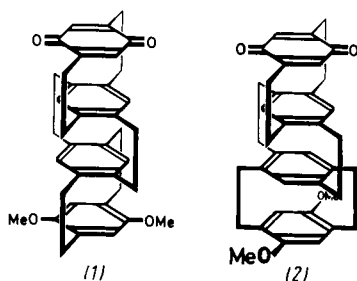


- [5] Elementaranalysen, Massenspektren und andere spektroskopische Eigenschaften stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
 [6] Vgl. J. Bruhin, W. Jenny, Tetrahedron Lett. 1973, 1215; V. Boekelheide, I. D. Reingold, M. Tuttle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 406.
 [7] F. A. Neugebauer, V. Schwendemann, H. A. Staab, unveröffentlicht.
 [8] Vgl. hierzu die Berechnung einer Spannungsenergie von 49 kcal/mol für das unsubstituierte [2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan: H. J. Lindner, Tetrahedron 32, 753 (1976).
 [9] H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebařka, H. A. Staab, Angew. Chem. 86, 705 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 674 (1974); H. A. Staab, C. P. Herz, ibid. 89, 839 (1977) bzw. 16, 799 (1977).
 [10] C. Krieger, unveröffentlicht.

Indirekte Donor-Acceptor-Wechselwirkungen bei Chinhydronen vierschichtiger [2.2]Paracyclophane^[1]

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

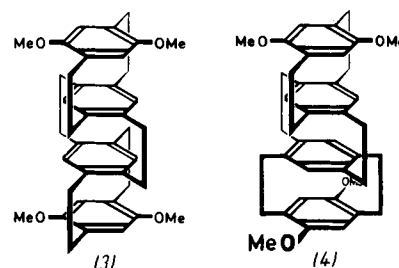
An intramolekularen Chinhydronen des dreischichtigen [2.2]Paracyclophan-Systems haben wir kürzlich gezeigt^[2], daß typische Charge-Transfer(CT)-Absorptionen auch dann beobachtet werden können, wenn Donor und Acceptor nicht in unmittelbarem räumlichen Kontakt stehen, sondern durch ein zwischen Donor und Acceptor eingeschobenes aromatisches π -Elektronensystem getrennt sind. Zur Abschätzung der Reichweite einer solchen indirekten Ladungsübertragung interessierten höhere Glieder dieses Verbindungstyps, bei denen weitere aromatische π -Elektronensysteme parallel zwischen Donor und Acceptor eingeschoben sind. Wir berichten hier über Synthese und spektroskopische Eigenschaften der intramolekularen Chinhydronen (1) und (2), die Donor und Acceptor jeweils in den äußeren Positionen eines vierschichtigen [2.2]Paracyclophans enthalten.



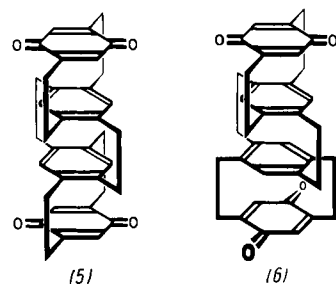
Aus pseudo-ortho-4,7-Dimethoxy-12-methyl-15-trimethylammoniomethyl[2.2]paracyclophan-bromid^[2] war durch 1,6-Hofmann-Eliminierung (Überführung in das Hydroxid mit Silberoxid/Wasser; 12 h Erhitzen in siedendem Xylol mit Wasserabscheider, Phenothiazin-Zusatz) in 20 % Ausbeute das Gemisch der diastereomeren vierschichtigen Tetramethoxy[2.2]paracyclophane (3) und (4) im Verhältnis 1:2 erhältlich. Die Diastereomere ließen sich durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus Toluol/Aceton (2:3) trennen: (3)^[3] bildet farblose Tafeln (aus Aceton), Zers. >265°C; MS: M^+ ber. für $C_{40}H_{44}O_4$ 588.3239, gef. 588.3243; die massenspektrometrische Fragmentierung entspricht der [2.2]Paracyclophan-Struktur: $m/e=588$ (M^+ , 80 %), 424 (40 %), 294 (100 %); 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta=2.1-3.6$ (m, 24H), 3.31 (s, 12H), 5.45 (s, 4H), 5.53 (s, 4H). (4)^[3] wird aus Aceton in farblosen Nadeln vom Fp=263–265°C (Zers.) erhalten; MS: M^+ gef. 588.3243; $m/e=588$ (M^+ , 100 %), 424 (46 %), 294 (97 %); 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta=2.1-3.6$ (m, 24H), 3.28 (s, 12H), 5.46

(s, 4H), 5.68 (s, 4H). Die Zuordnung von (3) und (4) und damit auch die der daraus abgeleiteten Verbindungen (5)/(1) bzw. (6)/(2) basiert auf der Kristallstruktur von (3), die für dieses Diastereomer ein molekulares Symmetriezentrum fordert^[4].

Die Demethylierung von (3) und (4) gelang mit Methylmagnesiumiodid^[5] (5 Äquiv., 3 h, 130–140°C, unter Stickstoff). Nach Oxidation mit Silber(I)-oxid (Aceton, 1 h) ergab Chromatographie (Kieselgel-Platten, Chloroform) drei Fraktionen: mit $R_F \approx 0.57$ wurden zu 50–70 % die farblosen Verbindungen (3) bzw. (4) zurückerhalten; mit $R_F \approx 0.44$ ließen sich die roten Chinhydron-dimethylether (1) bzw. (2) in 4–8 % Ausbeute (ca. 15 % bez. auf umgesetztes (3) bzw. (4)) isolieren;



mit $R_F \approx 0.31$ fanden wir als Ergebnis vollständiger Entmethylierung und Oxidation die orangeroten Bischinone (5) bzw. (6) in 4–8 % Ausbeute. (5) und (6): hellrote Kristalle (aus Ethanol), Zers. >270°C; 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6) für (5): $\delta=1.3-3.1$ (24H), 5.36 (s, 4H), 5.42 (s, 4H); für (6): $\delta=1.4-3.1$ (24H), 5.35 (s, 4H), 5.48 (s, 4H). Die Elektronenspektren zeigen intensive langwellige Absorptionsbanden [(5): $\lambda_{max}=415$ nm ($\epsilon=4960$), (6): $\lambda_{max}=417$ nm ($\epsilon=5010$), in Chloroform], die offenbar als CT-Absorptionen der Donor-Acceptor-Teilsysteme in (5) und (6) zu deuten sind^[6].



Die intramolekularen Chinhydronen (1) und (2) wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxid aus Toluol und Umkristallisation weiter gereinigt. (1)^[3]: dunkelrote Tafeln aus Methylcyclohexan, Zers. >270°C; MS: M^+ ber. für $C_{38}H_{38}O_4$ 558.2770, gef. 558.2769; 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta=1.4-3.5$ (m, 24H), 3.28 (s, 6H), 5.41 (s, 4H), 5.47 (s, 4H). – (2)^[3]: dunkelrote Kristalle aus *n*-Hexan, Zers. >270°C; MS: M^+ gef. 558.2768; 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta=1.4-3.55$ (m, 24H), 3.27 (s, 6H), 5.38 (s, 2H), 5.43 (s, 2H), 5.57 (s, 2H), 5.61 (s, 2H).

Die Elektronenspektren von (1) und (2) haben im Bereich von 350 bis 550 nm eine intensive CT-Absorptionsbande [(1): $\lambda_{max}=447$ nm ($\epsilon=2500$), (2): $\lambda_{max}=450$ nm ($\epsilon=2490$)]; ihre Konzentrationsunabhängigkeit (überprüft von etwa $7 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-6}$ M) zeigt, daß es sich um einen intramolekularen CT-Übergang handelt. Im Vergleich zu den entsprechenden dreischichtigen [2.2]Paracyclophan-Chinhydronen^[2] sind nicht nur die Intensitäten der CT-Banden von (1) und (2) erhöht, sondern diese Banden sind auch deutlich bathochrom verschoben, was für eine insgesamt erhöhte Donorstärke des π -Elektronensystems spricht, das in (1) und (2) dem Acceptor *p*-Benzochinon gegenübersteht. Wie schon bei den „Tripeldek-

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

ker“-Chinhydronen^[2] wird die bei den einfachen [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Chinhydronen zu beobachtende Abhängigkeit der CT-Bande von der gegenseitigen räumlichen Orientierung von Donor- und Acceptor-Einheiten^[5, 7] bei dem Stereoisomerenpaar (1)/(2) nicht gefunden, sondern die CT-Absorptionen von (1) und (2) sind nahezu deckungsgleich.

Eingegangen am 21. Juli 1978 [Z 51 b]

- [1] Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H. A. Staab, V. Schwendemann, Angew. Chem. 90, 805 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
 [2] H. A. Staab, Vortrag ISNA III, San Francisco, California, 22. 8. 1977; H. A. Staab, U. Zapf, A. Gurke, Angew. Chem. 89, 841 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 801 (1977). – Diese Ergebnisse wurden inzwischen von H. Machida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi [Tetrahedron Lett. 1978, 915] bestätigt.
 [3] Elementaranalysen, Massenspektren und andere spektroskopische Eigenschaften stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
 [4] (3) kristallisiert monoklin; $a = 8.31$, $b = 21.35$, $c = 9.32$ Å, $\beta = 106^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$ (C. Krieger, unveröffentlicht).
 [5] Vgl. H. A. Staab, W. Rebaika, Chem. Ber. 110, 3333 (1977).
 [6] Vgl. D. J. Cram, A. C. Day, J. Org. Chem. 31, 1227 (1966); H. Tatemitsu, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1975, 3059.
 [7] H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 799 (1977).

Einfache Template-Synthese von Zink-tetrabenzporphyrin^[**]

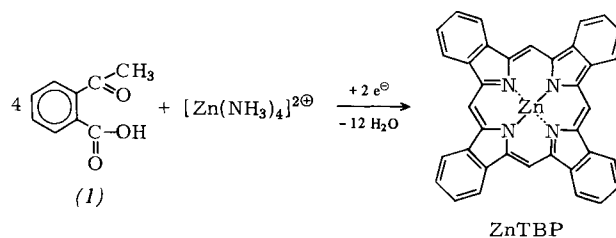
Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[*]

Obwohl Tetrabenzporphyrin (TBP) und einige seiner Metallkomplexe bereits vor etwa 40 Jahren von Helberger et al. sowie von Linstead et al. synthetisiert wurden^[1], ist über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften nur sehr wenig bekannt^[2]. Die Ursachen dafür hängen damit zusammen, daß die bisher publizierten Darstellungsmethoden für TBP recht kompliziert und die Ausbeuten sehr niedrig sind^[2]. Die wenigen Untersuchungen über TBP befassen sich nahezu ausschließlich mit den ungewöhnlichen optischen Eigenschaften^[2] dieses Pigments. ZnTBP zeigt beispielsweise drei Lumineszenzen. Das Studium des Redoxverhaltens von TBP-Komplexen könnte einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Elektronenübertragung durch Metalloporphyrine (z. B. Cytochrome) in biologischen Systemen leisten. Die Redoxpotentiale von Porphyrinen können bisher im wesentlichen nur durch Variation des Zentralmetalls und zusätzlicher axialer Liganden verändert werden^[3]. Das sehr viel ausgedehntere π -Elektronensystem von TBP läßt Reduktionen und Oxidationen bei vergleichsweise niedrigen Potentialen erwarten.

Wir berichten über eine einstufige Template-Synthese von ZnTBP, welche die Voraussetzungen für eine eingehende Untersuchung von TBP und seinen Metallkomplexen schafft. Die Synthese gelingt durch Erhitzen einer Lösung der im Handel erhältlichen 2-Acetylbenzoesäure („Acetophenon-2-carbonsäure“) (1) und Zinkacetat in wäßrigem Ammoniak in Gegenwart eines Molekularsiebs; die Stöchiometrie geht aus dem Reaktionsschema hervor.

Die beiden für die Reduktion benötigten Elektronen könnten vom Acetat-Ion oder von Zersetzungsprodukten überschüssiger Säure (1) stammen. Das leicht zu reinigende rohe ZnTBP enthält keine Tetrabenzazaporphyrine, die in den bisher beschriebenen Synthesen häufig als Nebenprodukte anfal-

len und nur schwer abzutrennen sind. ZnTBP wurde durch Elementaranalyse sowie IR- und UV/VIS-Spektren identifiziert^[2]. Insbesondere das Elektronenabsorptionsspektrum^[2]



eignet sich hervorragend, um die Abwesenheit von Verunreinigungen nachzuweisen. Die Entmetallierung von ZnTBP führt zur protonierten Form $TBPH_2^{[4]}$, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Komplexe dienen kann^[5].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 20 g (1) (Ega/Aldrich), 30 g Zinkacetat und 1 g Natriumhydroxid in 130 ml konz. Ammoniak wird unter Stickstoffspülung und Zusatz von 10 g Molekularsieb (4 Å, Merck) in einem 2-l-Kolben möglichst rasch erhitzt. Dazu wird der Kolben in eine mit voller Leistung vorgeheizte Pilzheizhaube (G2/2) gebracht. Nach kurzer Zeit entsteht ein nahezu schwarzer Rückstand, dessen Temperatur etwa 400°C erreicht. Nach ungefähr 1.5 h läßt man unter anhaltender N_2 -Spülung abkühlen und extrahiert den Rückstand mehrmals mit jeweils 100 ml heißem Pyridin. Die vereinigten Lösungen werden abgekühlt, mit 2 l Ether versetzt und nach 1 h filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird im Rotationsverdampfer auf etwa 30 ml eingengt und dann mit 150 ml Ether versetzt. Diese Lösung wird an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert. Zur Eluierung dient eine 20proz. Lösung von Pyridin in Ether. Der Nachlauf, der Verunreinigungen enthält (Absorptionsbande bei 460 nm), wird verworfen. Das Eluat wird auf 10 ml eingengt und nach Zugabe von 100 ml Methanol ca. 12 h bei $-20^\circ C$ aufbewahrt. Der Niederschlag – dunkelviolette, glitzernde Kristalle – wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methanol, dann mit Petroether gewaschen und schließlich getrocknet; Ausbeute 2.9 g (17 %).

Eingegangen am 12. Juli 1978 [Z 53]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 577-56-0 / ZnTBP: 14586-52-8 / $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$: 17095-57-7.

- [1] Übersicht aller TBP-Synthesen siehe [2].
 [2] L. Edwards, M. Gouterman, C. B. Rose, J. Am. Chem. Soc. 98, 7638 (1976).
 [3] J.-H. Fuhrhop in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, New York 1975, Kap. 14.
 [4] P. A. Barrett, R. P. Linstead, F. G. Rundall, G. A. P. Tvey, J. Chem. Soc. 1940, 1079.
 [5] J. W. Buchler in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, New York 1975, Kap. 5.

Acceptorsubstituierte Allylkationen als ambifunktionelle Elektrophile^[1]

Von Rudolf Gompper und Rainer Sobotta^[*]

In Fortführung unserer Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionen ambifunktioneller Anionen haben wir das Allopolarisierungsprinzip^[2] auch auf Allylkationen angewendet. Aufgrund der Ladungsverteilung

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
 Institut für Chemie der Universität
 Postfach, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. R. Sobotta
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2