

Salz $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-}(\text{PhC})_2\text{COH}\}\text{(cod)}_2]\text{BF}_4$ (3). Auch (1) ist am Sauerstoffatom leicht protonierbar und setzt sich mit HBF_4 zu $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-}(\text{PhC})_2\text{COH}\}\text{(tBuNC)}_4]\text{BF}_4$ (4) um.

Für die mechanistische Interpretation der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsspaltung im Cyclopropenon bietet sich ein Vergleich mit der eingangs erwähnten Platinacyclobutenonbildung^[21] an. Es erscheint plausibel, daß bei beiden Prozessen zunächst ein η^2 -Komplex $[\text{Pt}\{\eta^2\text{-PhC}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\}\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}^{[2]}$; tBuNC , cod/2) gebildet wird, daß sich aber unter dem Einfluß der schwächeren σ -Donoren (tBuNC oder cod) die weitere Umlagerung dieses η^2 -Komplexes stark verlangsamt. Dies ermöglicht einer zweiten PtL_2 -Gruppe durch Angriff auf die gebogenen σ -Orbitale des C_3 -Rings die simultane Spaltung der CC-Doppelbindung zu vollenden. Das Ergebnis ist ein verbrückter Zweikernkomplex^[9].

Eingegangen am 19. Juli 1977 [Z 812]

- [1] C. W. Bird, E. M. Briggs, J. Hudec, J. Chem. Soc. C 1967, 1862; zit. Lit.
- [2] W. Wong, S. J. Singer, W. D. Pitts, S. F. Watkins, W. H. Baddley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 672; J. P. Visser, J. E. Ramakers-Blom, J. Organomet. Chem. 44, C63 (1972).
- [3] M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, im Druck.
- [4] Syntex-P2₂; monokline Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $Z=4$; $a=11.283(8)$, $b=19.821(6)$, $c=17.584(7)$ Å, $\beta=90.23(4)$ °; 4494 unabhängige Reflexe ($\text{I} \geq 2\sigma\text{I}$); $R=0.07$.
- [5] Dieser Wert wurde auch für die terminalen C-Atome des gespaltenen Cyclopropeniumfragments in $[\text{Pd}_3\{\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\}_2\text{(acac)}_2]$ gefunden: A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 178.
- [6] Die Atome Pt(1), C(1), C(3), C(4), C(5) bzw. Pt(2), C(1), C(3), C(6), C(7) bilden Ebenen mit einem Diederwinkel von 72° zueinander sowie 56° bzw. 52° zur Ebene durch C(1), C(2), C(3). Der Pt–Pt-Abstand 2.819(1) Å, obwohl länger als in anderen verbrückten Pt₂-Spezies, ist zu kurz, um eine Metall-Metall-Bindung sicher auszuschließen.
- [7] Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (δ -Werte rel. TMS, J in Hz) zeigt Signale bei 86.6 [C(1) und C(3), J(PtC) 342] und 168.5 [C(2), J(PtC) 125].
- [8] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 271.
- [9] Ein Vergleich mit den vielen analogen Acetylen-Brückenkomplexen des Typs $[\text{L}_2\text{M}(\mu\text{-RC}_2\text{R})\text{ML}_2]$ ($\text{M}=\text{Ni, Pt}$) läßt das Cyclopropenon-Fragment als ein „Homoacetylen“ erscheinen; vgl. M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 759; V. W. Day, S. S. Abdel-Meguid, S. Dabestani, M. G. Thomas, W. R. Pretzer, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 8289 (1976).

Diastereomere [3.3]Paracyclophan-Chinhydrone^[1]

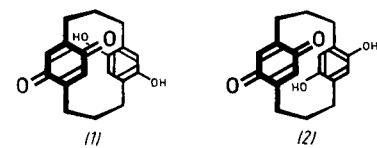
Von Heinz A. Staab und Claus P. Herz^[*]

Von den beträchtlichen Unterschieden in der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung, die beim Vergleich der diastereomeren Chinhydrone und anderer Donor-Acceptor-Systeme der [2.2]Paracyclophan-Reihe beobachtet wurden^[2], kann wegen der starken Sechsring-Deformation und der kurzen transanularen Abstände im [2.2]Paracyclophan nicht ohne Einschränkungen auf die Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung in normalen CT-Komplexen geschlossen werden. Für die intramolekulare Simulation normaler CT-Wechselwirkungen sind Donor-Acceptor-Cyclophane der [3.3]Paracyclophan-Reihe bessere Modelle, da hier die Donor- und Acceptor-Einheiten nahezu planar sind und der Abstand zwischen ihnen

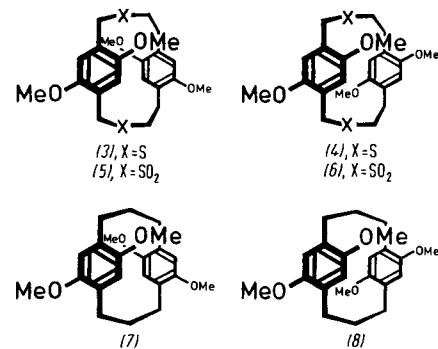
[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. C. P. Herz

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

mit ca. 3.2 Å dem Donor-Acceptor-Abstand in CT-Komplexen ähnlicher ist. Wir berichten über die Synthese der beiden Diastereomeren [3.3]Paracyclophan-Chinhydrone (1)/(2) und den Vergleich ihrer CT-Absorptionen.

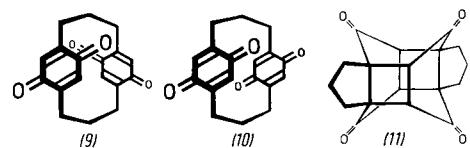


1,4-Bis(2-bromethyl)-2,5-dimethoxybenzol^[3] wurde mit dem Dinatrium-Salz des 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzols^[2] zu 6,9,16,19-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]paracyclophan cyclisiert [*tert*-Butanol/Ethanol (1:1), Verdünnungsprinzip, 65% Gesamtausb., Diastereomere (3) und (4) etwa im Verhältnis 1:1^[4]]. Oxidation des (3)/(4)-Gemisches (3-Chlorperbenzoësäure, Chloroform, 24 h, 20°C, 90% Ausb.) ergab das Gemisch der entsprechenden Disulfone (5)/(6), deren Gasphasen-Pyrolyse^[5] bei 600°C/0.01 Torr neben den unten beschriebenen Verbindungen (12) und (13) die Tetramethoxy[3.3]paracyclophane (7) und (8) lieferte (Verhältnis 2:1, Gesamtausb. 40%)^[6]. Die Diastereomerentrennung gelang durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan. (7)^[7]: Fp = 104–105°C (aus Ethanol); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=1.8\text{--}3.2$ (m, 12H, Methylen), 3.71 (s, 12H, Methoxy), 6.40 (s, 4H, aromat.); (8)^[7]: Fp = 224–225°C (aus *n*-Hexan); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=1.6\text{--}3.3$ (m, 12H, Methylen), 3.66 (s, 12H, Methoxy), 6.21 (s, 4H, aromat.). Die Zuordnung zur pseudo-*ortho*-Struktur (7) bzw. zur pseudogeminale Struktur (8) wurde aufgrund des Ausbeuteverhältnisses, der Schmelzpunktsdifferenz und des Unterschieds der für die aromatischen Protonen gefundenen δ -Werte getroffen (vgl. ^[2]).



Aus (7) wurde durch Etherspaltung mit Methylmagnesium-iodid (25 min, 170°C, unter Argon) und nachfolgende Oxidation des Tetrahydroxy[3.3]paracyclophans mit Blei(IV)-acetat (Eisessig, 10 min, 55°C) in 72proz. Ausbeute das pseudo-*ortho*-[3.3](2,5)-*p*-Benzochinonophan (9)^[7] in hellgelben Kristallen erhalten, Fp = 264–266°C (Zers.); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=1.9\text{--}3.1$ (m, 12H, Methylen), 6.29 (s, 4H, Ring). Analog entstand aus (8) in 65proz. Ausbeute das pseudogeminale [3.3](2,5)-*p*-Benzochinonophan (10)^[7]: gelbe Kristalle. Zers. > 300°C: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=1.5\text{--}3.3$ (m, 12H, Methylen), 6.47 (d, $J=1.5$ Hz; 4H, Ring). Die Diastereomer-Zuordnung von (9) und (10), die auf der von (7) und (8) basiert, wird durch das photochemische Verhalten dieser Verbindungen bestätigt: (10) setzt sich bei Festkörperbestrahlung (300W-Tageslichtlampe) innerhalb weniger Minuten nahezu vollständig zu einem Isomer (M⁺ ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 296.1049, gef. 296.1058) um, das nach Umkristallisation aus Dioxan farblose Kristalle (Zers. > 250°C, 83% Ausb.) bildet; ihm kommt nach

¹H-NMR- [in CDCl_3 : $\delta = 1.6\text{--}2.2$ (m, 12H, Methylen), 3.32 (s, 4H, Methin), keine Absorptionen olefinischer oder aromatischer Protonen], IR- und UV-Spektren die Käfig-Struktur (11) zu, die aus (10) durch doppelte intramolekulare Cycloaddition der paarweise coplanar angeordneten Chinon-Doppelbindungen entsteht. Entsprechend den Ergebnissen bei den [2.2](2,5)-*p*-Benzochinonophanen^[8] geht hingegen die pseudo-*ortho*-Verbindung (9) wegen der ungünstigen Anordnung der Doppelbindungen keine intramolekularen Cycloadditionen ein.



Katalytische Hydrierung von (9) (Pd/C, Dioxan, 20°C) lieferte in 74proz. Ausbeute das Chinhydron (1)^[7]: braune Mikrokristalle, Fp (Zers.) = 272–274°C (aus Benzol/Aceton); MS: M^+ ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 298.1205, gef. 298.1212; ¹H-NMR ([D_6]-DMSO): $\delta = 1.6\text{--}3.0$ (m, 12H, Methylen), 6.10 (s, 2H, Ring), 6.26 (s, 2H, Ring), 8.52 (s, 2H, Hydroxy); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1638, $\nu(\text{OH})$ 3400 cm^{-1} . Unter gleichen Bedingungen ergab (10) in 67proz. Ausbeute das pseudogeminale Chinhydron (2)^[7]: schwarze, goldglänzende Mikrokristalle, Zers. > 300°C (aus Dioxan); MS: M^+ ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 298.1205, gef. 298.1212; ¹H-NMR ([D_6]-DMSO): $\delta = 1.4\text{--}3.0$ (m, 12H, Methylen), 5.96 (s, 2H, Ring), 6.17 (s, 2H, Ring), 8.54 (s, 2H, Hydroxy); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1620, $\nu(\text{OH})$ 3230 cm^{-1} .

Die Elektronenspektren von (1) und (2) (Abb. 1) ähneln im Absorptionsverlauf denen der jeweils entsprechenden Chinhydrone der [2.2]Paracyclophan-Reihe. Die auf die verschiedenen Donor-Acceptor-Orientierung zurückzuführenden Absorptionsunterschiede sind jedoch bei dem Diastereomerenpaar (1)/(2) noch wesentlich ausgeprägter: Während bei (2) im Bereich 350–630 nm eine sehr intensive CT-Absorption [$\lambda_{\text{max}} = 462$ nm ($\epsilon = 3210$), in Dioxan] beobachtet wird, hat (1) in diesem Bereich nur eine Absorptionsschulter um 500 nm mit $\epsilon = 105$; zusätzlich tritt aber bei (1) im Gegensatz zu (2) eine starke kürzerwellige CT-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 356$ nm ($\epsilon = 1904$) auf.

Die (1) und (2) entsprechenden Bismethylether (12) und (13) entstanden unerwartet bei der oben erwähnten Gasphasen-Pyrolyse von (5)/(6) in je etwa 5proz. Ausbeute und

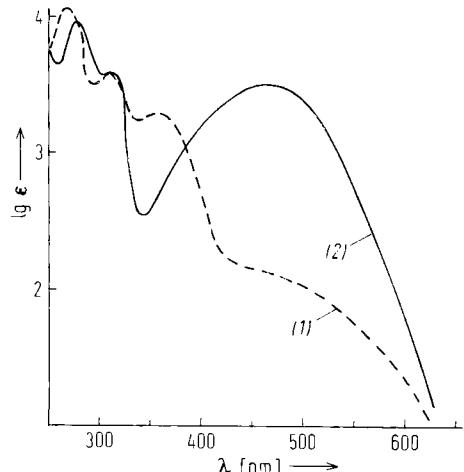
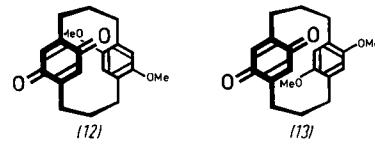


Abb. 1. Elektronenspektren der [3.3]Paracyclophan-Chinhydron (1) und (2) (in Dioxan).

konnten chromatographisch (Kieselgel/Benzol) rein isoliert werden: (12)^[7] bildet dunkelrote Nadeln, $\text{Fp} = 202\text{--}203^\circ\text{C}$ (aus Methylcyclohexan); MS: M^+ ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 326.1518, gef. 326.1522; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.8\text{--}3.3$ (m, 12H, Methylen), 3.73 (s, 6H, Methoxy), 6.16 (s, 2H, Ring), 6.29 (s, 2H, Ring). (13)^[7] kristallisiert aus Methylcyclohexan in ziegelroten Nadeln, $\text{Fp} = 218\text{--}219^\circ\text{C}$; MS: M^+ ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 326.1518, gef. 326.1522; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.65\text{--}3.3$ (m, 12H, Methylen), 3.67 (s, 6H, Methoxy), 6.00 (s, 2H, Ring), 6.35 (s, 2H, Ring). Die Elektronenspektren von (12) und (13) stimmen weitgehend mit denen des entsprechenden Chinhydrons (1) bzw. (2) überein: (13) hat im Bereich 350 bis 650 nm eine CT-Bande [$\lambda_{\text{max}} = 475$ nm ($\epsilon = 3000$), in Chloroform] mit etwa 30fach größerer Intensität als (12), das jedoch im Gegensatz zu (13) eine zusätzliche kürzerwellige CT-Bande aufweist [$\lambda_{\text{max}} = 367$ ($\epsilon = 1740$), Schulter 500 nm ($\epsilon = 100$), in Chloroform]. Für (13) wurde durch Feststellung der Konzentrationsunabhängigkeit (10^{-3} bis 10^{-5} M) gezeigt, daß zwischenmolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zur CT-Absorption nicht nachweisbar beitragen.



Der Vergleich der Elektronenspektren innerhalb der Diastereomerenpaare (1)/(2) und (12)/(13) beweist für die Chinhydrone der [3.3]Paracyclophan-Reihe eine noch deutlichere Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption, als in der [2.2]Paracyclophan-Reihe gefunden wurde^[21]. Aus den eingangs erwähnten Gründen halten wir diese neuen Ergebnisse für geeignet, die Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung in Donor-Acceptor-Komplexen des Chinhydron-Typs allgemeingültig zu beschreiben.

Ein eingegangen am 26. September 1977 [Z 843a]

- [1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: C. P. Herz, H. A. Staab, Angew. Chem. 89, 407 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 394 (1977).
- [2] W. Rebafka, H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974); Chem. Ber. 110, 3333 (1977); H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, ibid. 110, 3351 (1977); H. A. Staab, H. Haffner, ibid. 110, 3358 (1977); H. A. Staab, V. Taglieber, ibid. 110, 3366 (1977); D. Schweitzer, K. H. Haussler, V. Taglieber, H. A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976); vgl. auch die MO-Berechnungen von H. Vogler, G. Ege, H. A. Staab, Tetrahedron 31, 2441 (1975); Mol. Phys. 33, 923 (1977).
- [3] Aus 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldiessigsäurediethylester wurde mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran 1,4-Bis(2-hydroxyethyl)-2,5-dimethoxybenzol ($\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$, 87 % Ausb.) erhalten, das mit PBr_3 /Benzol 1,4-Bis(2-bromethyl)-2,5-dimethoxybenzol ($\text{Fp} = 122\text{--}123^\circ\text{C}$, 80 % Ausb.) ergab (V. Taglieber, Dissertation, Universität Heidelberg 1976).
- [4] Aus dem (3)/(4)-Gemisch lassen sich chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) die beiden Diastereomere rein isolieren ($\text{Fp} = 185^\circ\text{C}$ bzw. 216°C); die Zuordnung zu (3) bzw. (4) konnte jedoch bisher nicht eindeutig getroffen werden (V. Taglieber, Dissertation, Universität Heidelberg 1976).
- [5] M. Haenel, H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1970, 3585; Chem. Ber. 106, 2190, 2203 (1973); M. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber, H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1977, 1733.
- [6] Auf analogem Wege wurden ausgehend von 7,10,18,21-Tetramethoxy-2,15-dithia[5.5]paracyclophan die beiden diastereomeren 6,9,16,19-Tetramethoxy[4.4]paracyclophane ($\text{Fp} = 179\text{--}180^\circ\text{C}$ und $217\text{--}218^\circ\text{C}$) erhalten, die Zwischenstufen der Synthese von [4.4]Paracyclophan-Chinhydronen sind (D. Johnston, B. Starker, C. P. Herz, H. A. Staab, unveröffentlicht).
- [7] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [8] H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebafka, H. A. Staab, Angew. Chem. 86, 705 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 674 (1974).