)].



$\underline{3}$: X = S

$\underline{5}$: X = SO_2



$\underline{4}$: X = S

$\underline{6}$: X = SO_2

Von den drei bei der Synthese der Chinhydrone ²⁾ angewandten Methoden der Ringverengung zum [2.2]Paracyclophan-System waren hier die beiden photochemischen Verfahren erfolglos; die Überführung von $\underline{3}/\underline{4}$ in $\underline{1}/\underline{2}$ gelang nur nach Haenel und Staab ³⁾ durch Gasphasenpyrolyse der Disulfone bei $440^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. Gleichgültig, ob von reinem $\underline{6}$ oder dem $\underline{5}/\underline{6}$ -Gemisch (aus $\underline{4}$ bzw. $\underline{3}/\underline{4}$ mit H_2O_2 /Eisessig/Benzol, 70-95 % Ausb.) ausgegangen wurde, entstand in etwa gleichem Verhältnis ein Gemisch der Diastereomeren $\underline{1}$ und $\underline{2}$, die durch Chromatographie (Kieselgel, Benzol/Tetrachlormethan) getrennt und nach Umkristallisation aus Diäthyläther als dunkelrote Kristalle rein erhalten wurden:

$\underline{1}$: Schmp. 199.5°C ; 4.5-9 % Ausb.; MS: M^+ ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ 358.1165, gef. 358.1162; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.64 (s, 2 H), 5.92 (s, 2 H), 3.64 (s, 6 H), 4.2-2.3 (m, 8 H); IR (KBr): $\nu(\text{NO}_2)$ 1532, 1341, $\nu(\text{C-O})$ 1041 cm^{-1} . - $\underline{2}$: Schmp. 224° ; 1-2 % Ausb.; MS: M^+ gef. 358.1169; die Massenspektren von $\underline{1}$ und $\underline{2}$ sind praktisch identisch; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.49 (s, 2 H), 5.90 (s, 2 H), 3.58 (s, 6 H), 4.35-2.6 (m, 8 H); IR (KBr): $\nu(\text{NO}_2)$ 1535, 1338, $\nu(\text{C-O})$ 1040 cm^{-1} . - Die Zuordnung zu $\underline{1}$ und $\underline{2}$ basiert auf der Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der aromatischen Protonen, die jeweils dem nach Art und Stellung der Substituenten

des Nachbarringes abgeschätzten Einfluß entsprechen; sie wird ferner gestützt durch das Ausbeuteverhältnis bei der Sulfonypyrolyse, die nach unseren früheren Ergebnissen ^{2,3}) stets weit überwiegend das sterisch günstigere [2.2]Paracyclophan ergibt, sowie durch die Erfahrung, daß bei analogen Diastereomerenpaaren die pseudogeminale Verbindung den höheren Schmelzpunkt, die geringere Löslichkeit und den kleineren R_F -Wert hat ^{1,2}).

Während ein Gemisch von 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol und 1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol - den isolierten Donor- und Akzeptor-Komponenten, die in 1 und 2 intramolekular verknüpft sind - nahezu farblose Lösungen ergibt und die Absorptionsspektren selbst in höheren Konzentrationen und bei beträchtlicher Variation des Komponenten-Verhältnisses gegenüber der Summation der Komponenten-Spektren keine CT-Absorption erkennen lassen, lösen sich 1 und 2 zu rubinroten Lösungen mit intensiven CT-Banden. Bei einem relativ schwachen Donor-Akzeptor-Paar wird also hier durch die Verknüpfung im [2.2]Paracyclophan-

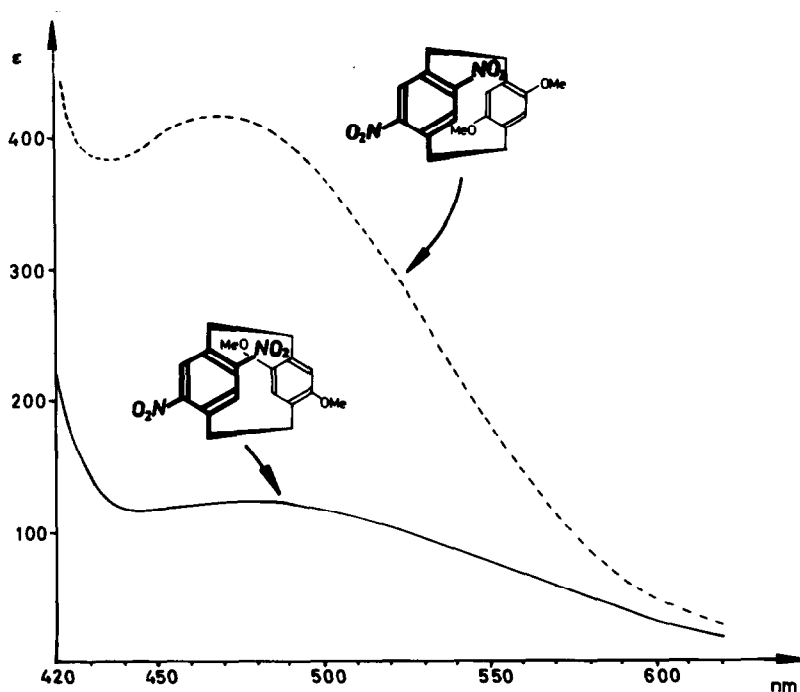


Abb.: CT-Absorption von 1 und 2 (in Chloroform)

System eine starke CT-Wechselwirkung erzwungen. Bei beiden Diastereomeren sind die CT-Absorptionen (Abb.) breite Banden, die sich von 450 bis oberhalb 600 nm erstrecken: 1: λ_{\max} 475 nm, 2: 468 nm (CHCl_3). Interessant ist, daß wie bei den anderen untersuchten Donor-Akzeptor-[2.2]Paracyclophanen mit entsprechender Symmetrie ^{1,2)} für das "pseudogeminale" 2 im gesamten Bandenbereich eine beträchtlich höhere Extinktion (ϵ_{\max} 414) gefunden wird als für die "pseudo-ortho"-Verbindung 1 (ϵ_{\max} 120; die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes wurde von 10^{-2} M bis 10^{-4} M kontrolliert). Eine Deutung dieses Befundes auf der Basis der unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Orientierung allein wird allerdings dadurch erschwert, daß die mesomeren Substituenteneffekte - und damit natürlich auch die Donor- und Akzeptor-Eigenschaften der Komponenten - durch die verschiedenen sterischen Verhältnisse in 1 und 2 unterschiedlich beeinflußt werden könnten. Daß auch im UV-Bereich beträchtliche Absorptionsunterschiede zwischen 1 [λ_{\max} 355 nm (ϵ 3.580), 267 (9.610)] und 2 [332 (3.965), 275 (8.020)] auftreten, könnte damit zusammenhängen. Eine Klärung dieser Frage setzt die in Angriff genommene Röntgenstrukturanalyse der beiden Diastereomeren voraus.

-
- 1) III.Mitteilung: H.A.Staab, C.Herz und H.-E.Henke, Tetrahedron Letters (voranstehend).
 - 2) W.Rebafka und H.A.Staab, Angew.Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew.Chem.internat.Edit. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974).
 - 3) M.Haenel und H.A.Staab, Tetrahedron Letters 3585 (1970); Chem.Ber. 106, 2203 (1973); H.A.Staab und M.Haenel, Chem.Ber. 106, 2190 (1973).