

Absorptionen (3007 und 3020 cm^{-1}) auf und ist in Übereinstimmung mit der hohen Molekülsymmetrie sehr linienarm.

Das Elektronenspektrum von (1) ($8 \cdot 10^{-7}\text{ M}$ Lösung in 1,2,4-Trichlorbenzol, 10 cm Schichtdicke) zeigt folgende Absorptionen: $\lambda_{\text{max}} = 388\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.22$), 347 (Sch, 4.74) und 326 (4.93). Lösungen von (1) fluoreszieren intensiv grün; in 1,2,4-Trichlorbenzol wird eine Fluoreszenzemission von etwa 400 bis 550 nm mit Maxima bei 420 und 435 nm beobachtet (Anregung bei 365 nm). Unter gleichen Bedingungen findet man eine Phosphoreszenzemission um 590 nm , die bei -196°C mit einer Halbwertszeit von 0.6 s abklingt^[11].

Die Schwerlöslichkeit von (1) machte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums außerordentlich schwierig. In den ersten verwertbaren Spektren (80 MHz) konnten für eine gesättigte Lösung von (1) bei 215°C in $[\text{D}_3]-1,3,5\text{-Trichlorbenzol}$ bei rund 50000 Scans drei Signale bei $\delta = 7.94$, 8.37 und 10.45 im Intensitätsverhältnis $2:1:1$ reproduzierbar beobachtet werden^[12]. Ein besonders hochfeldverschobenes Signal, wie es für die inneren Protonen bei gleichsinniger Induktion diamagnetischer Ringströme in einem doppelten Annulen-System zu erwarten gewesen wäre, bleibt also aus. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse und des Vergleichs mit den ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (5)–(9) ordnen wir vielmehr das Signal bei $\delta = 7.94$ den zwölf äquivalenten Protonen H-1, 2, 4, 5, 7, 8..., das bei $\delta = 8.37$ der zweiten Gruppe äquivalenter Außenprotonen H-3, 6, 9, 12, 15, 18 und das Signal bei $\delta = 10.45$ den sechs inneren Protonen H-19, 20, 21, 22, 23, 24 zu [Bezifferung wie bei (9)]. Die besondere Tieffeldverschiebung gerade der inneren Protonen von (1) halten wir für ein wichtiges experimentelles Argument gegen die Dominanz eines annularen Ringstroms im makrocyclischen π -Elektronensystem und zugunsten einer starken Kopplung zwischen den inneren und äußeren Perimetern im Sinne der benzoiden Formulierung (1b). Dieses Ergebnis widerspricht Berechnungen der diamagnetischen Anisotropie für (1) nach der semi-klassischen Methode von Pauling^[13a], stimmt jedoch qualitativ mit neueren MO-Berechnungen für (1) überein^[13].

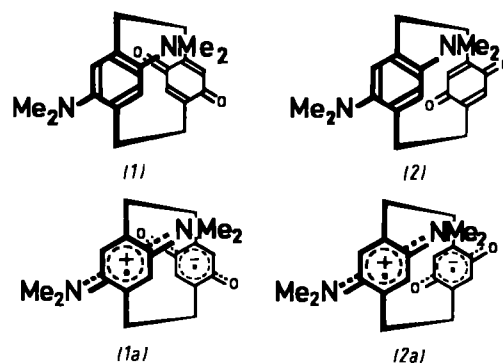
Eingegangen am 2. März 1978 [Z 954a]

Versuche zur Darstellung zwitterionischer Donor-Acceptor-Cyclophane: Die diastereomeren 12,15-Bis(di-methylamino) - [2](2,5) - *p* - benzochinono[2]paracyclophane^[11]

Von Renate Reimann und Heinz A. Staab^[*]

Aus Untersuchungen der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen bei Donor-Acceptor-Cyclophanen^[2] ergab sich die Frage nach der Existenz von „Paracyclophan-Zwitterionen“, bei denen als Folge eines besonders niedrigen Ionisationspotentials des Donors oder einer hohen Elektronenaffinität des Acceptors bereits im Grundzustand ein Elektronenübergang vom Donor zum Acceptor stattgefunden hat. Solche Paracyclophane, bei denen Radikalkation und Radikalanion in enger räumlicher Nachbarschaft und bestimmter Orientierung fixiert sein würden, interessierten uns wegen der Wechselwirkung der Radikalelektronen, die bei starker Kopplung zu einem Singulett- oder einem Triplett-Grundzustand des Moleküls führen könnte, während bei schwacher transannularer Wechselwirkung die einzelnen Radikationen-Einheiten eines solchen Moleküls in Dublett-Spinzuständen vorliegen sollten. Ferner stellten wir uns die Frage, ob sich durch die zwitterionische Struktur von Donor-Acceptor-Cyclophanen die Kristallstruktur so beeinflussen ließe, daß Cyclophan-Stapel mit senkrechter oder doch nahezu senkrechter Stapelachse resultieren, in denen die Radikalkation-Seite des einen Cyclophans der Radikalanion-Seite des Nachbarmoleküls zugewandt ist. Für solche Gitterstrukturen sind besondere anisotrope Kristalleigenschaften (z. B. Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit) zu erwarten.

Als einen Versuch mit dieser Zielrichtung haben wir die Donor-Acceptor-Cyclophane (1) und (2) synthetisiert, in denen *p*-Benzochinon als Acceptor mit dem besonders starken Donor *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin (TMPD) in pseudo-*ortho*- bzw. pseudogeminaler Orientierung verbunden ist. Die (1) und (2) entsprechenden Zwitterionen (1a) und (2a) würden als Komponenten das Semichinon-Radikalanion und das „Wursters Blau“-Radikalkation enthalten, die als relativ stabile Radikationen bekannt sind. Bei zwischenmolekularen CT-Komplexen des TMPD erfordert zwar die Bildung von Radikationen offenbar Acceptoren mit der höheren Elektronenaffinität z. B. des Chloranils^[3], doch waren daraus wegen



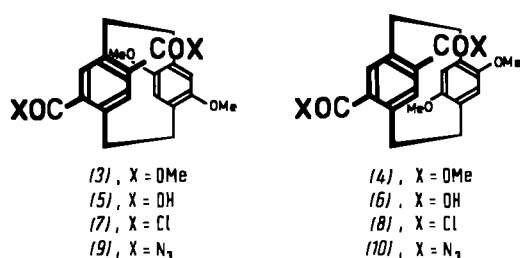
der besonderen Wechselwirkungsverhältnisse in [2.2]Paracyclophanen keine sicheren Schlüsse auf die Existenzmöglichkeit der Zwitterionen (1a) und (2a) zu ziehen.

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

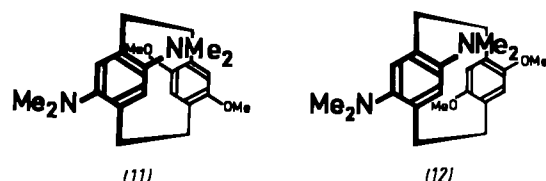
- [1] Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 27. Mitteilung. – 26. Mitteilung: U. E. Meissner, A. Gensler, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3.
- [2] H. A. Staab, Plenarvortrag bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Kekulé-Feier) in Bonn am 14. 9. 1965.
- [3] Die Benennung von (1) als polycyclisches System nach den IUPAC-Nomenklaturregeln führt zu einem außerordentlich komplizierten Namen, der keinen unmittelbaren Eindruck von Struktur und Symmetrie des Moleküls gibt (vgl. dazu auch [4]).
- [4] F. Vögtle, H. A. Staab, *Chem. Ber.* 101, 2709 (1968).
- [5] K. Burri, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 50, 1978, 2542 (1967); W. Jenny, R. Paioni, *Chimia* 22, 248 (1968); 23, 41 (1969); *Helv. Chim. Acta* 53, 141 (1970); P. Baumgartner, R. Paioni, W. Jenny, *ibid.* 54, 266 (1971).
- [6] H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* 106, 2190 (1973); vgl. auch J. v. Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70, 979 (1937).
- [7] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [8] Zur „Phan-Nomenklatur“ vgl. F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* 26, 5847 (1970).
- [9] Vgl. hierzu die Befunde an dem sterisch ähnlichen [2.2](2.7)Naphthalinophan: J. R. Davy, J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.* 29, 163 (1976).
- [10] Wir danken Dr. W. Otting, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, für die Aufnahme der Massenspektren, die bei den hier beschriebenen Verbindungen oft besonders hohe Anforderungen stellte.
- [11] D. Schweitzer, unveröffentlicht.
- [12] Prof. J. Dabrowski und Herrn D. Griebel aus unserer Abteilung danken wir für die große Mühe, die bei den ^1H -NMR-Messungen an (1) zur Überwindung ungewöhnlicher technischer Schwierigkeiten notwendig war.
- [13] a) R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc. London A* 64, 261, 921 (1951); vgl. auch L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 4, 673 (1936); b) G. Ege, H. Fischer, *Tetrahedron* 23, 149 (1967); G. Ege, H. Vogler, *Theor. Chim. Acta* 26, 55 (1972).

Für die Synthesen von (1) und (2) mußte nach dem Fehlschlag direkterer Alternativen der vielstufige Weg über die diastereomeren 4,7-Dimethoxy-12,15-dimethoxycarbonyl-[2.2]paracyclophane (3) und (4) gewählt werden, die als Donor-Acceptor-Cyclophane schon in anderem Zusammenhang dargestellt worden waren^[1].

Die Dicarbonsäure (5)^[4] (Zers. >320°C), aus (3) durch Hydrolyse erhalten (Kaliumhydroxid, siedendes Methanol, 24 h; 97 % Ausb.), lieferte mit Sulfinylchlorid (Chloroform/Dimethylformamid; 85 % Ausb.) das Dicarbonsäuredichlorid (7)^[4] (Fp=152°C), aus dem mit Natriumazid in Aceton/Wasser das Diazid (9)^[4] entstand (Zers. >90°C; 85 % Ausb.). Curtius-Abbau (siedendes Toluol, 2 h) führte zum Diamino-Derivat, das wegen seiner außerordentlichen Unbeständigkeit ohne Reinigung und Charakterisierung unmittelbar mit Methyljodid/Kaliumcarbonat (Methanol, 20°C, unter Argon) zu pseudo-*ortho*-4,7-Dimethoxy-12,15-bis(dimethylamino)[2.2]-paracyclophan (11)^[4] methyliert wurde (farblose Kristalle, Fp=98°C; Gesamtausb. 31 %).



Analog erhielten wir in der pseudogeminalen Reihe aus (4) die Dicarbonsäure (6)^[4] (Zers. >320°C; 94.5 % Ausb.), das Dicarbonsäuredichlorid (8)^[4] (Fp=214°C; 88 % Ausb.) und das Diazid (10)^[4] (Zers. >114°C; 81 % Ausb.). Curtius-Abbau von (10) und unmittelbar anschließende Methylierung ergaben das pseudogeminale Bis(dimethylamino)-Derivat (12)^[4] (hellgelbe Kristalle, Fp=181°C; Gesamtausb. 11 %). – Für alle Diastereomeren-Paare der beiden Reihen bestätigt der Vergleich der ¹H-NMR-Daten die Zuordnungen pseudo-*ortho* oder pseudogeminal; charakteristisch ist besonders der transanuläre Substituenteneffekt, der in der pseudo-*ortho*-Reihe durch die Methoxygruppen bei den pseudogeminal zu ihnen angeordneten aromatischen Protonen des Nachbarrings eine Tieffeldverschiebung bewirkt^[5].



In den folgenden Reaktionsschritten war die Etherspaltung bei (11) und (12) sowie die Oxidation zum Benzochinon unter Bedingungen auszuführen, unter denen der TMPD-Teil des Moleküls nicht angegriffen wird. Nach Modellversuchen an Mischungen von TMPD und Hydrochinon-dimethylether gelang dies durch Entmethylierung mit Methylmagnesiumiodid [(11): 190°C, 50 min; (12): 195°C, 75 min] und Oxidation mit Silberoxid in Ether. Chromatographie an Kieselgel aus Toluol/Methanol (10:1) und Umkristallisation aus Petrolether (40–60) ergab (1) in 15.5 %, (2) in 18 % Ausbeute. – (1)^[4]:

schwarze Kristalle, Fp=183°C; MS: M^+ ber. für C₂₀H₂₄N₂O₂ 324.1838, gef. 324.1844; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=2.0–3.7 (m, 8H), 2.67 (s, 12H), 5.93 (s, 2H), 6.14 (s, 2H). – (2)^[4]: schwarze Kristalle, Fp=204°C; MS: M^+ ber. für C₂₀H₂₄N₂O₂ 324.1838, gef. 324.1828; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=2.0–3.7 (m, 8H), 2.68 (s, 12H), 5.80 (s, 2H), 6.13 (s, 2H).

(1) und (2) zeigen ungewöhnlich breite Absorptionsbanden, die sich von etwa 450 nm durch den gesamten sichtbaren Bereich bis ins nahe Infrarot erstrecken. Langwelliger Absorptionsbeginn und Absorptionsmaxima sind stark lösungsmittelabhängig und werden im allgemeinen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bathochrom verschoben, wobei sich allerdings keine einfache Beziehung zur Dielektrizitätskonstante oder dem Dipolmoment des Solvens ergibt. Im gesamten Bereich der langwelligeren Bande ist die Absorptionsintensität der pseudogeminalen Verbindung um etwa den Faktor 10 größer als die des pseudo-*ortho*-Diastereomers [(1): λ_{max}=545 nm (ε=147), in Cyclohexan; λ_{max}=595 nm (ε=160), in Methylenchlorid; (2): λ_{max}=531 nm (ε=1670), in Cyclohexan; λ_{max}=577 nm (ε=1930), in Methylenchlorid]. Sowohl die bathochrome Verschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel als auch die Orientierungsabhängigkeit der Absorptionsintensität, die der der [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone^[6] ähnelt, sprechen dafür, daß die langwellige Absorptionsbande einem CT-Übergang aus einem weniger polaren Grundzustand in einen stärker polaren Anregungszustand zuzuordnen ist. Andererseits absorbiert aber auch das Wursters Blau-Radikalisation des 4,7-Bis(dimethylamino)[2.2]paracyclophans, das zum Vergleich synthetisiert wurde^[7], im gleichen Wellenlängenbereich [λ_{max}=585 nm, in 1,2-Dichlorethan], so daß die Absorptionsspektren keine eindeutige Entscheidung zwischen (1)/(2) und den ihnen entsprechenden Zwitterionen (1a)/(2a) erlauben. ESR-Messungen von (1) und (2) in Festsubstanz sowie von (2) in 1,2-Dimethoxyethan-Lösung zwischen 20 und 70°C^[8] schließen zwar ebenso wie die normale Linienbreite der ¹H-NMR-Absorptionen von (1) und (2) die eingangs erwähnten paramagnetischen Grundzustände zwitterionischer Strukturen aus, doch bedarf die Frage nach Existenz und Bindungsverhältnissen von Cyclophan-Zwitterionen des Typs (1a) und (2a) weiterer Untersuchungen, besonders auch an TMPD-[2.2]Paracyclophanen mit stärkeren Acceptoren als *p*-Benzochinon.

Eingegangen am 2. März 1978 [Z 954b]

- [1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: H. A. Staab, H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1978, im Druck.
- [2] Literaturangaben bei H. A. Staab, U. Zapf, A. Gurke, Angew. Chem. 89, 841 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 801 (1977).
- [3] Vgl. hierzu die teilweise widersprüchlichen Angaben von H. Kainer, D. Bijl, A. C. Rose-Innes, Naturwissenschaften 41, 303 (1954); D. Bijl, H. Kainer, A. C. Rose-Innes, J. Chem. Phys. 30, 765 (1959); Y. Matsunaga, C. A. McDowell, Nature (London) 185, 916 (1960); M. E. Browne, A. Ottenberg, R. L. Brandon, J. Chem. Phys. 41, 3265 (1964); G. T. Pott, J. Kommandeur, Mol. Phys. 13, 373 (1967).
- [4] Elementaranalysen und spektroskopische Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- [5] Vgl. hierzu H. J. Reich, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 91, 3534 (1969); H. A. Staab, W. Rebafka, Chem. Ber. 110, 3333 (1977); H. A. Staab, H. Haffner, ibid. 110, 3358 (1977).
- [6] 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, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 799 (1977).
- [7] Ausgehend von 4-Amino[2.2]paracyclophan über die 4-Acetyl-amino-, 4-Acetyl-amino-7-nitro- und 4-Amino-7-nitro-Derivate entstand 4,7-Diamino[2.2]paracyclophan, das zur 4,7-Bis(dimethylamino)-Verbindung methyliert wurde (R. Reimann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1976).
- [8] Wir danken Herrn H. Zimmermann, Abt. Molekulare Physik, für die ESR-Messungen sowie Dr. H. Weger für vorbereitende Untersuchungen.