

NEUE SYNTHESE VON [3.3]PARACYCLOPHANEN.

DIASTEREOMERE DONOR-AKZEPTOR-[3.3]PARACYCLOPHANE ¹⁾

Matthias W. Haenel^{*}, Alexander Flatow, Volker Taglieber und Heinz A. Staab^{*}

Institut für Organische Chemie, Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 270, D-69 Heidelberg

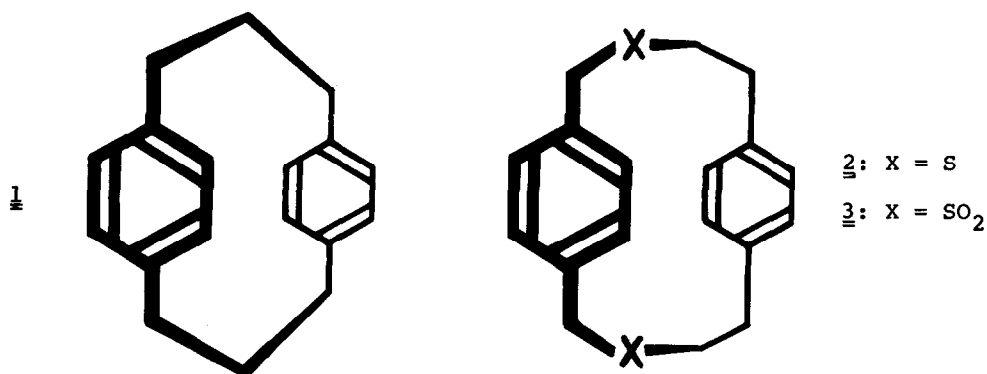
(Received in Germany 25 March 1977; received in UK for publication 5 April 1977)

[2.2]Phane mit übereinander liegenden Aromaten-Einheiten sind wegen der starren Fixierung und definierten Orientierung interessante Modellverbindungen zur Untersuchung von Excimeren- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen ^{1,2)}. Ein Nachteil dieser Systeme ist jedoch, daß die Ringspannung zu einer starken Deformation der aromatischen Einheiten führt, deren Einfluß auf spektroskopische Eigenschaften experimentell von dem Effekt der transanularen Wechselwirkung nicht zu trennen ist. Günstiger sind in dieser Hinsicht entsprechende [3.3]Phane, deren Aromaten-Einheiten wesentlich geringer von der ebenen Anordnung abweichen, andererseits aber noch in weitgehend starrer Anordnung vorliegen und bei einem interplanaren Abstand von etwa 3.15 bis 3.30 Å eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen zeigen.

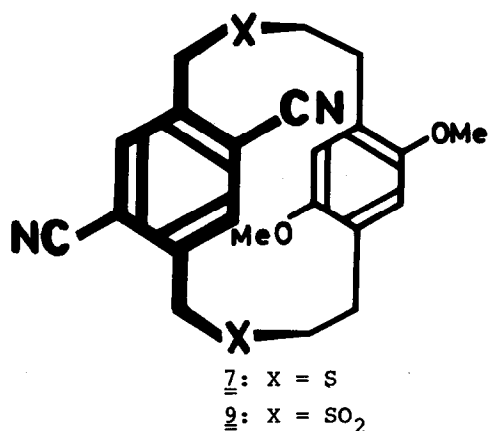
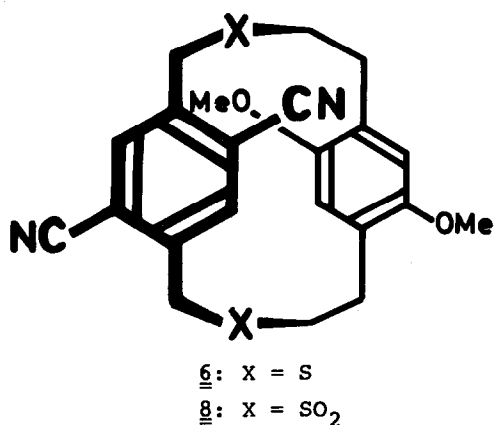
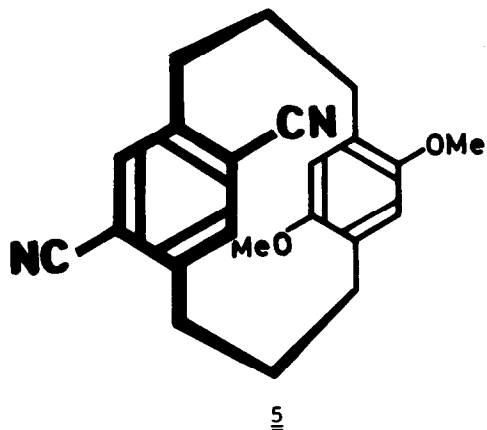
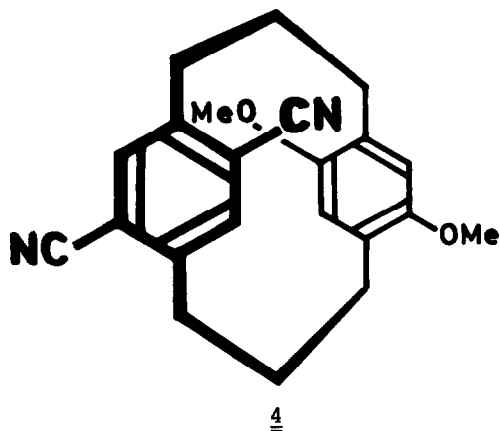
[3.3]Paracyclophane - besonders mit unterschiedlicher Substitution in den beiden Ringen, wie sie zur Untersuchung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vorliegen muß - waren bisher nur schwierig und in schlechten Ausbeuten zugänglich ³⁾. Veranlaßt durch eine soeben beschriebene [3.3]Metacyclophan-Synthese, die nach Angaben der Autoren auch auf [3.3]Paracyclophane übertragbar ist ⁴⁾, berichten wir hier über eine neue [3.3]Paracyclophan-Synthese und ihre Anwendung zur Darstellung von diastereomeren Donor-Akzeptor-[3.3]-Paracyclophanen.

Zur Synthese des unsubstituierten [3.3]Paracyclophans (1) cyclisierte man 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol und 1,4-Bis(2-brommethyl)benzol durch Zutropfen einer äquimolaren Mischung zu einer siedenden Lösung von Kalium-

hydroxid in 90-proz. Ethanol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips zu 2,13-Dithia[4.4]paracyclophan (2, 25 - 30 % Ausb., Nadeln vom Schmp. 183 - 4° C)⁵⁾. Oxidation mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig lieferte das Disulfon 3 (95 % Ausb., kein Schmelzen bis 400° C)⁵⁾, das durch Gasphasen-Pyrolyse⁶⁾ bei 520° C/0.1 Torr mit bis zu 75-proz. Ausbeute 1 in farblosen Kristallen vom Schmp. 104° C (Lit.³⁾ 104 - 5° C) ergab. 1 konnte dagegen weder durch UV-Bestrahlung von 2 in Triäthylphosphit noch durch Bestrahlen von 3 in Benzol erhalten werden.



Entsprechend wurde das Diastereomeren-Paar des 5,8-Dicyano-14,17-dimethoxy[3.3]paracyclophans (4 und 5) auf folgendem Wege dargestellt: Aus 1,4-Bis(2-hydroxyethyl)-2,5-dimethoxybenzol (durch LiAlH₄-Reduktion von 1,4-Dimethoxybenzol-2,5-diessigsäurediethylester, 87 % Ausb., Schmp. 130° C)⁵⁾ erhielt man mit PBr₃/Benzol 1,4-Bis(2-brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol (80 % Ausb., Schmp. 122 - 3° C)⁵⁾, das nach der Thioharnstoff-Methode 1,4-Bis(2-mercaptoethyl)-2,5-dimethoxybenzol (94 % Ausb., Schmp. 74° C)⁵⁾ ergab. Cyclisierung des Dinatrium-Salzes dieser Bis(2-mercaptoethyl)-Verbindung mit 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dicyanobenzol¹⁾ in Ethanol/tert.-Butanol/Benzol (2 : 2 : 1) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips lieferte das Diastereomeren-Gemisch des 6,9-Dimethoxy-16,19-dicyano-2,13-dithia[4.4]paracyclophans (6/7, Verhältnis etwa 1 : 1) in 50 % Gesamtausbeute. Durch Chromatographie (Kieselgel/Chloroform) konnten die beiden Isomeren vom Schmp. 276 - 7° C⁵⁾ (größerer R_F-Wert) und 306° C⁵⁾ getrennt werden, deren Zuordnung zu 6 bzw. 7 nicht gesichert ist.



Oxidation des Isomeren-Gemischs 6/7 mit 35-proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig/Chloroform ergab das Gemisch der Disulfone 8/9 (75 % Ausb., Zers. > 270° C). Gasphasenpyrolyse ⁶⁾ bei 480 - 500° C/0.1 Torr lieferte in 20-proz. Gesamtausb. ein Gemisch der diastereomeren [3.3]Paracyclophane 4 und 5, aus dem durch Chromatographie (Kieselgel/Chloroform) und Kristallisation aus Ether 4 (Schmp. 213 - 4° C) ⁵⁾ und 5 (Schmp. 252 - 3° C) ⁵⁾ rein erhalten wurden. Die Zuordnung zu 4 bzw. 5 wird durch die ¹H-NMR-Spektren [4: δ = 7.40 (s, 2 H), 6.50 (s, 2 H), 3.90 (s, 6 H), 1.80 - 3.38 (m, 8 H); 5: δ = 7.15 (s, 2 H), 6.20 (s, 2 H), 3.81 (s, 6 H), 1.68 - 3.48 (m, 8 H), in CDCl₃] nahegelegt.

Die Elektronenspektren von 4 und 5 zeigen einen ähnlichen Absorptionsverlauf wie die entsprechend substituierten Diastereomeren der [2.2]Paracyclophan-Reihe ¹⁾; ebenso wie dort ist für die Charge-Transfer-Absorption (um

375 nm) der Extinktionskoeffizient bei der pseudogeminalen Verbindung 5 beträchtlich höher ($\epsilon = 610$) als bei dem pseudoortho-Isomeren ($\epsilon = 172$). Über Emissionsspektren und die Bestimmung der Nullfeld-Aufspaltungsparameter für den Triplettzustand von 4 und 5⁷⁾ wird im Vergleich zu den entsprechenden Donor-Akzeptor-Systemen der [2.2]Paracyclophan-Reihe gesondert berichtet.

-
- 1) Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 10. Mitteilung. - 9. Mitteilung: H.A.Staab und V.Taglieber, Chem. Ber. (im Druck); s.a. D.Schweitzer, K.H.Hausser, V.Taglieber und H.A.Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976).
 - 2) Vgl. D.Schweitzer, J.P.Colpa, J.Behnke, K.H.Hausser, M.Haenel und H.A.Staab, Chem. Phys. 11, 373 (1975); D.Schweitzer, K.H.Hausser, R.G.H. Kirrstetter und H.A.Staab, Z. Naturforsch. 31a, 1189 (1976); W.Rebafka und H.A.Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem. intern. Ed. Engl. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974); Chem. Ber. (im Druck) und weitere dort zitierte Arbeiten.
 - 3) Siehe hierzu D.J.Cram, N.L.Allinger und H.Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6132 (1954); D.J.Cram und R.C.Helgeson, ebenda 88, 3515 (1966); E.Hedaya und L.M.Kyle, ebenda 88, 3667 (1966).
 - 4) T.Shinmyozu, T.Inazu und T.Yoshino, Chemistry Letters 1976, 1405; aus dieser Arbeit geht nicht hervor, daß Dr. T.Inazu von September 1973 bis August 1975 in unserem Arbeitskreis an ähnlichen Arbeiten zur Synthese von [3.3]- und [4.4]Paracyclophanen beteiligt war.
 - 5) Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit der angegebenen Struktur überein.
 - 6) H.A.Staab und M.Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973).
 - 7) D.Schweitzer, K.H.Hausser, V.Taglieber und H.A.Staab, unveröffentlicht.