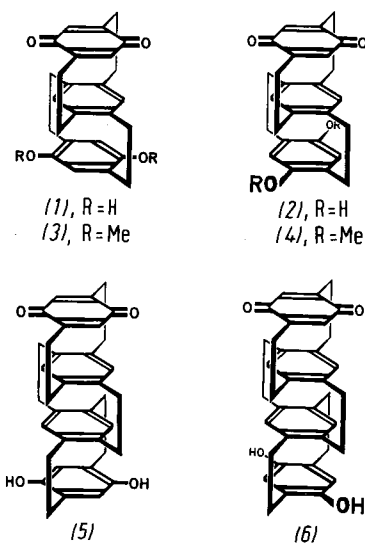


Indirekt übertragene Charge-Transfer-Wechselwirkungen:

Mehrschichtige [2.2]Paracyclophan-Chinhydron^[1]

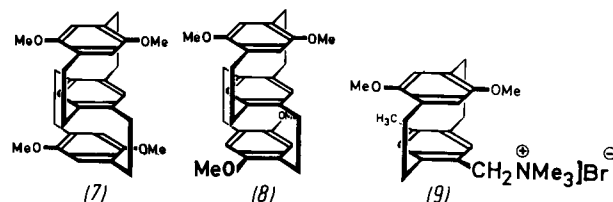
Von Heinz A. Staab, Udo Zapf und Anneliese Gurke^[*]

Durch intramolekulare Fixierung von Donor-Acceptor-Systemen im starren Gerüst von Cyclophanen waren Informationen über Orientierungs- und Abstandsabhängigkeiten von Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen zu erhalten, die durch Untersuchung normaler zwischenmolekularer CT-Komplexe unzugänglich sind^[1,2]. Anhand des gleichen Konzeptes sollte die Frage beantwortet werden, ob eine indirekte Übertragung von CT-Wechselwirkungen feststellbar ist, wenn Donor und Acceptor sich nicht in unmittelbarem räumlichen Kontakt befinden, sondern durch eingeschobene aromatische π -Elektronensysteme voneinander getrennt sind. Hierzu waren Donor-Acceptor-Cyclophane zu synthetisieren, die die Donor- und Acceptor-Einheiten an den Enden eines mehrschichtigen [2.2]Paracyclophan-Systems enthalten. Interessante Vertreter dieses bisher unbekannten Verbindungstyps wären Chinhydron dreifach- und vierfach geschichteter [2.2]Paracyclophane wie z. B. (1) oder (5). Wie von den Chinhydronen der einfachen [2.2]- und [3.3]Paracyclophane^[1,2a] gibt es auch von diesen mehrschichtigen Paracyclophan-Chinhydronen Stereoisomerenpaare – z. B. (1)/(2) – mit unterschiedlicher Donor-Acceptor-Orientierung, so daß nicht nur das Ausmaß der indirekten Übertragung von CT-Wechselwirkungen, sondern auch deren Orientierungsabhängigkeit aus den Elektronenspektren abzuleiten sein sollte.

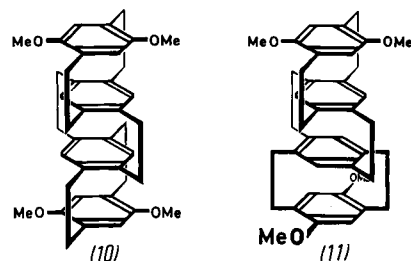


Wie bei den früheren Synthesen von Cyclophan-Chinhydronen^[1,2a,3] kam zur Darstellung von (1) und (2) den entsprechenden Tetramethoxy-Verbindungen (7) und (8) eine Schlüsselrolle zu. Für die (7)/(8)-Synthese hatte die zum Aufbau mehrschichtiger [2.2]Paracyclophane bewährte^[4] 1,6-Hofmann-Eliminierung von (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)-trimethylammoniumbromid^[2b] und pseudo-ortho-4,7-Dimethoxy-12-methyl-15-trimethylammoniummethyl[2.2]paracyclophan-bromid (9) auszugehen. Reaktion von pseudo-ortho-4,7-Dimethoxy-12,15-dimethyl[2.2]paracyclophan^[5] mit *N*-Bromsuccinimid (90 % der äquivalenten Menge, Tetrachlormethan, 75 % Ausb.) ergab pseudo-ortho-4-Brommethyl-7-methyl-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophan, das mit Trimethylamin in Ether (9)^[6] (Zers. > 230°C, 60 % Ausb.) lieferte. Äqui-

molare Mengen von (9) und (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)-trimethylammoniumbromid wurden in die Hydroxide umgewandelt (Silberoxid, Wasser), die 12 h in siedendem Xylol (Wasserabscheider, Phenothiazin-Zusatz) erhitzt wurden. Das von unlöslichen Polymeren abgetrennte Reaktionsprodukt ergab durch Chromatographie (Kieselgel, Benzol) ein Gemisch der beiden diastereomeren Tetramethoxy[2.2]paracyclophane^[2a,b] und der vierschichtigen Tetramethoxy[2.2]paracyclophane (10) und (11) (insgesamt 14,5 % Ausb.) sowie anschließend in 15,5 % Ausbeute (7)/(8), die durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton oder chromatographisch (Kieselgel, Benzol/*n*-Hexan, 3:2) getrennt wurden: (7)^[6] bildet farblose Nadeln, Fp = 204–205°C (aus Methanol), (8)^[6] farblose Nadeln, Fp = 226–228°C (aus Aceton). Die Zuordnung zu (7) und (8) ist aufgrund der ¹H-NMR-Spektren möglich: Während beim pseudo-ortho/pseudo-ortho-verknüpften (7) alle vier Methoxygruppen und alle vier Protonen der äußeren Ringe äquivalent sind, gilt dies für (8) nicht, da hier die pseudo-ortho/pseudogeminale Verknüpfung für die Methoxygruppen und die Protonen der beiden äußeren Ringe eine unterschiedliche Stellung zu den Methylen-Brücken zwischen dem nächsten und übernächsten Ring bedingt. Tatsächlich findet man bei (8) für die Methoxygruppen und die Protonen der äußeren Ringe eine Verdoppelung der ¹H-NMR-Signale (in C₆D₆^[7], 80 MHz): (7): δ = 2.15–3.6 (m, 16H, Methylen), 3.32 (s, 12H, Methoxy), 5.51 (s, 4H, äußerer Ring), 6.13 (s, 2H, innerer Ring); (8): 2.1–3.65 (m, 16H, Methylen), 3.30 und 3.33 (jeweils s, 6H, Methoxy), 5.45 und 5.50 (jeweils s, 2H, äußere Ringe), 5.61 (s, 2H, innerer Ring).



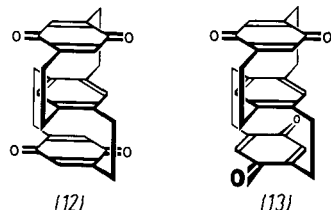
Die vierschichtigen Tetramethoxy[2.2]paracyclophane (10)/(11) wurden auch erhalten, als (9) allein der 1,6-Hofmann-Eliminierung unterworfen wurde (14 % Ausb.). Die Diastereomerentrennung, die zur Synthese der Chinhydronen (5) und (6) wichtig wäre, konnte bisher wegen der außerordentlich ähnlichen Eigenschaften von (10) und (11) chromatographisch nicht erreicht werden; eine partielle Trennung war durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton/Tetrachlormethan (3:1) möglich.



Etherspaltung von (7) mit Methylmagnesiumiodid (1 h, 160–190°C, unter Stickstoff) und anschließende Oxidation mit Silberoxid in Aceton führten nach Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform in 60 % Ausbeute zum Benzochinonophan (12)^[6]: orange Nadeln, Zers. > 250°C; MS: M^+ ber. für C₂₆H₂₂O₄ 398.1518, gef. 398.1517; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–3.3 (m, 16H, Methylen), 5.70 (s, 4H, chinoid), 6.26 (s, 2H, innerer Ring). Entsprechend wurde aus (8) das diastereomere Benzochinonophan (13)^[6] erhalten: orange Nadeln, Zers. > 260°C; Ausb. 40 %; MS: M^+ ber. für C₂₆H₂₂O₄ 398.1518, gef. 398.1517; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05–3.15 (m, 16H, Me-

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. U. Zapf, A. Gurke
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

thylen). 5.69 und 5.74 (jeweils s, 2H, chinoid), 6.18 (s, 2H, innerer Ring). Im Gegensatz zur Darstellung der einfachen [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Chinhydrone durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Benzochinonophane^{1, 2)} entstanden bei der katalytischen Hydrierung von (12) und (13) – möglicherweise wegen der geringeren Stabilisierung der Chinhydrone-Zwischenstufe – stets Gemische von Tetrahydroxy-Verbindung, unumgesetztem Benzochinonophan und Chinhydrone, aus denen letzteres bisher nicht befriedigend abgetrennt werden konnte.



Die Dimethylether (3) und (4) der Chinhydrone (1) und (2) konnten jedoch bei der – offenbar unvollständigen – Demethylierung von (7) und (8) nach Silberoxid-Oxidation als Nebenprodukte (ca. 2% Aush.) der Darstellung von (12) bzw. (13) durch Chromatographie (Kieselgel, Chloroform) rein erhalten werden: (3) bildet rote Nadeln, Fp = 224–226°C (aus Methanol); MS: M^+ ber. für $C_{28}H_{28}O_4$ 428.1987, gef. 428.1960; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.0–3.5 (m, 16H, Methylen), 3.61 (s, 6H, Methoxy), 5.60 (s, 2H, äußerer Ring), 5.66 (s, 2H, äußerer Ring), 6.16 (s, 2H, innerer Ring); (4) bildet dunkelrote Kristalle (aus Ethanol, Zers. >260°C); MS: M^+ ber. für $C_{28}H_{28}O_4$ 428.1987, gef. 428.1981; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.8–3.5 (m, 16H, Methylen), 3.58 (s, 6H, Methoxy), 5.56 (s, 2H, äußerer Ring), 5.65 (s, 2H, äußerer Ring), 5.85 (s, 2H, innerer Ring).

(3) und (4) zeigen im Bereich von 350 bis 550 nm eine breite CT-Absorptionsbande [(3): λ_{max} = 437 nm (ϵ = 2270), (4): λ_{max} = 415 nm (ϵ = 2010); in Chloroform]. Da diese Bande konzentrationsunabhängig ist, muß ihr ein intramolekularer CT-Übergang zugrundeliegen, der in „vertikaler Konjugation“ durch das zwischen Donor und Acceptor eingeschobene π -Elektronensystem übertragen wird⁸⁾. Wie der Vergleich von (3) und (4) zeigt, geht dabei allerdings die bei den einfachen Donor-Acceptor-[2.2]Paracyclophanen beobachtete^{1, 2)} Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorption weitgehend verloren.

Eingegangen am 26. September 1977 [Z 843 b]

- [1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
- [2] a) 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); b) H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, Chem. Ber. 110, 3351 (1977); c) H. A. Staab, H. Häfner, Tetrahedron Lett. 1974, 4397; Chem. Ber. 110, 3358 (1977); H. A. Staab, V. Taglieber, ibid. 110, 3366 (1977); D. Schweitzer, K. H. Hausser, V. Taglieber, H. A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976); d) vgl. die MO-Berechnungen von H. Vogler, G. Ege, H. A. Staab, Tetrahedron 31, 2441 (1977); Mol. Phys. 33, 923 (1977).
- [3] H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 406, 407 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 392, 394 (1977).
- [4] D. T. Longone, H. S. Chow, J. Am. Chem. Soc. 86, 3898 (1964); 92, 994 (1970); T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 3519 (1973).
- [5] C. P. Herz, unveröffentlicht.
- [6] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [7] Diese Aufspaltung wird in $CDCl_3$ sowie CCl_4 (80 MHz) nicht beobachtet.
- [8] Vgl. hierzu H. Tatemitsu, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1975, 3059.

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Thioether (Sulfide) haben als Reagentien für organische Synthesen in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen, denn sie sind unter sauren und alkalischen Bedingungen beständig, können schwefel-stabilisierte Carbanionen bilden und lassen sich durch reduktive oder oxidative Spaltung der C—S-Bindung in anders substituierte Verbindungen umwandeln. Einen zusammenfassenden Überblick über die Methoden zur Synthese von Thioethern, über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen und über ihre Reaktionen hat W. Tagaki geschrieben. [Sulfides in S. Oae: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 231–302; 210 Zitate]

[Rd 966]

Eine Kontrolle auf der Ebene der Substratversorgung bei der Synthese von Phenylpropankörpern in Pflanzen schlägt U. Margna vor. Damit wird eine Alternative zur Regulation auf der Ebene der Enzymaktivität aufgezeigt. Die Aktivität des Schlüsselenzyms, der Phenylalanin-Ammoniak-Lyase, weist oft keine Beziehung zur Akkumulation von Phenylpropankörpern auf; meist übersteigt die tatsächliche Enzymaktivität diejenige bei weitem, die für die gemessene Synthesegeschwindigkeit erforderlich wäre. Eine Zugabe von externem Phenylalanin läßt auch die Synthese von Phenylpropankörpern ansteigen. Proteinstoffwechsel und Synthese von Flavonoiden und Zimtsäurederivaten dagegen stehen in Pflanzen in einem ausgewogenen Verhältnis. [Control at the Level of Substrate Supply – An Alternative in the Regulation of Phenylpropanoid Accumulation in Plant Cells. Phytochemistry 16, 419–426 (1977); 120 Zitate]

[Rd 982]

Die Koordination von Fettabbau und Citronensäurezyklus erörtern P. W. Hochachka, J. R. Neely und W. R. Driedzic. Die wesentlichen Berührungspunkte beider Stoffwechselwege sind der gemeinsame Bedarf an Coenzym A, NAD^+ und an Oxidationskapazität für $FADH_2$. Auf diese Weise kann die Zelle eine genaue Koordination zwischen Fettsäureaktivierung im Cytosol, β -Oxidation von Fettsäuren in den Mitochondrien