

EIN DONOR-ACCEPTOR-[2.2]PARACYCLOPHAN MIT TETRACYANOCHINODIMETHAN (TCNQ)

ALS ACCEPTOR

Heinz A. Staab[†] und Hans-Eckard Henke

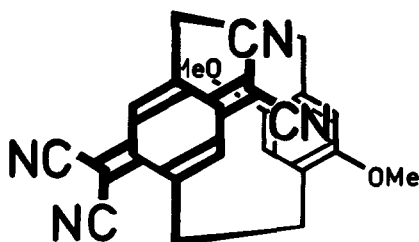
Abteilung Organische Chemie

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

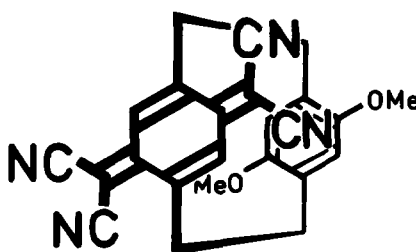
Jahnstrasse 29, D-6900 Heidelberg

(Received in Germany 5 April 1978; received in UK for publication 7 April 1978)

Der Einbau von Donor- und Acceptor-Einheiten in [2.2]- und [3.3]Paracyclophane ¹⁾, in [2.2]Metacyclophane ²⁾, in [2.2](1,4)Naphthalinophane ³⁾ und in mehrschichtige Paracyclophan-Systeme ⁴⁾ hat Informationen über Orientierungs- und Abstandsabhängigkeiten und über Übertragungsmechanismen von Charge-transfer(CT)-Wechselwirkungen ergeben, die durch Untersuchung zwischenmolekularer CT-Komplexe nicht zu erhalten waren. In diesem Zusammenhang interessierten Donor-Acceptor-Cyclophane, bei denen bereits im Grundzustand ein Elektronenübergang vom Donor zum Acceptor möglich erscheint, wodurch Cyclophan-Zwitterionen entstünden, deren Radikalkation- und Radikalanion-Komponenten im Cyclophan-System in definiertem Abstand und bestimmter Orientierung zueinander fixiert sein würden. Im Vergleich zu den bisher bekannten Donor-Acceptor-Cyclophanen erforderten solche zwitterionischen Systeme den Einbau von Acceptoren mit höherer Elektronenaffinität und/oder von Donoren mit niedrigerem Ionisationspotential ⁵⁾. Als Acceptor mit besonders hoher Elektronenaffinität kam 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) in Frage, das auch wegen der erwiesenen elektrischen Leitfähigkeit seiner CT-Komplexe interessierte. Wir berichten hier über Versuche zur Synthese der Verbindungen 1 und 2, die TCNQ als Acceptor in einem [2.2]Paracyclophan-System enthalten ⁶⁾.



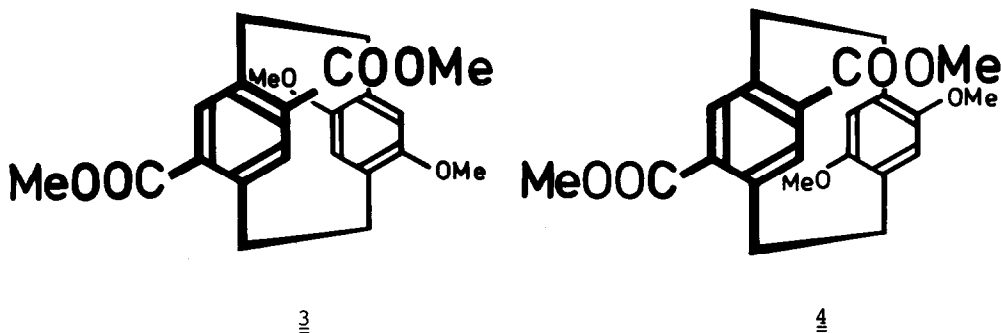
1



2

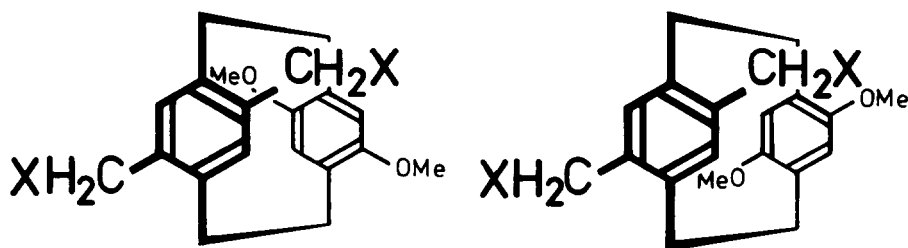
Eine Schlüsselrolle für die Darstellung von 1 und 2 haben die beiden diastereomeren 4,7-Dimethoxycarbonyl-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane 3 und 1955

4. Zu ihrer Synthese wurden 2,5-Bis(brommethyl)-terephthalsäure-dimethylester und 2,5-Bis(mercaptomethyl)-1,4-dimethoxybenzol zu 5,8-Dimethoxycarbonyl-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan cyclisiert (Kaliumcarbonat, Methanol/Tetrahydrofuran 4:1; 54 % Ausb.; Verhältnis pseudo-ortho/pseudo-geminal 3:2, nach $^1\text{H-NMR}$). Photolytische Desulfurierung in Trimethylphosphit (450 W Quecksilber-Hochdrucklampe, 12 h, unter Stickstoff) lieferte ein Gemisch von 3 und 4, die durch Chromatographie (Kieselgel, Benzol) getrennt werden konnten. Für 3 ⁷⁾ (Schmp. 169 - 170 °C; 46.5 % Ausb.) und 4 ⁷⁾ (Schmp. 207 - 208 °C; 18.5 % Ausb.), deren IR- und Massenspektren nahezu identisch sind, folgt die Zuordnung aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [3: δ = 2.40 - 4.05 (m, 8 H), 3.93 (s, 6 H), 3.71 (s, 6 H), 5.81 (s, 2 H), 7.48 (s, 2 H); 4: 2.45 - 4.40 (m, 8 H), 3.94 (s, 6 H), 3.60 (s, 6 H), 5.84 (s, 2 H), 7.31 (s, 2 H), in CDCl_3]. 3 und 4 zeigen im Elektronenspektrum (Chloroform) CT-Absorptionen als langwellige Schultern bei 385 nm (ϵ 125) bzw. 400 nm (ϵ 300); aus ODMR-Messungen des Nullfeld-Aufspaltungsparameters $|D|$ (in 2-Methyltetrahydrofuran, 1.3 K) geht hervor, daß der CT-Charakter des angeregten Tripletzustands zwar bei beiden Verbindungen beträchtlich ist, daß jedoch in Übereinstimmung mit ähnlichen Diastereomeren-Paaren für das pseudogeminale 4 eine wesentlich größere Ladungsübertragung abzuleiten ist ⁸⁾.



Reduktion von 3 und 4 mit Lithiumaluminiumhydrid (Tetrahydrofuran, 20 °C) ergab die entsprechenden 4,7-Bis(hydroxymethyl)-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane 5 ⁷⁾ (Schmp. 119 - 120 °C) und 6 ⁷⁾ (Schmp. 198 - 199 °C) in 90-proz. Ausbeute. 5 war zunächst aus dem zu diesem Zweck über 5,8-Dibrom-14,17-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan durch Photolyse in Dimethylphosphit erhaltenen pseudo-ortho-4,7-Dibrom-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan ⁷⁾ (Schmp. 115 - 116 °C, 70 % Ausb.) dargestellt worden, das durch Halogen-Metall-Austausch (n-Butyllithium, Tetrahydrofuran, -20 °C) und anschließende Umsetzung mit Paraformaldehyd 5 jedoch nur in unbefriedigender Ausbeute und Reinheit ergab. Aus 5 und 6 ließen sich durch Oxidation (aktiv. Mangandioxid, Aceton, 12 - 15 h, 20 °C, 90 - 95 % Ausb.) als weiteres Paar diastereomerer Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophane die beiden 4,7-Diformyl-12,15-dimethoxy-[2.2]paracyclophane erhalten [pseudo-ortho ⁷⁾]: orangefarbene Kristalle, Schmp.

195 - 196 °C, $\lambda_{CT} = 445 \text{ nm}$ (ϵ 100); pseudogeminal ⁷⁾: orangerote Kristalle, Schmp. 211 - 215 °C, $\lambda_{CT} = 440 \text{ nm}$ (ϵ 315), in Chloroform].



5: X = OH

7: X = Br

9: X = CN

6: X = OH

8: X = Br

10: X = CN

5 lieferte mit Phosphortribromid (Toluol, 20 °C, 78 % Ausb.) die Bis-(brommethyl)-Verbindung 7 ⁷⁾ in farblosen Kristallen vom Schmp. 179 - 180 °C; analog wurde aus 6 das pseudogeminale Isomere 8 ⁷⁾ (farblose Kristalle, Schmp. 184 - 185 °C; 77 % Ausb.) erhalten. Durch Umsetzung mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid bei 45 - 50 °C entstanden aus 7 die Bis(cyanomethyl)-Verbindung 9 ⁷⁾ (farblose Würfel, Schmp. 244 °C; 80 % Ausb.) sowie aus 8 das isomere 10 ⁷⁾ (farblose Kristalle, Schmp. 259 - 260 °C; 74 % Ausb.).

In Übertragung der TCNQ-Synthese von Wheland und Martin ⁹⁾ auf die Synthese von 1 wurde 9 in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Natriummethanolat mit Dimethylcarbonat kondensiert, wobei Methanol nach Zusatz von Toluol azeotrop abdestilliert wurde. Das gebildete Dianion des doppelten Kondensationsproduktes setzte man bei 0 °C mit Chlorcyan zur Bis(methoxycarbonyl-dicyanomethyl)-Verbindung um, die ohne Isolierung der Zwischenstufen alkalisch hydrolysiert, decarboxyliert und mit N-Chlorsuccinimid (Acetonitril, 2 h, 20 °C) zu 1 oxidiert wurde (Gesamtausbeute um 1 %, stark schwankend). 1 ⁷⁾ bildet blauschwarze Mikrokristalle, Zers. > 260 °C; MS: M⁺ ber. 394.1430, gef. 394.1440; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.5 - 4.0$ (m, 8 H), 3.75 (s, 6 H), 6.10 (s, 2 H), 6.65 (s, 2 H). Das Elektronenspektrum (Chloroform) von 1 zeigt eine konzentrationsunabhängige und daher intramolekulare CT-Absorption mit $\lambda_{max} = 750 \text{ nm}$ (ϵ 200), die sich als breite Bande von 550 nm bis oberhalb 1000 nm erstreckt (eine äquimolare Mischung von 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol und 2,5-Dimethyl-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan läßt bei gleicher Konzentration keine CT-Absorption oberhalb 500 nm erkennen). Im Vergleich zu dem kürzlich von Misumi und Mitarbeitern ⁶⁾ synthetisierten TCNQ-[2.2]Paracyclophan, bei dem eine CT-Absorption nur als Schulter um 550 nm erkennbar ist, überrascht die ausgeprägte, bis ins nahe Infrarot verschobene CT-Bande von 1, die darauf zurückzuführen ist, daß in 1 erstmals das TCNQ im Cyclophan-System einem relativ starken

Donor gegenübersteht. Auf Grund der Absorptionsspektren, der Schärfe der ^1H -NMR-Absorptionen und des Nichtauftretens von ESR-Signalen ist jedoch die Bildung von Zwitterionen mit TCNQ-Radikalanionen offenbar nicht anzunehmen.

Die Synthese des pseudogeminalen Diastereomeren 2, für das nach den bisherigen Befunden ¹⁾ eine noch stärkere CT-Wechselwirkung als bei 1 zu erwarten ist, erfordert wegen der schlechteren Zugänglichkeit der Ausgangsverbindung 4 und der stärkeren sterischen Behinderung in mehreren Reaktionsschritten synthetische Verbesserungen, mit denen wir noch beschäftigt sind.

-
- 1) H.A.Staab und C.P.Herz, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 799 (1977); dort weitere Literaturhinweise.
 - 2) V.Taglieber, L.Schanne und H.A.Staab, unveröffentlicht.
 - 3) H.A.Staab und C.P.Herz, Angew. Chem. 89, 407 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 394 (1977).
 - 4) H.A.Staab, U.Zapf und A.Gurke, Angew. Chem. 89, 841 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 801 (1977); s. a. H.Machida, H.Tatemitsu, Y.Sakata und S.Misumi, Tetrahedron Lett. 1978 (im Druck).
 - 5) Über die Synthese von Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophanen, die N,N,N',N'-Tetramethyl-para-phenylendiamin als starken Donor enthalten, berichten wir an anderer Stelle: R.Reimann und H.A.Staab, Angew. Chem. (im Druck).
 - 6) Während der Durchführung dieser Arbeit berichteten M.Yoshida, H.Tatemitsu, Y.Sakata und S.Misumi [Tetrahedron Lett. 1976, 3821] über die Darstellung eines TCNQ-[2.2]Paracyclophanen, bei dem jedoch dem TCNQ im Paracyclophan-System kein ausgeprägter Donor, sondern ein unsubstituierter Benzolring gegenübersteht.
 - 7) Korrekte Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten bestätigen die angenommenen Strukturen.
 - 8) D.Schweitzer, K.H.Hausser und H.A.Staab, unveröffentlicht; s. hierzu D.Schweitzer, K.H.Hausser, V.Taglieber und H.A.Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976).
 - 9) R.C.Wheland und E.L.Martin, J. Org. Chem. 40, 3101 (1975).