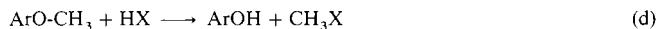


Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen. Komplex **5**, das erwartete Produkt einer Ar-O-Spaltung, bildete sich nicht,^[12] selbst dann nicht, wenn man **4** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ in zehnfachem Überschuß bei 85 °C behandelt. Im Gegensatz zur Reaktivität von Rh^{I} ist mit Pd^{II} die $\text{CH}_3\text{-O}$ -Aktivierung kinetisch (und möglicherweise auch thermodynamisch) gegenüber der Ar-O-Aktivierung begünstigt. Die Metallinsertion in die ArO-CH_3 -Bindung wurde auch von Shaw, Tolman und Dunbar beschrieben.^[3]

Aromatische Ether wie Anisol reagieren mit HI oder HBr bei erhöhter Temperatur zu Alkylhalogenid und aromatischem Alkohol [Gl. (d)].^[13] Auch Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder BF_3 sind



wirksam. Im Verlauf der Reaktion wird das Sauerstoffatom protoniert (oder von der Lewis-Säure koordiniert) und die Alkylgruppe dann nucleophil vom Anion angegriffen, was zur ausschließlichen Spaltung der $\text{sp}^3\text{-sp}^3\text{-C-O}$ -Bindung führt. Wahrscheinlich reagiert das elektrophile Pd^{II} -Zentrum – wie eine Lewis-Säure – über eine Zwischenstufe wie **B**.

Die Reaktion des Rh^{I} -Komplexes scheint präzedenzlos zu sein. Die direkte Insertion des elektronenreichen Rh^{I} -Zentrums in die starke Ar-O-Bindung könnte konzertiert über einen Übergangszustand **C** oder über einen η^2 -Arenkomplex **D** und nachfolgende 1,2-Wanderung der Methoxygruppe erfolgen. Weitere Untersuchungen zur Klassifizierung des Mechanismus und zum Anwendungsbereich dieser neuartigen Umwandlung sind in Arbeit.

Wir haben hier erstmalig die Metallinsertion in die starke Aryl-Sauerstoff-Einfachbindung eines aromatischen Ethers unter milden Bedingungen in Lösung beschrieben. Die Insertion erfolgt direkt, ohne vorherige Aktivierung der erheblich schwächeren $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung. Die Selektivität bei der C-O-Aktivierung hängt auffällig vom eingesetzten Metallkomplex ab. Obwohl in beiden untersuchten Fällen ein d^8 -Metall beteiligt ist, aktiviert der nucleophile Rh^{I} -Komplex die Ar-O-Bindung, die elektrophilere Pd^{II} -Verbindung dagegen spaltet die $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung.

Eingegangen am 19. September,
ergänzte Fassung am 13. November 1996 [Z 9569]

Stichworte: C-O-Aktivierung · Homogene Katalyse · Insertionen · Palladium · Rhodium

- [1] a) E. Furimsky, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, *25*, 421; b) J. H. Gary, G. E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 3rd Ed., Marcel Dekker, New York, 1993; c) J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1983; d) T. E. Caldwell, I. M. Abdelrehim, D. P. Land, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 907–908.
- [2] a) D. B. Grotjahn, C. Joubran, *Organometallics* **1995**, *14*, 5171; b) A. Yamamoto, *Adv. Organometal. Chem.* **1992**, *34*, 111, zit. Litt.; c) T. Yamamoto, O. Saito, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5600; d) T. Yamamoto, J. Ishizu, T. Kohara, S. Komiya, A. Yamamoto, *ibid.* **1980**, *102*, 3758; e) D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *Organometallics* **1996**, *15*, 2860.
- [3] a) C. E. Jones, B. L. Shaw, B. L. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 992; b) H. D. Empsall, E. M. Hyde, C. E. Jones, B. L. Shaw, *ibid.* **1974**, 1980; c) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577; d) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *ibid.* **1979**, *101*, 1742; e) K. R. Dunbar, S. C. Haefner, C. E. Uzelmeizer, A. Howard, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 527.
- [4] a) J. B. Bonanno, T. P. Henry, D. R. Neithamer, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5132–5133; b) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699–701; c) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *ibid.* **1994**, *370*, 42–44; d) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9774–9775; e) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1965–1966; f) M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167–2168.

- [5] Die neuen Phosphane **1** und **6** wurden wie andere Phosph-Substrate [6a] hergestellt und ^1H - ^{31}P (^1H)- und ^{13}C (^1H)-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert.
- [6] a) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020; b) S. Nemeth, C. Jensen, E. Binamira-Soria, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442.
- [7] a) A. Gordon, A. Ford, *The Chemist's Companion*, Wiley, New York, 1972; b) *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1976–1977.
- [8] Spektroskopische Daten für **7**: ^1H -NMR (400.19 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.85$ (*s*, 2 H, ArH), 3.65 (ddt, $J(\text{C},\text{H}) = 142.0$ Hz, $J(\text{Rh},\text{H}) = 3.0$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 3.9$ Hz, 3 H, RhCH_3), 3.52 (dvt, $J(\text{H},\text{H}) = 12.8$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 4.2$ Hz, 2 H, CH_2P , linker Teil von ABq), 2.57 (dvt, $J(\text{H},\text{H}) = 12.8$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 3.7$ Hz, 2 H, CH_2P , rechter Teil von ABq), 2.20 (*s*, 3 H, ArCH_3), 1.26 (*m*, $J(\text{Rh},\text{H}) = 11.4$ Hz, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{31}P (^1H)-NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.0$ (*d*, $J(\text{Rh},\text{P}) = 118.7$ Hz); ausgewählte ^{13}C (^1H)-NMR-Daten (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.0$ (*d*, $J(\text{Rh},\text{C}) = 27.4$ Hz, RhCH_3). Zuordnung der Signale mit ^1H (^{31}P)- und ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektroskopie sowie mit $^{13}\text{CH}_3\text{I}$. FD-MS: m/z 668 (M^+), korrekte Isotopenmuster. Einzelheiten zur Synthese werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [9] Zur Zeit ist noch unklar, ob auch die anfängliche oxidative Ar-O-Addition der thermodynamisch begünstigte Prozeß ist.
- [10] Spektroskopische Daten für **4** [11]: ^1H -NMR (400.19 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.90$ (*d*, $J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 2 H, ArH), 6.69 (*t*, $J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz, 1 H, ArH), 2.96 (*d*, $J(\text{H},\text{H}) = 13.5$ Hz, 2 H, CH_2P , linker Teil von ABq), 2.39 (dvt, $J(\text{H},\text{H}) = 13.5$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 4.0$ Hz, 2 H, CH_2P , rechter Teil von ABq), 1.35 (vt, $J(\text{P},\text{H}) = 6.8$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (vt, $J(\text{P},\text{H}) = 6.6$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{31}P (^1H)-NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 101.1$ (*s*). Zuordnung der Signale mit ^1H (^{31}P)-NMR-Spektroskopie. FD-MS: m/z 628 (M^+), korrektes Isotopenmuster.
- [11] Kürzlich wurden zwei analoge Verbindungen – ein Benzyl- und ein Phenoxy-Palladium(II)-Komplex – mit NMR- und Röntgenbeugungsexperimenten eindeutig charakterisiert; das Triflat-Ion ist end-on an das Metallzentrum koordiniert. M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, unveröffentlicht.
- [12] Shaw et al. haben die Bildung des Chlorid-Analogons von **5** beschrieben [6].
- [13] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249.

Synthese und Struktur eines dimeren, peralkylierten Hexaaminobenzols: ein Hexakis(dimethylamino)hexaaza[6₃]-[1,3,5]cyclophan**

J. Jens Wolff,* Andreas Zietsch, Hermann Irngartinger und Thomas Oeser

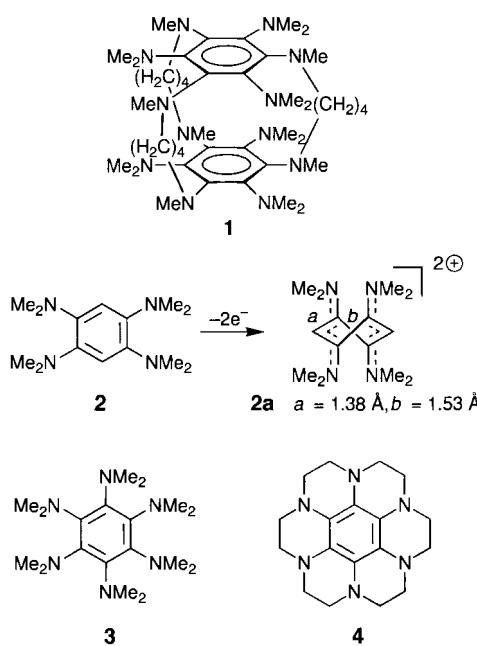
Professor Rolf Gleiter zum 60. Geburtstag gewidmet

Die experimentelle Überprüfung von Theorien zur Kinetik des Elektronentransfers (ET)^[1] setzt die Verfügbarkeit von Verbindungen mit bekannter und definierter Struktur voraus. Hierzu eignen sich besonders solche Moleküle, die aus zwei identischen Untereinheiten bestehen, die über einen möglichst starren Abstandshalter symmetrisch miteinander verknüpft sind. Neutralmolekül sowie oxidierte und reduzierte Form müssen stabil sein. Die meisten organischen Verbindungen, die diese Voraussetzungen erfüllen,^[2] zeigen aber bereits für den intermolekularen Fall einen so schnellen ET, daß dessen exakte Messung für den intramolekularen Fall aufwendig und mit Schwierigkeiten behaftet ist. Außerdem müssen die Vorhersagen der Theorie für langsame und schnelle ET-Prozesse nicht gleichermaßen zutreffen.

- [*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Wolff, Dipl.-Chem. A. Zietsch, Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. T. Oeser
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/544205
E-mail: Wolff@donar.oci.uni-heidelberg.de
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

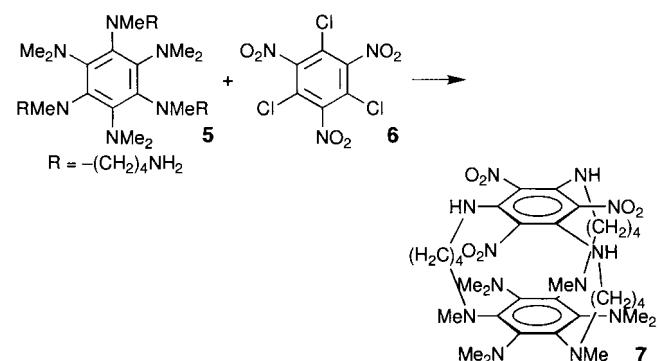
fen. Um die Geschwindigkeit zu erniedrigen, muß die innere Reorganisationsenergie^[13] des ET-Prozesses erhöht werden, die ein Maß für den energetischen Unterschied zwischen der Struktur des Neutralmoleküls und der der oxidierten Form ist. Dahingehend wurden bereits Bis(hydrazine) von Nelsen et al. synthetisiert und studiert.^[4]

Auch die Oxidation von Hexaaminobenzolderivaten müßte mit einer hohen inneren Reorganisationsenergie verknüpft sein. So ergaben die Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen,^[5] daß sich das π -Elektronensystem von mindestens in 1-, 2-, 4- und 5-Stellung mit Aminogruppen substituierten Benzolen wie **2–4** bei einfacher Oxidation zu einem Trimethincyaninkation und -radikal sowie bei zweifacher Oxidation zu einem Bis(trimethincyanin) wie in **2a** reorganisiert. Verbunden damit ist eine drastische Änderung der Bindungslängen, und der Ring ist nicht mehr planar, sondern nimmt eine Twistkonformation ein. Diese Effekte führen zu einer hohen kinetischen Barriere gegenüber intermolekularem Elektronentransfer.^[6] Um dies für einen intramolekularen Prozeß zu nutzen, streben wir die Synthese von dimeren Hexaaminobenzolderivaten an, die über drei Abstandshalter, beispielsweise Alkylketten, miteinander verknüpft sind. Der Abstand der beiden Areneinheiten sollte dabei leicht variierbar sein. Hier berichten wir über die Synthese und die Struktur von **1**, einer Verbindung dieser Substanzklasse.

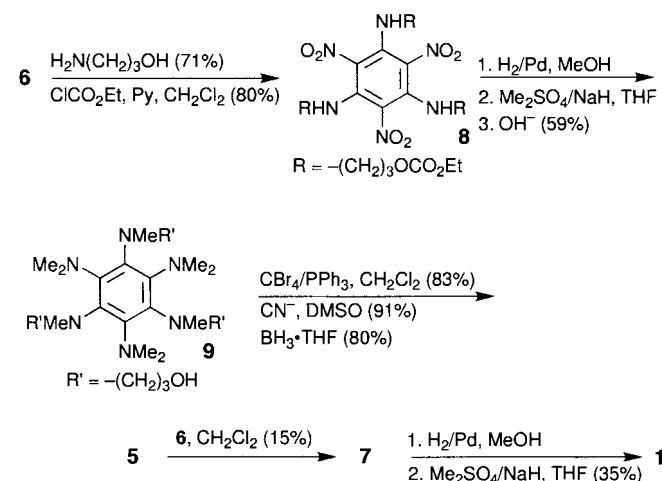


Keine der üblichen Cyclophansynthesen^[7] ist für die Herstellung des sterisch belasteten **1** geeignet. Die Cyclisierung des Hexaaminobenzols **5** mit Trinitrotrichlorbenzol **6** sollte in einer nucleophilen aromatischen Substitution unter Bildung von **7** möglich sein: Zum einen bilden **6** und die Modellverbindung Hexakis(dimethylamino)benzol **3** einen schwachen CT-Komplex.^[8] Somit sollte eine Präorganisation der Reaktanten **5** und **6** möglich sein. Zum anderen weicht der Ring in triaminosubstituierten Trinitrobenzolen stark von der Planarität ab,^[9] wodurch eine Cyclisierung erleichtert wird. Auch ist die Zweit- und besonders die Drittsubstitution von Chlorid durch Monoalkylamine nach dem $S_N\text{Ar}$ -Mechanismus in **6** gegenüber der Erstsubstitution trotz des formal zunehmenden Elektronenreichtums der Verbindungen begünstigt: Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den Nitrogruppen führen dazu, daß sich diese stark aus der Ringebene hinausdreh-

hen. Nach der Substitution mit Monoalkylaminen sind die Nitrogruppen infolge von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu den NH-Protonen weitgehend coplanar zum Ring und begünstigen durch die bessere Konjugation die Bildung eines Meisenheimer-Komplexes.^[10]



Das substituierte Hexaaminobenzol **5** wurde durch folgende Sequenz aufgebaut. **6** wird durch dreifache nucleophile aromatische Substitution mit Aminopropanol und Schützen des Triols unter Standardbedingungen in das Tricarbonat **8** überführt. Reduktion der Nitrogruppen, Peralkylierung und Abspaltung der Carbonatschutzgruppen liefern das Triol **9**. Nach dessen Umset-



zung zum Tribromid wird über eine Kolbe-Sequenz und Reduktion mit Diboran unter Bildung von **5**kettenverlängert. Tatsächlich ließ sich durch dessen Reaktion mit **6** – ohne besondere Hochverdünnungsbedingungen einzuhalten – **7** in einer Ausbeute von 15% rein isolieren. **7** wurde dann in zwei Stufen in **1** überführt. Wir haben eine Strukturanalyse von **1** angefertigt (Abb. 1), da die genaue Kenntnis geometrischer Parameter Voraussetzung für die Untersuchungen zum Elektronentransfer ist; zudem wurde unseres Wissens noch keine Strukturanalyse eines [6,3]Metacyclophans publiziert.^[11] Die beiden Sechsringe sind nahezu planar, und die durch die Ringe gelegten Ausgleichsebenen sind mit einem Winkel von $0.18(4)^\circ$ fast parallel in einem Abstand von $5.740(4)$ Å zueinander angeordnet. Dies wird durch den sterischen Anspruch der drei Ketten in 1-, 3- und 5-Stellung bedingt, die in einer nahezu gestreckten Konformation vorliegen.^[12] Eine Verminderung des Ringabstandes und damit eine Verkleinerung des recht großen Hohlraumes^[13] ist energetisch nur durch eine Verdrehung der beiden Sechsringe

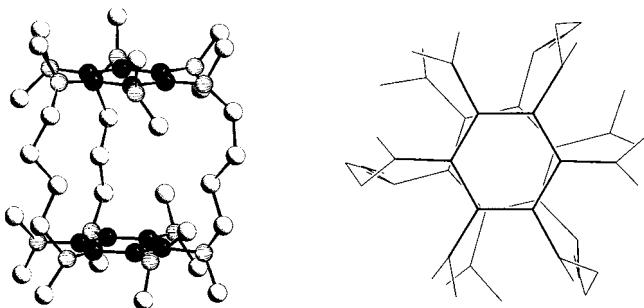


Abb. 1. Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) von **1** im Kristall.

gegeneinander möglich. Demgemäß sind die beiden Sechsringe kaum gegeneinander verschoben, aber um 12° gegeneinander verdreht, im Unterschied zu [6.6]Paracyclophanen mit ähnlicher Brückenlänge,^[11b],c] bei denen die Ringe zwar parallel angeordnet, aber gegeneinander verschoben sind. Daher ist der Ringabstand in solchen Paracyclophanen auch deutlich geringer.

Die gemittelten Längen der endocyclischen C-C- und der exocyclischen C-N-Bindungen in **1** ähneln denen in **3**,^[5b] allerdings sind die C-N-Bindungen in **1** etwas kürzer als die in **3** (C-C 1.404(4) und 1.406(4) bzw. 1.402(2) Å; C-N 1.422(3) und 1.431(3) bzw. 1.440(2) Å).

Erste cyclovoltammetrische Messungen mit **1** ergaben eine chemisch reversible Oxidation bis zum Tetrakation, wobei die Oxidation der beiden Ringe getrennt nachgewiesen werden konnte.^[14] Trotz ihres recht großen Abstandes im Neutralmolekül lässt sich also zumindest in der oxidierten Form eine deutliche Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen feststellen.

Experimentelles

Alle neuen Verbindungen gaben korrekte elementaranalytische Daten für C, H, N, Br.

7: Unter Argon wurden gleichzeitig in 2 h eine Lösung von **5** (1.23 g, 2.42 mmol) und Ethyldiisopropylamin (970 mg, 7.50 mmol) sowie eine Lösung von **6** [15] (791 mg, 2.50 mmol) in je 100 mL ab. CH_2Cl_2 in 700 mL gerührtes CH_2Cl_2 getropft. Nach 16 h Röhren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat auf ca. 25 mL eingeeignet. Filtration durch 100 g neutrales Aluminiumoxid (Akt. III; CH_2Cl_2 /Ethylacetat, 2/1) und anschließende Chromatographie (100 g neutrales Aluminiumoxid, Akt. III) lieferten **7** als gelbes mikrokristallines Pulver (Zersetzung > 220 °C), das so im nächsten Schritt eingesetzt wurde. Zur Analyse wurde **7** aus Mesitylen umkristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 ; alle Signale verbreitert): $\delta = 0.97, 1.66, 1.73$ (zus. 12H), 2.44 (s, 3H), 2.60 (s, 18H), 2.70 (s, 6H), 2.98 (s, 6H), 3.81 (s, 6H), 9.42 (s, 1H), 11.25 (s, 2H). Wegen geringer Löslichkeit und starker dynamischer Linienverbreiterung konnten keine aussagekräftigen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erhalten werden. Elementaranalyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{74}\text{N}_{12}\text{O}_6$, 714.9): ber. C 55.45, H 7.61, N 23.51; gef. C 55.75, H 7.76, N 22.30. Eine höhere Verdünnung im Cyclisierungsschritt wirkt sich nicht auf die Ausbeute aus.

1: Durch katalytische Reduktion (10% Pd/C, MeOH) von **7** bei Normaldruck und 50 °C in ca. 24 h und nachfolgende Methylierung (Dimethylsulfat, NaH, THF in Anlehnung an Lit. [16]) unter Argon wurde **1** erhalten, das durch Perforation mit Diethylether und Kristallisation aus Toluol isoliert wurde; 35% Gesamtausbeute (Zersetzung > 240 °C); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_2]\text{Tetrachlorethan}$, 343 K): $\delta = 1.32$ (br., 12H), 2.69 (br., 36H), 2.78 (br., 18H), 3.06 (br., 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_2]\text{Tetrachlorethan}$, 343 K): $\delta = 27.76, 43.79, 44.31, 56.49$, Signale für die aromatischen C-Atome sind wegen zu geringer Löslichkeit nicht detektierbar; Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{N}_{12}$, 751.2): ber. C 67.16, H 10.47, N 22.38; gef. C 67.26, H 10.31, N 22.44.

Strukturanalyse von **1**: farblose, sechsseitige Plättchen (Bruchstück 0.50 × 0.50 × 0.25 mm) aus Toluol unter Argon; $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{N}_{12}$ (751.2); triklin $P\bar{1}$, $a = 10.433(1)$, $b = 10.441(1)$, $c = 23.631(5)$ Å, $\alpha = 84.06(2)$, $\beta = 78.43(1)$, $\gamma = 60.13(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2186.9(6)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.14$ g cm⁻³, $\mu = 0.07$ mm⁻¹, $F(000) = 828$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, ω -2θ-Scan; $2.3 \leq \theta \leq 28.0^\circ$; 10771 Reflexe, davon 10519 unabhängig und 6213 beobachtet [$J > 2\sigma(J)$]. Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86 [17]), Verfeinerung im Vollmatrixverfahren gegen F^2 (SHELXL-93 [18]): Schweratome anisotrop, H-Atome auf berechneten Lagen; 701 Parameter verfeinert, $R = 0.097$ ($R_w^2 = 0.295$), $S = 1.07$; größter und kleinster Differenzdichtepeak: 0.52 bzw. -0.40 e Å⁻³. Die

Methyl- und die Methylengruppen sind fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggeneistein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406008 angefordert werden.

Eingegangen am 17. September 1996 [Z 9562]

Stichworte:

Amine · Cyclophane · Elektronentransfer

- [1] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111–1129, zit. Lit.; Übersichtsartikel: M. A. Fox, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 365–368; N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441–498; L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987; J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331–1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1227–1266; *Photoinduced Electron Transfer I–IV* (Hrsg.: J. Mattay), *Top. Curr. Chem.* **1990**–**1992**, *156*, *158*, *159*, *163*; J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 167–170; T. Holstein, *Philos. Mag. B* **1978**, *49*–*52*, 499–526; G. Grampf, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724–726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 691–693; H. Heitele, *ibid.* **1993**, *105*, 378–398 bzw. **1993**, *32*, 359–377; W. R. Fawcett, M. Opallo, *ibid.* **1994**, *106*, 2239–2252 bzw. **1994**, *33*, 2131–2143.
- [2] Siehe z.B.: G. Grampf, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 904–927; K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 395–410; H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8286–8288.
- [3] Die gemäß der Marcus-Theorie erforderliche Energiemenge zur Umorganisation aller intramolekularen Koordinaten beim ET-Prozeß.
- [4] S. F. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1589–1590, zit. Lit.
- [5] a) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024–1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023–1024; b) J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226–3232; c) J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 381–398; d) J. Thomaides, P. Maslak, R. Breslow, *ibid.* **1988**, *110*, 3970–3979.
- [6] Dies folgt aus detaillierten cyclovoltammetrischen Messungen mit **3**: B. Speiser, R. Mayer, M. Würde, Universität Tübingen, persönliche Mitteilung; M. Würde, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1996**. Zur Oxidation von **3** siehe auch: R. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 589–592; M. Dietrich, J. Heimke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5142–5145; Lit. [5b].
- [7] F. Vögtle, *Cyclophane-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**, Kap. 5.5; P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Academic Press, New York, **1983**.
- [8] Dies ging aus der Anwesenheit einer CT-Bande in den UV/Vis-Spektren von gelb gefärbten Mischungen von **6** und **3** hervor. Bekannt sind auch braune, kristalline schwache 1:1-Komplexe aus **6** und *N,N*-Dimethylanilin (C. L. Jackson, L. Clarke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 176–180) sowie aus **6** und 1-Naphthylamin (J. J. Sudborough, N. Picton, *J. Chem. Soc.* **1906**, *89*, 583–595). Die Bildung eines Komplexes aus **6** und Hexamethylbenzol wurde durch das Schmelzverhalten ihrer gelb gefärbten Gemische nachgewiesen: D. L. Hammick, A. Hellicar, *J. Chem. Soc.* **1938**, 761–763.
- [9] J. J. Wolff, H. Irngartinger, F. Gredel, I. Bolocan, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2127–2131, zit. Lit.
- [10] J. J. Wolff, F. Gredel, H. Irngartinger, *Liebigs Ann.* **1996**, 1175–1182.
- [11] a) Zur Synthese eines **1** ähnelnden, aber im Kern nicht substituierten dimeren Phloroglucins siehe: W. D. Curtis, J. F. Stoddart, G. H. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1977**, 785–788. Für Strukturanalysen von [6.6]Paracyclophanen siehe b) ein Tetramethoxytetraoxaparacyclophan mit einem Abstand der Ringe von 4.012 Å: H. Bauer, J. Briaire, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6175–6178 (3% Ausbeute unter Hochverdünnungsbedingungen); c) „Dimer“ von Terephthalsäure-*N,N*-dibenzylethylendiamid mit einem Abstand der Ringe von 5.321 Å, die Amidgruppierungen wirken kettenversteifend, daher ist der Ringabstand größer: G. R. Newkome, L. E. Rogers, F. R. Fronczek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1022–1024.
- [12] Molekülmechanische und semiempirische Berechnungen der Struktur von **1** ergeben Konformationen, die den experimentell bestimmten sehr nahe kommen.
- [13] Der van-der-Waals-Abstand zweier planarer Arene liegt bei ca. 3.4 Å (siehe z. B.: L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1968**, S. 249).
- [14] B. Speiser, M. Würde, Universität Tübingen, persönliche Mitteilung (1996); Potentiale bei -0.244 und -0.118 V gegen Ferrocen/Ferrocenium (Mittelwerte des Oxidations- und Reduktionspotentials) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$; $c = 3.3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; $v = 100$ mV s⁻¹.
- [15] P. Engelbertz (Chemische Fabrik Griesheim), D.R.P. 767510, **1936** [Chem. Abstr.] **1955**, *49*, 14803d; M. E. Hill, F. Taylor, Jr., *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1037–1038. Für die letztere Vorschrift werden 266.5 g Oleum benötigt und nicht 266.5 mL, wie angegeben.
- [16] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* **1972**, 558.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, **1986**.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, **1993**.