

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXXIII¹⁾**Intramolekulare Chinhydronen der [3.3]Paracyclophan-Reihe***Heinz A. Staab*, Claus P. Herz, Claus Krieger und Marina Rentea*Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 17. Februar 1983

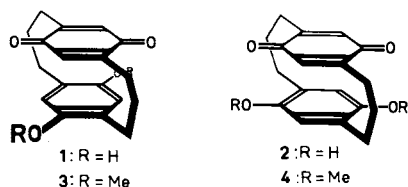
Zur Synthese der [3.3]Paracyclophan-Chinhydronen **1** und **2** wurden die 2,13-Dithia[4.4]paracyclophane **5/6** dargestellt, deren Disulfone **7/8** durch Gasphasen-Pyrolyse die diastereomeren Tetramethoxy[3.3]paracyclophane **9** und **10** ergaben. Aus **9** erhielt man durch Demethylierung und anschließende Oxidation **1**, aus **10** entsprechend **2**. Die von **1** und **2** abgeleiteten Dimethylether **3** und **4** wurden aus **7/8** dargestellt. Beide Isomerenpaare (**1/2** und **3/4**) demonstrieren die starke Abhängigkeit der Charge-Transfer-Absorption von der Donor-Acceptor-Orientierung (Abb. 1). – Die Zuordnung der Verbindungen **1–4** zur pseudoortho- bzw. pseudogeminalen Reihe wurde durch Röntgenstrukturanalysen geklärt. Molekül- und Kristallstrukturen von **4**, **9** und **10** werden diskutiert.

Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXIII¹⁾**Intramolecular Quinhydrones of the [3.3]Paracyclophane Series**

As key intermediates for the synthesis of the [3.3]paracyclophane quinhydrones **1** and **2**, the 2,13-dithia[4.4]paracyclophanes **5/6** were prepared. The disulfones **7/8** derived therefrom, by vapour phase pyrolysis, yielded the diastereomeric tetramethoxy[3.3]paracyclophanes **9** and **10**. From **9** **1** was obtained by demethylation and subsequent oxidation, and correspondingly the pseudogeminal isomer **2** from **10**. The dimethyl ethers **3** and **4**, derived from **1** and **2**, were prepared starting from **7/8**. Both pairs of isomers (**1/2** and **3/4**) demonstrate the strong dependence of charge-transfer absorptions on donor-acceptor orientations (Fig. 1). – The assignment of compounds **1–4** to the pseudoortho and pseudogeminal series, resp., was confirmed by X-ray structure analysis. Molecular and crystal structures of **4**, **9**, and **10** are discussed.

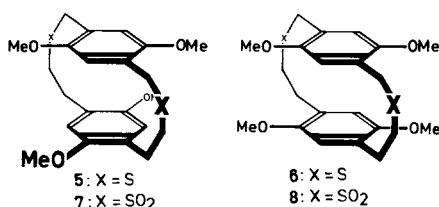
Intramolekulare Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen in ihrer Abhängigkeit von geometrischen Faktoren wurden zunächst an den Chinhydronen der [2.2]Paracyclophan-Reihe untersucht²⁾. Von den sehr unterschiedlichen Charge-Transfer(CT)-Absorptionen, die dabei für verschiedene Donor-Acceptor-Orientierungen gefunden wurden, läßt sich jedoch wegen der starken Sechsring-Deformation und der besonders kurzen transanularen Abstände in [2.2]Paracyclophanen nur mit Einschränkungen auf die Orientierungsabhängigkeit der Donor-Acceptor-Wechselwirkung in zwischenmolekularen Komplexen schließen. Für die intramolekulare Simulierung zwischenmolekularer Wechselwirkungen sind vielmehr Donor-Acceptor-Verbindungen der [3.3]Paracyclophan-Reihe besser geeignet, da hier die Donor- und Acceptor-Einheiten nahezu planar sind und einen transanularen Abstand haben, der mit 310–330 pm in der Grö-

Benordnung zwischenmolekularer Donor-Acceptor-Abstände liegt. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Elektronenspektren der [3.3]Paracyclophan-Chinhydronen 1–4.



Synthese der [3.3]Paracyclophan-Chinhydronen 1–4³⁾

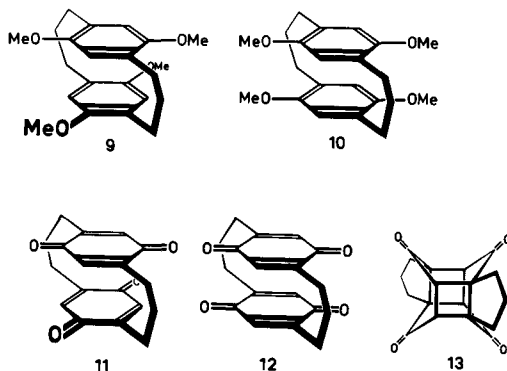
Cyclisierung des Dinatrium-Salzes von 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol mit 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol ergab die Isomeren 5 und 6 (laut ¹H-NMR im Verhältnis $\approx 1:1$), die durch Chromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) getrennt werden konnten (A: Schmp. 219–220 °C; B: Schmp. 212 °C). Die Zuordnung zu 5 bzw. 6 ist aufgrund der ¹H-NMR-Daten nicht eindeutig möglich, da die bei den [2.2]- und [3.3]Paracyclophanen bewährte Heranziehung des transanularen Effekts der Methoxy-Gruppen auf den δ -Wert der pseudogeminalen aromatischen Protonen²⁾ auf [4.4]Paracyclophane wegen des größeren transanularen Abstands und der flexibleren Molekülstruktur nicht anwendbar ist. Aus den gleichen Gründen lassen sich auch Unterschiede in Schmelzpunkten, Löslichkeiten und R_F -Werten²⁾ nicht für eine sichere Zuordnung verwenden.



Für die Ringverengung zum [3.3]Paracyclophan-Skelett kam in erster Linie die Gasphasen-Pyrolyse^{4,5)} der von 5/6 abgeleiteten Disulfone 7/8 in Frage. 7/8 wurden aus 5/6 durch Oxidation mit 3-Chlorperbenzoesäure erhalten. Pyrolyse des 7/8-Gemischs bei 600 °C/10^{–3} Torr ergab neben den Verbindungen 3 und 4 (s. unten) die beiden isomeren 5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophane 9 und 10, die chromatographisch getrennt wurden (9: Schmp. 104–105 °C, 22% Ausb.; 10: 225 °C, 9.5%). Die Strukturzuordnung war hier ¹H-NMR-spektrometrisch aufgrund der unterschiedlichen δ -Werte der aromatischen Protonen (9: 6.40; 10: 6.21, in CDCl₃) möglich und wurde durch Röntgenstrukturanalyse (s. unten) bestätigt.

Eine mit Dehydrobenzol (aus 1-(2-Carboxyphenyl)-3,3-dimethyltriazin⁶⁾) ausgeführte Stevens-Umlagerung⁷⁾ ergab sowohl aus 5 wie auch aus 6 dasselbe 5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-bis(phe-

nylthio)[3.3]paracyclophan, das mit Raney-Nickel in das pseudogeminale Tetramethoxy[3.3]paracyclophan **10** übergeführt wurde.



Durch Etherspaltung von **9** mit Methylmagnesiumiodid (1 h, 180°C) und anschließende Oxidation mit Blei(IV)-acetat entstand *pseudoortho*-[3.3](2,5)-*p*-Benzochinonophan (**11**); entsprechend erhielt man aus **10** das pseudogeminale Isomere **12**. Im Gegensatz zu **11** ergaben die gelben Kristalle von **12** bei der Festkörperbestrahlung (300-W-Tageslichtlampe, 10 min, 20°C) in nahezu quantitativer Ausbeute ein farbloses Isomeres; hierfür wird die „Käfig-Struktur“ **13** angenommen, mit der alle spektroskopischen Daten übereinstimmen [¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.6–2.2 (m, 12 H), 3.32 (s, 4H); MS: *m/z* = 296 (100%, M⁺); IR (KBr): ν(C=O) = 1680 cm⁻¹, UV (Dioxan): keine Absorption >200 nm]. Die Bildung von **13** ist bei **12** durch doppelte intramolekulare Cycloaddition der paarweise koplanar zueinander angeordneten Chinon-Doppelbindungen möglich; die pseudoortho-Verbindung **11** kann dagegen entsprechende intramolekulare Cycloadditionen wegen der ungünstigen Anordnung der Doppelbindungen nicht eingehen.

Katalytische Hydrierung überführte **11** in das Chinhydron **1** (braunschwarze Mikrokristalle, 31% Ausb.). Entsprechend erhielt man aus **12** das pseudogeminale Chinhydron **2** (goldglänzende schwarze Kristalle, 50% Ausb.). Alle analytischen und spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

Die **1** und **2** entsprechenden Chinhydron-dimethylether **3** und **4** entstanden bei der Gasphasen-Pyrolyse von **7/8** in jeweils etwa 5proz. Ausbeute. Ihre Trennung war chromatographisch möglich. Die Zuordnung zu **3** und **4** basierte auf den ¹H-NMR- und Elektronenspektren und wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **4** (s. unten) bewiesen.

Elektronenspektren der [3.3]Paracyclophan-Chinhydron 1–4

In den Elektronenspektren von **1** und **2** treten langwellige CT-Banden auf, die im Absorptionsverlauf denen der jeweils entsprechenden [2.2]Paracyclophan-Chinhydron²⁾ sehr ähnlich sind. Die dort beobachteten, auf die unterschiedliche Donor-Acceptor-Orientierung zurückgeführten Absorptionsunterschiede sind aber bei den Chinhydro-

nen der [3.3]Paracyclophan-Reihe noch wesentlich stärker ausgeprägt: Während bei **2** im Bereich 350 – 630 nm eine sehr intensive CT-Absorption [$\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3210$), in Dioxan] auftritt, beobachtet man für **1** in diesem Bereich nur eine Absorptionsschulter sehr geringer Intensität [$\lambda_{\text{sh}} \approx 500 \text{ nm}$ ($\epsilon = 105$)]; zusätzlich tritt aber bei **1** im Gegensatz zu **2** eine kürzerwellige Bande hoher Intensität auf [$\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1904$)], die einem zweiten CT-Übergang zugeordnet wird (Abb. 1 a).

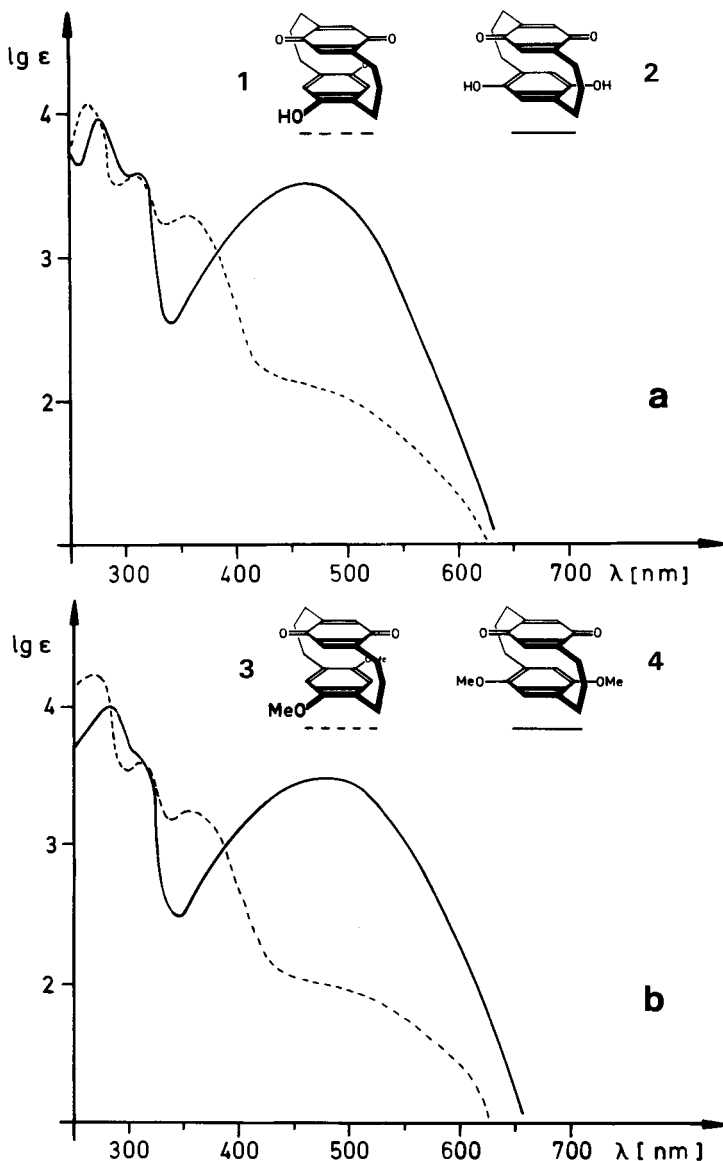


Abb. 1. Elektronenspektren von **1** und **2** in Dioxan (a) sowie von **3** und **4** in Chloroform (b)

Abb. 1b zeigt die Elektronenspektren der entsprechenden Dimethylether **3** und **4**. Auch hier hat das pseudogeminale **4** im Bereich von 350–650 nm eine starke CT-Bande [$\lambda_{\max} = 475$ nm ($\epsilon = 3000$), in Chloroform] mit etwa 30fach höherer Intensität als das pseudoortho-Isomere **3**, das jedoch im Gegensatz zu **4** eine zusätzliche kürzerwellige CT-Bande aufweist [$\lambda_{\max} = 367$ nm ($\epsilon = 1740$)]. Die weitgehende Übereinstimmung im Absorptionsverlauf zwischen den beiden pseudogeminalen Verbindungen **2** und **4** einerseits und den pseudoortho-Verbindungen **1** und **3** andererseits zeigt, daß die unterschiedliche Donor-Acceptor-Orientierung einen viel größeren Effekt auf die CT-Absorption hat als der Ersatz der Hydroxy- durch die Methoxy-Gruppen, der offenbar das chromophore CT-System nur wenig beeinflusst.

Die spektroskopischen Befunde an den Isomerenpaaren 1/2 und 3/4 halten wir aus den oben genannten Gründen für besser geeignet zur Beschreibung der Orientierungsabhängigkeit von CT-Absorptionen als die bisher für die [2.2]Paracyclophan-Analoga vorliegenden Ergebnisse.

Molekül- und Kristallstrukturen von **4**, **9** und **10**^{a)}

Röntgenstrukturanalyse von **9**

pseudoortho-5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan (**9**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 932.4$ (1), $b = 1248.5$ (2), $c = 1661.1$ (2) pm und $\beta = 90.40$ (2)°; $D_x = 1.20$ g cm⁻³, $Z = 4$. Intensitätsmessungen (Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) ergaben 5175 Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.84$ nm⁻¹, von denen 3478 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (MULTAN). Differenz-Fourier-Synthese ergab für das mittlere C-Atom der einen

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm²) der Nicht-Wasserstoffatome von **9** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots)]$

	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.28763(23)	0.95292(15)	0.32482(11)	894(14)	591(11)	638(11)	-109(10)	10(10)	-117(8)
C(2)	0.43174(22)	0.89722(15)	0.34099(12)	867(14)	731(12)	642(11)	-292(11)	-113(10)	-86(9)
C(3)	0.42866(22)	0.77868(15)	0.36044(10)	675(11)	739(12)	568(10)	-112(10)	-133(9)	-52(8)
C(4)	0.38564(16)	0.76558(12)	0.29126(9)	525(9)	568(9)	532(9)	37(8)	-118(7)	-23(7)
C(5)	0.27644(17)	0.63899(12)	0.23891(9)	574(9)	540(9)	553(9)	15(8)	-52(8)	-31(7)
C(6)	0.22246(20)	0.57913(13)	0.23984(10)	620(10)	535(9)	694(11)	-27(8)	-94(8)	-79(8)
C(7)	0.27751(18)	0.59782(12)	0.15498(10)	600(10)	568(9)	609(10)	103(8)	-105(8)	-138(8)
C(8)	0.39843(17)	0.66159(13)	0.14938(9)	555(9)	703(10)	536(9)	158(8)	-51(7)	-53(8)
C(9)	0.45811(18)	0.71540(14)	0.21649(10)	477(9)	662(10)	618(10)	8(8)	-80(8)	-3(9)
C(10)	0.15946(25)	0.55682(19)	0.08864(12)	806(14)	756(14)	678(12)	25(12)	-132(11)	-247(11)
C(11)	0.12013(32)	0.64182(20)	0.03127(18)	590(17)	920(22)	403(14)	-116(17)	-56(14)	-150(15)
C(11a)	0.04965(67)	0.60853(49)	0.07452(36)	808(30)	889(42)	698(35)	-273(34)	-177(31)	-172(31)
C(12)	0.01189(22)	0.71874(20)	0.06980(14)	811(12)	1083(16)	707(14)	62(12)	-231(11)	-195(12)
C(13)	0.06536(17)	0.70756(13)	0.13389(10)	528(9)	644(10)	605(11)	122(8)	-134(8)	-57(8)
C(14)	0.01151(17)	0.78703(13)	0.21072(11)	587(9)	619(10)	755(11)	58(8)	-25(8)	-19(8)
C(15)	0.07925(18)	0.84522(13)	0.27104(11)	649(11)	596(10)	685(10)	45(9)	20(9)	-22(8)
C(16)	0.19998(18)	0.90650(12)	0.25520(9)	648(10)	472(8)	633(10)	44(8)	-10(8)	-31(7)
C(17)	0.24370(18)	0.91657(12)	0.17764(9)	653(10)	461(9)	645(10)	29(8)	-41(8)	25(7)
C(18)	0.17766(19)	0.85722(14)	0.11698(10)	649(11)	642(10)	547(10)	115(9)	-46(8)	34(8)
C(5*)	0.13630(31)	0.52772(24)	0.30717(16)	1040(18)	1133(20)	786(15)	-50(16)	-58(14)	110(14)
C(8*)	0.59471(25)	0.71253(26)	0.06651(15)	782(14)	1309(23)	709(14)	27(14)	-5(11)	247(14)
C(14*)	-0.17856(29)	0.72477(24)	0.30022(17)	765(15)	1127(21)	1034(19)	-197(15)	143(14)	30(16)
C(17*)	0.40302(33)	1.00250(23)	0.09555(14)	1076(19)	958(18)	776(14)	-249(16)	182(14)	25(13)
O(5*)	0.22023(14)	0.61747(9)	0.37504(7)	972(9)	812(8)	596(7)	-264(7)	22(6)	-38(6)
O(8*)	0.45604(13)	0.67382(12)	0.07333(7)	623(8)	1348(12)	574(7)	32(8)	-4(6)	-94(7)
O(14*)	-0.18574(14)	0.72171(11)	0.22434(9)	626(8)	1008(10)	1017(10)	-166(7)	47(7)	-158(8)
O(17*)	0.36879(14)	0.98196(9)	0.16463(7)	928(9)	714(8)	693(8)	-218(7)	57(7)	40(6)

a) $g = 0.66(2)$; b) $g = 0.34(2)$

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50426, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Methylen-Brücke eine zusätzliche Atomlage mit etwa halber Elektronendichte. Die Verfeinerung erfolgte nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome; Konvergenz bei $R = 0.052$. Tab. 1 enthält Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome. Die Bindungslängen sind in Abb. 2A angegeben, einige transannuläre Abstände in Abb. 2B. Valenzwinkel und einige ausgewählte Torsionswinkel enthält Tab. 2.

Tab. 2. Bindungswinkel und einige ausgewählte Torsionswinkel (in °) von **9** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

<u>Bindungswinkel</u>					
C(2) - C(1) - C(16)	115.2(2)	C(12) - C(13) - C(18)	120.6(2)		
C(1) - C(2) - C(3)	117.6(2)	C(14) - C(13) - C(18)	117.5(2)		
C(2) - C(3) - C(4)	115.5(2)	C(13) - C(14) - C(15)	120.2(2)		
C(3) - C(4) - C(5)	121.9(2)	C(13) - C(14) - O(14')	116.5(2)		
C(3) - C(4) - C(9)	120.6(2)	C(15) - C(14) - O(14')	123.2(2)		
C(5) - C(4) - C(9)	117.4(2)	C(14) - C(15) - C(16)	121.9(2)		
C(4) - C(5) - C(6)	120.3(2)	C(1) - C(16) - C(15)	120.9(2)		
C(4) - C(5) - O(5')	116.4(2)	C(1) - C(16) - C(17)	121.3(2)		
C(6) - C(5) - O(5')	123.2(2)	C(15) - C(16) - C(17)	117.7(2)		
C(5) - C(6) - C(7)	121.6(2)	C(16) - C(17) - C(18)	120.2(2)		
C(6) - C(7) - C(8)	117.8(2)	C(16) - C(17) - O(17')	115.7(2)		
C(6) - C(7) - C(10)	120.3(2)	C(18) - C(17) - O(17')	123.9(2)		
C(8) - C(7) - C(10)	121.8(2)	C(13) - C(18) - C(17)	121.9(2)		
C(7) - C(8) - C(9)	120.3(2)	C(5) - O(5') - C(5'')	117.0(2)		
C(7) - C(8) - O(8')	116.5(2)	C(8) - O(8') - C(8'')	118.8(2)		
C(9) - C(8) - O(8')	123.1(2)	C(14) - O(14') - C(14'')	118.5(2)		
C(4) - C(9) - C(8)	121.8(2)	C(17) - O(17') - C(14'')	118.5(2)		
C(12) - C(13) - C(14)	121.9(2)				
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>					
C(6) - C(5) - O(5') - C(5'')	16.6(2)				
C(9) - C(8) - O(8') - C(8'')	21.0(3)				
C(15) - C(14) - O(14') - O(14'')	8.4(3)				
C(18) - C(17) - O(17') - C(17'')	9.9(3)				

Die Molekülstruktur zeigt in der Aufsicht (Abb. 2A), daß die Achsen durch die Brückenkopf-atome der beiden Sechsringe [C(4)...C(7), C(13)...C(16)] einen Winkel von etwa 5° miteinander bilden, wodurch eine voll-ekliptische Anordnung entsprechenden Sechsring-atome vermieden wird. Die Kohlenstoffatome der einen Brücke C(1),

C(2) und C(3) sind – offenbar durch Packungseffekte – fixiert. Dagegen zeigt die andere Brücke am mittleren C(11) Disorder: zu 66% wird zu der ersten Brücke eine *syn*-Anordnung (Bootsform) eingenommen, zu 34% eine *anti*-Anordnung (Sesselform). Die Seitenansicht des Moleküls (Abb. 2B) läßt erkennen, daß die aromatischen Sechsringe deutlich weniger als bei [2.2]Paracyclophanen von der Planarität abweichen und daß die transanularen Abstände wie erwartet im Bereich von 310–330 pm liegen.

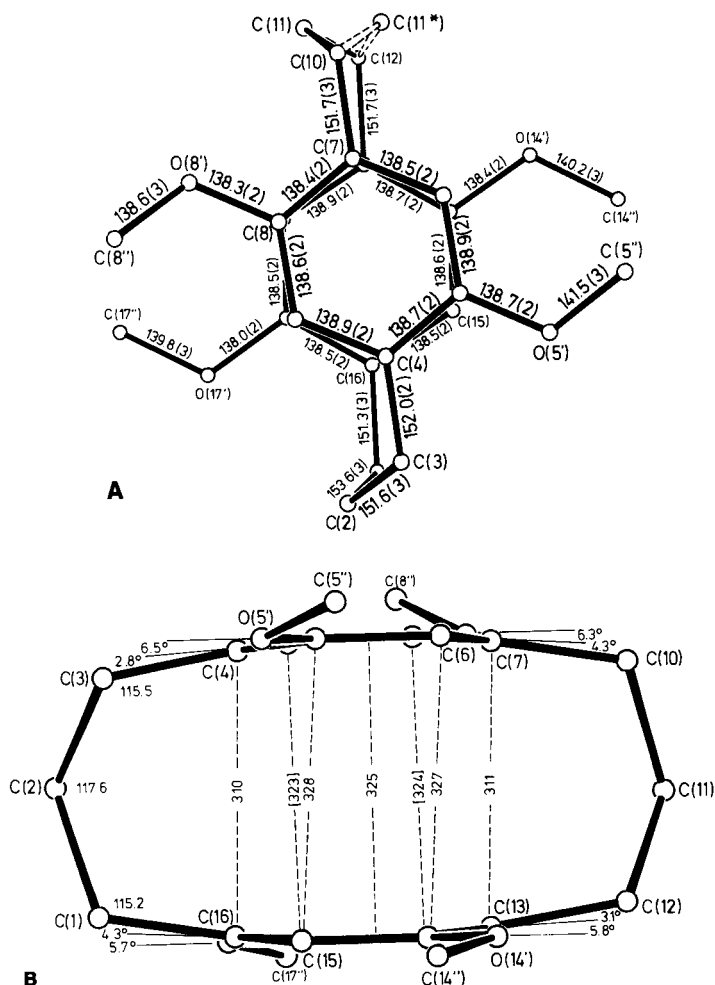


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** in der Aufsicht (A) und in der Seitenansicht (B)

Röntgenstrukturanalyse von **10**

Das pseudogeminale 5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan (**10**) kristallisiert in triklinen Prismen der Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1037.9$ (2), $b = 1416.4$ (2), $c = 1421.3$ (2) pm; $\alpha = 85.49$ (3), $\beta = 70.31$ (3), $\gamma = 103.00$ (3)°; $D_x = 1.23$ gcm⁻³, $Z = 4$. Intensitätsmessungen (wie bei **9**) erga-

ben 10051 gemessene Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.88 \text{ nm}^{-1}$, von denen 5879 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (MULTAN), die Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome und isotropen für die Wasserstoffatome; $R = 0.058$. Tab. 3 enthält Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **10** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Zur Definition der Temperaturfaktoren s. Tab. 1

Atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1, I)	0.0459(2)	0.1862(1)	-0.1594(1)	562(9)	434(9)	562(9)	115(7)	-240(7)	65(8)
C(2, I)	-0.1129(2)	0.1780(1)	-0.0996(1)	618(9)	461(9)	633(10)	231(7)	-273(7)	-8(8)
C(3, I)	-0.1625(2)	0.1689(1)	0.0151(1)	555(9)	409(9)	675(10)	179(7)	-233(7)	-33(8)
C(4, I)	-0.1534(2)	0.0756(1)	0.0695(1)	438(8)	368(8)	471(9)	139(7)	-180(7)	-24(7)
C(5, I)	-0.2323(2)	-0.0172(1)	0.0666(1)	416(8)	455(9)	462(9)	140(7)	-155(6)	-31(8)
C(6, I)	-0.2085(2)	-0.1089(1)	0.0998(1)	447(8)	354(8)	494(9)	65(7)	-135(7)	-13(7)
C(7, I)	-0.0952(2)	-0.0965(1)	0.1356(1)	454(8)	398(9)	404(8)	128(7)	-123(6)	-3(7)
C(8, I)	-0.0325(2)	-0.0049(1)	0.1566(1)	460(8)	481(9)	395(8)	151(7)	-136(6)	-64(7)
C(9, I)	-0.0504(2)	0.0791(1)	0.1192(1)	460(8)	399(9)	515(9)	98(7)	-151(7)	-106(8)
C(9*, I)	-0.4355(2)	-0.1187(1)	0.0382(2)	605(9)	572(10)	933(10)	123(9)	-438(8)	-104(10)
C(8*, I)	0.1229(2)	0.0866(2)	0.2291(2)	607(10)	813(10)	996(10)	232(10)	-586(8)	-356(10)
O(5*, I)	-0.3364(1)	-0.0190(8)	0.02503(9)	528(6)	481(7)	763(7)	106(5)	-328(5)	-12(6)
O(8*, I)	0.0603(1)	-0.0059(8)	0.20746(8)	714(6)	621(7)	608(6)	236(6)	-418(5)	-153(6)
C(2, II)	0.1119(2)	-0.4515(1)	0.6080(1)	603(9)	626(10)	718(10)	189(9)	-451(7)	15(9)
C(2*, II)	0.2316(2)	0.4352(2)	0.5975(2)	638(10)	626(10)	784(10)	251(10)	-405(8)	-117(10)
C(3, II)	0.7307(7)	0.4013(6)	0.4026(6)	457(30)	419(40)	723(40)	4(30)	-371(30)	-30(40)
C(3*, II)	0.5097(2)	0.5097(2)	0.4966(2)	519(9)	838(10)	808(10)	107(9)	-361(7)	-8(10)
C(4, II)	0.2170(2)	0.5234(1)	0.4343(1)	362(8)	657(10)	522(9)	75(8)	-164(7)	-14(9)
C(5, II)	0.1459(2)	0.4443(1)	0.4430(1)	501(8)	608(10)	527(10)	198(8)	-164(7)	-85(9)
C(6, II)	0.0448(2)	0.4540(1)	0.3623(1)	547(9)	613(10)	562(9)	189(8)	-251(7)	-111(8)
C(7, II)	0.0157(2)	0.5439(1)	0.3477(1)	513(9)	609(10)	430(9)	91(8)	-205(7)	17(8)
C(8, II)	0.1006(2)	0.6257(1)	0.3660(1)	406(8)	534(10)	520(9)	53(8)	-205(7)	65(9)
C(9, II)	0.1977(2)	0.6146(1)	0.4099(1)	478(9)	503(10)	503(10)	11(8)	-229(7)	26(9)
C(9*, II)	0.0959(2)	0.2717(2)	0.3965(2)	1101(10)	648(10)	1030(10)	306(10)	-607(9)	-205(10)
C(8*, II)	0.1774(2)	0.0820(2)	0.3366(2)	944(10)	566(10)	978(10)	-63(10)	-543(9)	100(10)
O(5*, II)	0.1763(1)	0.3559(1)	0.4189(1)	846(7)	754(8)	958(8)	333(6)	-514(6)	-290(7)
O(8*, II)	0.0736(1)	0.7145(9)	0.3442(1)	775(7)	513(8)	1001(8)	-4(6)	-530(5)	119(7)
C(1, III)	0.2232(2)	0.0746(1)	0.5382(2)	508(9)	714(10)	742(10)	331(8)	-222(8)	-135(10)
C(2, III)	0.3245(3)	0.1762(2)	0.5155(2)	835(10)	627(10)	840(20)	467(10)	-294(10)	-203(10)
C(2*, III)	0.7270(7)	0.0602(5)	0.4079(4)	614(40)	611(40)	141(30)	302(30)	49(30)	54(30)
C(3, III)	0.4259(2)	0.1967(1)	0.5660(2)	709(10)	592(10)	1198(20)	310(9)	-307(10)	-369(10)
C(4, III)	0.5362(2)	0.1309(1)	0.5458(1)	545(9)	563(10)	801(10)	211(8)	-276(8)	-25(8)
C(5, III)	0.6436(2)	0.1522(1)	0.4508(1)	573(9)	481(10)	757(10)	162(8)	-315(8)	-200(9)
C(6, III)	0.7235(2)	0.0850(1)	0.4201(1)	471(9)	584(10)	611(10)	160(8)	-189(7)	-189(9)
C(7, III)	0.7051(2)	0.0061(1)	0.4999(1)	460(8)	608(10)	646(10)	189(8)	-260(7)	-193(9)
C(8, III)	0.6120(2)	0.0016(1)	0.5902(1)	549(9)	629(10)	635(10)	160(8)	-302(7)	-212(9)
C(9, III)	0.5277(2)	0.0661(1)	0.6190(1)	573(9)	650(10)	665(10)	178(9)	-240(8)	-305(9)
C(9*, III)	0.7662(2)	0.2463(2)	0.2031(2)	870(10)	649(10)	931(10)	254(10)	-349(10)	-78(10)
C(8*, III)	0.5276(2)	-0.0751(2)	0.7730(2)	763(10)	1246(20)	635(10)	243(10)	-157(10)	-65(10)
O(5*, III)	0.6590(1)	0.2717(3)	0.3084(1)	798(6)	597(7)	866(9)	298(6)	-190(7)	-109(7)
O(8*, III)	0.6064(1)	-0.0730(1)	0.67605(9)	871(8)	946(9)	596(7)	374(7)	-294(6)	-143(7)
C(1, IV)	0.0157(2)	0.6297(2)	-0.0642(2)	457(10)	676(10)	851(10)	41(9)	-166(9)	-111(10)
C(2, IV)	0.0407(2)	0.5424(2)	-0.0143(2)	373(10)	911(20)	831(10)	123(10)	-260(9)	-60(10)
C(2*, IV)	0.1306(9)	0.4637(8)	0.1010(7)	600(70)	627(60)	304(50)	47(40)	53(40)	-86(50)
C(3, IV)	0.7915(2)	0.4399(2)	-0.0391(2)	492(9)	778(10)	899(10)	267(9)	-186(9)	-78(10)
C(4, IV)	0.6323(2)	0.4026(1)	-0.0096(1)	502(9)	434(9)	736(10)	176(8)	-127(8)	-46(9)
C(5, IV)	0.5411(2)	0.3973(1)	0.0910(1)	550(9)	482(10)	608(10)	172(8)	-193(8)	7(9)
C(6, IV)	0.3966(2)	0.3739(1)	0.1139(1)	557(10)	466(10)	581(10)	115(8)	-79(8)	44(9)
C(7, IV)	0.3301(2)	0.3703(1)	0.0395(1)	446(9)	377(9)	67(10)	42(8)	-100(8)	-41(9)
C(8, IV)	0.4276(2)	0.3705(1)	-0.0508(1)	550(9)	396(9)	681(10)	47(8)	-205(8)	-104(9)
C(9, IV)	0.5727(2)	0.3085(1)	-0.0825(1)	500(9)	434(9)	639(10)	99(8)	-67(8)	-103(9)
C(9*, IV)	0.5106(2)	0.3733(2)	0.2664(2)	1060(10)	1350(20)	734(10)	594(10)	-376(10)	-136(10)
C(8*, IV)	0.4409(2)	0.3405(2)	-0.2205(2)	835(10)	954(20)	703(10)	107(10)	-220(10)	-89(10)
O(5*, IV)	0.6023(1)	0.3929(1)	0.1632(1)	730(7)	1002(10)	697(8)	312(7)	-263(6)	64(8)
O(8*, IV)	0.3632(1)	0.3550(1)	-0.1290(1)	606(7)	837(9)	774(8)	81(7)	-217(6)	-313(7)

a) $\sigma=0.70(2)$; b) $\sigma=0.22(2)$; c) $\sigma=0.75(2)$; d) $\sigma=0.25(2)$; e) $\sigma=0.84(3)$; f) $\sigma=0.16(3)$

Die Gitterpackung (Abb. 3) zeigt, daß die Elementarzelle vier unabhängige Moleküle (I–IV) enthält, die jeweils auf Symmetriezentren liegen. Die $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücken liegen in Quasi-Sesselform vor, wobei die mittleren C-Atome bevorzugt in Richtung auf die Ring-Substituenten angeordnet sind. Während für den Molekültyp I ausschließlich diese Form gefunden wird, tritt bei den Molekülen II, III und IV ein Disorder-Effekt auf, indem die andere „Sesselform“ zu 22, 25 bzw. 16% vorliegt. Bis auf die Bindungslängen im Disorder-Bereich bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen den vier Molekülen. Die Bindungslängen für I sind in Abb. 4 A angegeben, ei-

nige transannulare Abstände in Abb. 4B. Bindungslängen für II, III und IV enthält Tab. 4; Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tab. 5 angegeben.

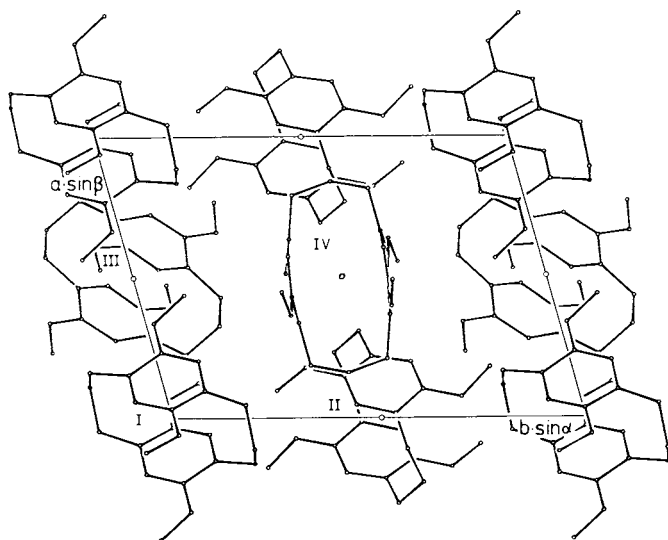


Abb. 3. Gitterpackung von **10** in der Projektion entlang der *c*-Achse

Tab. 4. Bindungslängen (in pm) der Moleküle II, III und IV von **10** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

	II	III	IV
C(1) -C(2)	147.0(2)	153.2(3)	149.3(2)
C(1) -C(7B)	151.7(2)	151.2(2)	151.5(2)
C(2) -C(3)	155.4(3)	145.0(3)	153.7(3)
C(3) -C(4)	152.5(2)	151.7(2)	151.3(2)
C(4) -C(5)	138.7(2)	139.7(2)	139.1(2)
C(4) -C(9)	138.6(2)	137.9(2)	138.0(2)
C(5) -C(6)	138.8(2)	138.5(2)	138.8(2)
C(5) -O(5')	137.8(2)	137.9(2)	137.6(2)
C(6) -C(7)	137.8(2)	138.6(2)	138.4(2)
C(7) -C(8)	138.8(2)	138.9(2)	139.3(2)
C(8) -C(9)	138.3(2)	138.9(2)	138.5(2)
C(8) -O(8')	138.4(2)	138.5(2)	138.1(2)
C(5'')-O(5')	141.9(2)	141.4(2)	141.8(2)
C(8'')-O(8')	141.7(2)	141.0(2)	140.8(2)

Abb. 4 A zeigt die Molekülstruktur von **10** in der Aufsicht, Abb. 4 B in der Seitenansicht. Der Vergleich mit dem pseudoortho-Isomeren **9** läßt erkennen, daß in **10** – offenbar als Folge der pseudogeminalen Anordnung der vier Methoxy-Substituenten – die aromatischen Ringe stärker von der Planarität abweichen und die transanularen Abstände zwischen einander entsprechenden Ring-Atomen größer sind (315–336 pm). Die Methoxy-Gruppen sind aus den Ringebenen nach außen herausgedreht, wobei die Torsionswinkel $C(9) - C(8) - O(8') - C(8'')$ und $C(6) - C(5) - O(5') - C(5'')$ 5.1 bzw. 14.2° betragen (für Molekül I). Die Aufsicht (Abb. 4 A) zeigt jedoch, daß einander entsprechende Atome der beiden Cyclophan-Hälften der ekliptischen Anordnung, auch der Substituenten, nur in geringem Maße durch seitliche Versetzung (um 10 pm) und überhaupt nicht durch eine Verdrehung der Ringachsen gegeneinander aus dem Wege gehen.

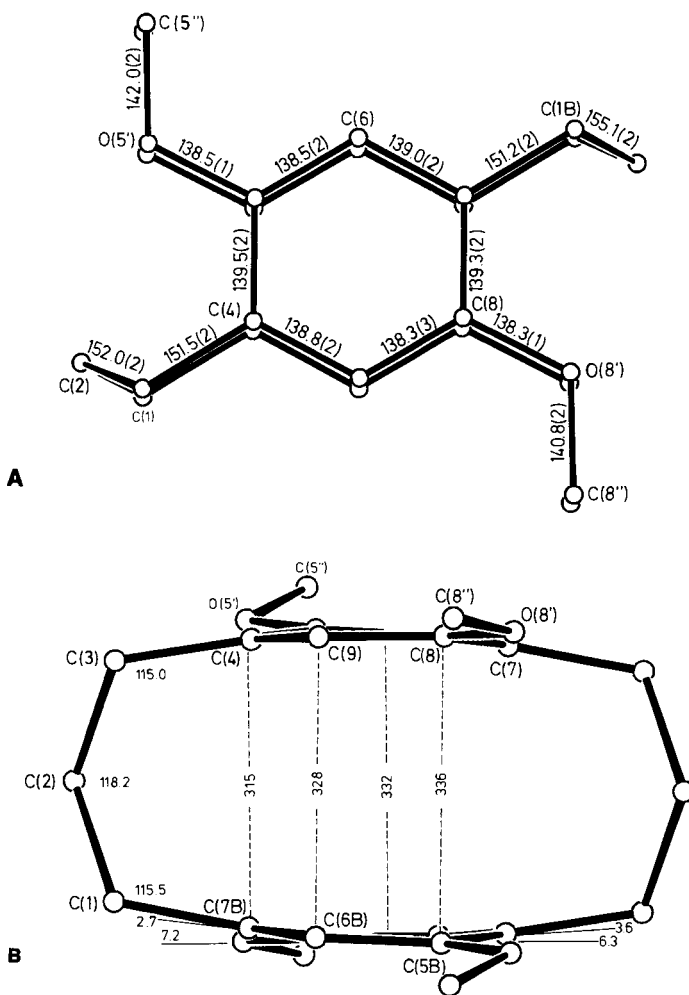


Abb. 4. Molekülstruktur von **10** (Molekül I) in der Aufsicht (A) und in der Seitenansicht (B)

Tab. 5. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel (in °) von **10** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

<u>Bindungswinkel</u>				
	I	II	III	IV
C(2) -C(1) -C(7B)	115.5(1)	114.5(1)	115.0(1)	116.1(1)
C(1) -C(2) -C(3)	118.2(1)	121.2(2)	123.5(2)	120.2(2)
C(2) -C(3) -C(4)	115.0(1)	116.1(1)	116.7(2)	114.2(1)
C(3) -C(4) -C(5)	122.1(1)	121.3(1)	122.2(2)	121.1(2)
C(3) -C(4) -C(9)	120.7(1)	121.4(1)	120.1(2)	120.9(1)
C(5) -C(4) -C(9)	117.1(1)	117.3(1)	117.6(1)	117.9(1)
C(4) -C(5) -C(6)	120.3(1)	120.3(1)	120.1(1)	119.8(1)
C(4) -C(5) -O(5')	116.2(1)	116.8(1)	116.7(1)	117.0(1)
C(6) -C(5) -O(5')	123.4(1)	122.9(1)	123.2(1)	123.1(1)
C(5) -C(6) -C(7)	122.0(1)	121.7(1)	121.8(1)	121.9(1)
C(1B) -C(7) -C(6)	121.4(1)	119.7(1)	120.5(1)	120.9(1)
C(1B) -C(7) -C(8)	121.5(1)	122.4(1)	121.9(1)	121.8(1)
C(6) -C(7) -C(8)	117.0(1)	117.7(1)	117.5(1)	117.3(1)
C(7) -C(8) -C(9)	120.3(1)	120.1(1)	120.3(1)	120.3(1)
C(7) -C(8) -O(8')	116.0(1)	115.7(1)	116.1(1)	115.9(1)
C(9) -C(8) -O(8')	123.5(1)	124.0(1)	123.5(1)	123.7(1)
C(4) -C(9) -C(8)	122.1(1)	121.9(1)	121.7(2)	121.6(1)
C(5) -O(5') -C(5'')	117.8(1)	118.0(1)	117.9(1)	117.7(1)
C(8) -O(8') -C(8'')	118.1(1)	118.0(1)	119.1(1)	119.0(1)
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>				
C(6) -C(5) -O(5') -C(5'')	14.3(2)	-2.8(2)	1.9(2)	7.1(2)
C(9) -C(8) -O(8') -C(8'')	5.2(2)	20.2(2)	10.8(2)	6.1(2)

Röntgenstrukturanalyse von 4

Das [3.3]Paracyclophan-Chinhydron **4** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$; $a = 1589.1(2)$, $c = 1322.3(2)$ pm; $D_x = 1.30$ g cm $^{-3}$, $Z = 8$. Intensitätsmessungen (s. oben) ergaben 1166 Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.84$ nm $^{-1}$, von denen 918 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Wegen der besonderen Lage der Moleküle in der Elementarzelle führten direkte Methoden zu keiner Strukturlösung. Patterson-Synthese bestätigte die pseudogeminale Anordnung der Substituenten sowie die C_2 -Symmetrie des Moleküls im Kristall. Auf dieser Basis wurden die Atomlagen berechnet (ausgenommen die Methyl-Wasserstoffatome, die aufgrund einer späteren Differenz-Fourier-Synthese festgelegt wurden). Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für die

werte seitliche Versetzung der Ringe noch durch eine Verdrehung der Ringe gegeneinander aus. Aus den Schwingungsparametern geht aber hervor, daß der Chinon-Ring im Gegensatz zum aromatischen Ring nicht in der angegebenen Position fixiert ist, sondern eine starke Librationsbewegung ausführt, mit der auch die größeren Standardabweichungen der Bindungslängen des Chinon-Rings zusammenhängen. Die Seitenansicht (Abb. 5B) läßt erkennen, daß der chinoide Ring, wie es auch bei anderen Benzo-chinonoparacyclophanen gefunden wurde⁸⁾, wesentlich stärker deformiert ist als der aromatische Ring. Dieser weicht auch wesentlich weniger von der planaren Anordnung ab als die entsprechenden Ringe im *pseudogem*.-5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan (**10**). Damit hängen die bei **4** im Vergleich zu **10** signifikant kürzeren transanularen Abstände zusammen. Es liegt nahe, hierin eine Folge der intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkung in **4** zu sehen. Sowohl hinsichtlich der geringeren Ringdeformation als auch der Größenordnung der transanularen Abstände erfüllt **4** die eingangs erwähnten Anforderungen, die die Chinhydrone der [3.3]Paracyclophan-Reihe für allgemeinere Aussagen über die Orientierungsabhängigkeit der CT-Wechselwirkung geeigneter machen als die Analoga der [2.2]Paracyclophan-Reihe.

Tab. 6. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm²) der Nicht-Wasserstoffatome von **4** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Zur Definition der Temperaturfaktoren s. Tab. 1

Atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.0073(1)	0.1616(2)	0.0215(2)	573(10)	666(10)	761(20)	-228(10)	126(10)	-166(10)
C(2) a)	0.0678(2)	0.2053(2)	0.1289(3)	653(20)	590(10)	741(20)	8(10)	-166(20)	-105(20)
C(3)	0.0092(2)	0.1614(2)	0.2177(3)	1343(30)	652(20)	930(20)	-27(20)	-325(20)	-250(20)
C(4)	0.0460(2)	0.0785(1)	0.2347(2)	1190(20)	646(10)	396(10)	293(10)	-236(10)	-154(10)
C(5)	0.0466(2)	-0.0757(1)	0.2460(2)	1157(20)	500(10)	432(10)	336(10)	-153(10)	-49(10)
C(6)	0.0004(2)	0.0047(2)	0.2414(2)	1150(20)	609(10)	630(20)	310(10)	-350(20)	-106(10)
C(7)	0.0417(1)	0.0779(1)	0.0065(2)	573(10)	623(10)	405(10)	-2496(9)	102(10)	-114(10)
C(8)	0.0456(1)	-0.0744(1)	0.0021(2)	611(10)	678(10)	430(10)	-172(10)	94(10)	-161(10)
C(9)	0.0055(1)	0.0030(2)	0.0031(2)	515(10)	724(10)	649(10)	-202(10)	250(10)	-270(10)
C(8')	0.1756(2)	-0.1493(2)	0.0029(4)	624(10)	730(10)	1402(30)	-71(10)	192(20)	-500(20)
O(5')	0.0069(1)	-0.1409(1)	0.2571(2)	1407(10)	705(9)	042(10)	450(9)	-369(10)	-146(10)
O(8')	0.0060(1)	-0.1510(1)	0	617(0)	694(0)	910(10)	-104(7)	202(10)	-325(9)
C(2'*) b)	0.1304(7)	0.1729(6)	0.122(1)	474(60)	506(60)	1234(90)	-127(50)	14(90)	-297(90)

a) q=0.00(5) ; b) q=0.20(5)

Tab. 7. Bindungswinkel (in °) von **4** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

C(2)–C(1)–C(7)	114.4(2)	C(4B)–C(6)–C(5)	123.2(3)
C(1)–C(2)–C(3)	118.7(3)	C(1)–C(7)–C(8)	121.0(2)
C(2)–C(3)–C(4)	115.9(3)	C(1)–C(7)–C(9B)	120.8(2)
C(3)–C(4)–C(5)	119.3(3)	C(8)–C(7)–C(9B)	118.2(2)
C(3)–C(4)–C(6B)	123.6(4)	C(7)–C(8)–C(9)	119.3(2)
C(5)–C(4)–C(6B)	117.1(3)	C(7)–C(8)–O(8')	116.0(2)
C(4)–C(5)–C(6)	118.7(2)	C(9)–C(8)–O(8')	124.7(2)
C(4)–C(5)–O(5')	120.4(3)	C(7B)–C(9)–C(8)	122.4(2)
C(6)–C(5)–O(5')	120.9(3)	C(8)–O(8')–C(8'')	117.2(2)

Die Bindungslängen von **4** sind in Abb. 5A, die transanularen Abstände in Abb. 5B angegeben. Tab. 7 enthält die Bindungswinkel. Von den Torsionen ist erwähnenswert, daß die Methoxy-Gruppen bei **4** nicht wie bei **10** aus der Ringebene herausgedreht, son-

dern nahezu koplanar zum Ring angeordnet sind $[C(9) - C(8) - O(8') - C(8'') : 2.5(3)^\circ]$.

Die außerordentlich interessante Gitterpackung von **4** zeigt Abb. 6 in der Projektion auf die a,c -Ebene. Die Moleküle sind entlang der c -Achse gestapelt, wobei der Acceptor-Seite des einen Moleküls die Donor-Seite des Nachbarmoleküls zugewandt ist und die Stapelachse senkrecht auf den Ringebenen steht. In diesem Stapel des Typs $\overline{AD} \overline{AD} \overline{AD}$ ist der mittlere intermolekulare Ringebenen-Abstand mit 342 pm nur 23 pm größer als der mittlere transannulare Abstand innerhalb des Moleküls (Abb. 5B). Wie bei der intramolekularen Anordnung (Abb. 5A) sind auch die einander zugewandten Sechsringe zweier Nachbarmoleküle in der Projektion entlang c nahezu deckungsgleich. Die Anordnung von Methylen-Brücken und Substituenten alterniert allerdings von Molekül zu Molekül. Dies führt dazu, daß es innerhalb eines Stapels zu einem Alternieren der beiden Enantiomeren von **4** kommt.

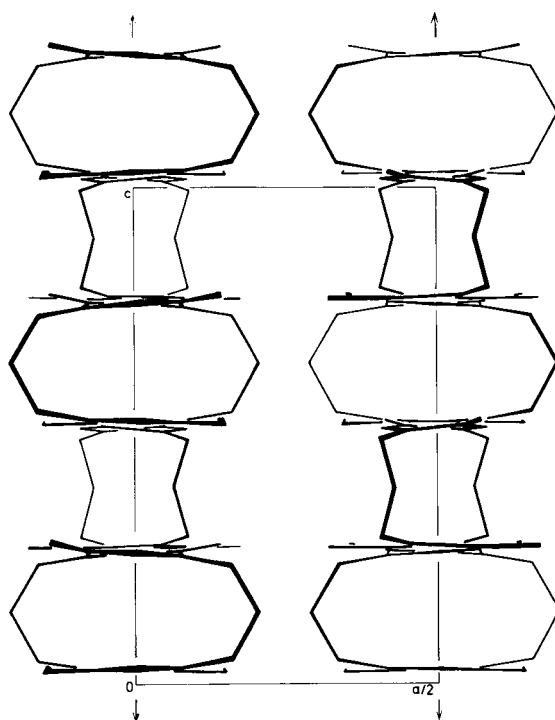


Abb. 6. Gitterpackung von **4** in der Projektion auf a,c

Abb. 6 läßt erkennen, daß wegen der geringen Differenz von intramolekularen und intermolekularen Ringebenen-Abständen sämtliche Sechsring-Ebenen angenähert in äquidistanten „Schichten“ senkrecht zur c -Achse angeordnet sind. Wie Abb. 7 zeigt, ist in einer solchen „Schicht“ jeder Chinon-Ring von vier dimethoxysubstituierten Aromaten-Ringen umgeben und umgekehrt. Dabei werden besonders kurze intermole-

kulare Kontakte zwischen den Chinon-Sauerstoffatomen und den Methoxy-Gruppen gefunden [$O(5') \cdots C(8'')$: 308.0 (3) pm].

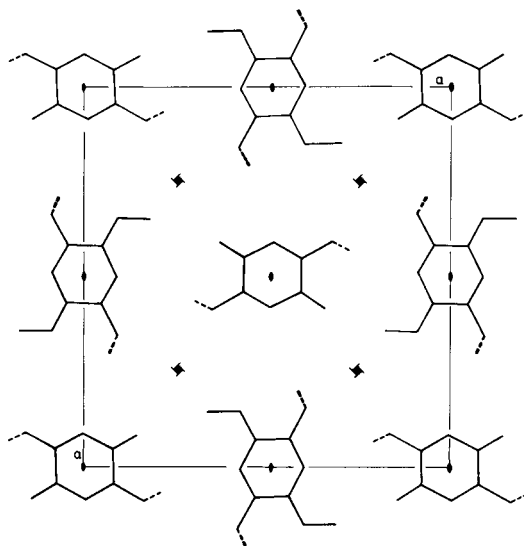


Abb. 7. Schnitt durch eine „Schicht“ von 4-Molekülen senkrecht zur *c*-Achse

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, Hannover, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, sehr für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

6,9,16,19-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]paracyclophane (5/6): Eine unter Stickstoff bereitete Lösung von 5.75 g (25 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol²⁾ und 3.0 g (75 mmol) Natriumhydroxid in einer Mischung von 150 ml Ethanol, 70 ml Dioxan und 30 ml Wasser und eine Lösung von 8.8 g (25 mmol) 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol⁴⁾ in 250 ml Toluol tropfte man in einer Verdünnungsapparatur⁹⁾ synchron innerhalb von 8 h unter Durchleiten von Stickstoff zu einer siedenden Mischung von 1000 ml *tert*.-Butylalkohol und 1000 ml Ethanol. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. gab man 400 ml Dichlormethan hinzu, filtrierte vom Unlöslichen ab, engte i. Vak. ein und filtrierte aus Dichlormethan durch eine kurze Kieselgel-Säule: 4.2 g (40%) eines Gemischs der Isomeren 5 und 6 (laut ¹H-NMR Isomerenverhältnis ≈ 1 : 1). Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan führte zu einer Trennung der Isomeren.

A (größerer *R_F*-Wert): farblose Kristalle, Schmp. 219–220 °C (aus Aceton). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 1.95–2.02 (m, 2H), 2.69–2.77 (m, 2H), 3.00 und 4.01 (AB, *J* = 14.1 Hz, 4H), 3.09–3.15 (m, 2H), 3.31–3.39 (m, 2H), 3.64 (s, 6H), 3.70 (s, 6H), 6.45 (s, 2H), 6.48 (s, 2H).

B: farblose Kristalle, Schmp. 212 °C (aus Aceton). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 1.96–2.04 (m, 2H), 2.37–2.45 (m, 2H), 3.07 und 3.73 (AB, J = 13.97 Hz, 4H), 3.12–3.18 (m, 2H), 3.35–3.41 (m, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 6.25 (s, 2H), 6.49 (s, 2H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ (420.6) Ber. C 62.83 H 6.71 S 15.25 A: Gef. C 62.98 H 6.96 S 15.26

B: Gef. C 62.66 H 6.91 S 15.45

Molmasse Ber. 420.1422

A: Gef. 420.1416 (M^+ , MS)

B: Gef. 420.1408

6,9,16,19-Tetramethoxy-2,13-dithia[4.4]paracyclophan-2,2,13,13-tetraoxid (7/8)

a) 2.0 g (4.76 mmol) des Isomerengemischs 5/6 in 200 ml Chloroform rührte man nach Zusatz einer Lösung von 4.4 g (25 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 50 ml Chloroform 15 h bei 20 °C. Nach Verdünnen mit 100 ml Chloroform schüttelte man mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser aus und trocknete über Natriumsulfat. Abdampfen des Chloroforms i. Vak. ergab 2.1 g (90%) des 7/8-Gemischs, das unmittelbar für die Pyrolyse eingesetzt wurde.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2$ (484.6) Ber. C 54.53 H 5.82 S 13.23 Gef. C 54.50 H 5.62 S 13.10

b) Analog erhielt man aus 1.0 g (2.38 mmol) des reinen Isomeren A 1.06 g (92.4%) des entsprechenden Disulfons, nach Kristallisation aus Aceton/Dichlormethan (3:2) farblose Kristalle, Schmp. > 300 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 2.80–2.88 (m, 2H), 2.94–3.02 (m, 2H), 3.42–3.50 (m, 2H), 3.60 und 4.64 (AB, J = 14.44 Hz, 4H), 3.70 (s, 6H), 3.74 (s, 6H), 3.79–3.88 (m, 2H), 6.61 (s, 2H), 6.64 (s, 2H).

c) Entsprechend erhielt man aus 1.1 g (2.6 mmol) des Isomeren B 1.1 g (87%) des entsprechenden Disulfons, farblose Kristalle (aus Aceton/Dichlormethan, 3:1), Schmp. > 300 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 2.69–2.79 (m, 2H), 3.18–3.28 (m, 2H), 3.43–3.53 (m, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 3.79 und 4.60 (AB, J = 14.7 Hz, 4H), 6.54 (s, 2H), 6.55 (s, 2H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2$ (484.6) Ber. C 54.53 H 5.82 S 13.23 Aus A: Gef. C 54.38 H 6.03 S 13.01

Aus B: Gef. C 54.62 H 6.04 S 13.16

Gasphasen-Pyrolyse von 7/8: 2.1 g (4.33 mmol) 7/8 wurden in 7 Portionen zu je 300 mg in einer Pyrolyse-Apparatur⁵⁾ bei 600 °C/10^{–3} Torr (Temp. der Verdampfungszone von 290 auf 350 °C ansteigend) pyrolysiert. Die Pyrolysate chromatographierte man aus Cyclohexan/Aceton (4:1) an Kieselgel (präp. DC-Platten Merck F 254), wobei man in der Reihenfolge abnehmender R_F -Werte folgende Produkte erhielt:

pseudoortho-5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan (9): 343 mg (22%), farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 104–105 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 2.01–2.10 (m, 4H), 2.27–2.36 (m, 4H), 2.94–3.03 (m, 4H), 3.73 (s, 12H), 6.40 (s, 4H).

pseudogem.-5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan (10): 154 mg (9.5%), farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 225 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 1.76–1.88 (m, 2H), 2.29–2.41 (m, 4H), 2.43–2.55 (m, 2H), 3.05–3.16 (m, 4H), 3.68 (s, 12H), 6.21 (s, 4H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (356.5) Ber. C 74.13 H 7.92 9: Gef. C 74.29 H 7.85

10: Gef. C 74.13 H 7.82

Molmasse Ber. 356.1987

9: Gef. 356.1990 (M^+ , MS)

10: Gef. 356.1977

pseudoortho-14,17-Dimethoxy[3](2,5)-p-benzochinono[3]paracyclophan (3): 96 mg (6.4%) dunkelrote Nadeln (aus Methanol), Schmp. 204–205 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 1.99–2.10 (m, 6H), 2.28–2.35 (m, 2H), 2.74–2.82 (m, 2H), 3.02–3.09 (m, 2H), 3.73 (s, 6H), 6.16 (s, 2H), 6.31 (s, 2H).

pseudogem.-14,17-Dimethoxy[3](2,5)-p-benzochinon[3]paracyclophan (4): 60 mg (4%) ziegelrote Nadeln (aus Methanol), Schmp. 222–223 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 1.74–1.83 (m, 2H), 1.98–2.06 (m, 2H), 2.25–2.33 (m, 2H), 2.45–2.53 (m, 2H), 2.81–2.88 (m, 2H), 3.07–3.14 (m, 2H), 3.68 (s, 6H), 5.99 (s, 2H), 6.33 (s, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 3: Gef. C 73.90 H 6.71

4: Gef. C 73.44 H 6.95

Molmasse Ber. 326.1518 3: Gef. 326.1522 (M^+ , MS)

4: Gef. 326.1502

5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-bis(phenylthio)[3.3]paracyclophan: Zu einer Lösung von 4.2 g (10 mmol) **5/6**-Gemisch in 800 ml Chlorbenzol tropfte man bei 135 °C unter Stickstoff innerhalb 7 h eine Lösung von 11.6 g (60 mmol) 1-(2-Carboxyphenyl)-3,3-dimethyltriazen⁶⁾ in 600 ml Chlorbenzol und rührte weitere 7 h unter Rückfluß. Anschließend tropfte man 2.9 g (15 mmol) des Triazens in 150 ml Chlorbenzol zu, rührte weitere 7 h unter Rückfluß und wiederholte dann die Zugabe derselben Menge des Triazens noch einmal. Nach Abdestillieren des Chlorbenzols i. Vak. chromatographierte man aus Toluol/Essigester (15:1) an Kieselgel: nach Kristallisation aus Ether 1.14 g (20%), Schmp. 248 °C. Das gleiche Reaktionsprodukt wurde auch erhalten, als die reinen Isomeren **5** und **6** entsprechend umgesetzt wurden.

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_2$ (572.8) Ber. C 71.30 H 6.34 S 11.19 Gef. C 71.31 H 6.60 S 11.10

Molmasse Ber. 572.2055 Gef. 572.2046 (M^+ , MS)

pseudogem.-5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan (10): 572 mg (1.0 mmol) der voranstehend beschriebenen Verbindung in 60 ml Benzol/Cyclohexen (5:1) rührte man mit 10 g frisch hergestelltem Raney-Nickel 2 h unter Rückfluß. Durch Absaugen des Katalysators, Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. und Kristallisation aus Methanol erhielt man 274 mg (77%) **10**, Schmp. 224 °C, nach Misch.-Schmp. und spektroskopischen Daten identisch mit dem aus **7/8** erhaltenen **10**.

pseudoortho-[3.3](2,5)-p-Benzochinonophan (11): Zu 100 mg (0.28 mmol) **9** in 15 ml Ether gab man unter Stickstoff eine Lösung von überschüssigem (3.1 mmol) Methylmagnesiumiodid in 15 ml Ether, dampfte das Lösungsmittel ab und erhitze unter Argon im Ölbad 1 h auf 180 °C. Nach dem Abkühlen überschichtete man mit 100 ml Ether, tropfte 25 ml Wasser zu, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und extrahierte mit Ether. Die über Magnesiumsulfat getrockneten Ether-Extrakte engte man i. Vak. ein, nahm in 10 ml Essigsäure auf, gab unter Rühren zu einer Lösung von 800 mg (1.8 mmol) Blei(IV)-acetat in 10 ml Essigsäure und rührte 10 min bei 55 °C. Die auf 40 °C abgekühlte Reaktionsmischung versetzte man mit 0.3 ml Ethylenglycol und 20 ml Wasser, extrahierte mit Dichlormethan und engte den Extrakt i. Vak. ein: 58 mg (70%) **11**, hellgelbe Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 264–266 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.9–3.1 (m, 12H), 6.29 (s, 4H).

pseudogem.-[3.3](2,5)-p-Benzochinonophan (12): 100 mg (0.28 mmol) **10** in 10 ml Benzol wurden wie bei der **11**-Synthese mit Methylmagnesiumiodid (3.3 mmol) in 15 ml Ether umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung 31 mg (37%) **12**, orangefarbene Kristalle (aus Dioxan), Zers. >300 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.5–3.3 (m, 12H), 6.47 (d, J = 1.5 Hz, 4H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 11: Gef. C 73.06 H 5.38

12: Gef. C 73.25 H 5.36

Molmasse Ber. 296.1048 11: Gef. 296.1040 (M^+ , MS)

12: Gef. 296.1052

Photoisomerisierung von 12 zu 13: 30 mg (0.10 mmol) **12** bestrahlte man in kristalliner Phase 10 min bei 20 °C mit einer 300-W-Tageslichtlampe. Kristallisation aus Dioxan/*n*-Hexan (1:1) er-

gab 25 mg (83%) **13** in farblosen Kristallen, Zers. $>250^{\circ}\text{C}$. – Spektroskopische Daten s. oben. Eine völlig zutreffende Elementaranalyse konnte von **13** wie auch bei strukturanalogen Verbindungen⁸⁾ wegen der Aufnahme von Wasser nicht erhalten werden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ber. 296.1048 Gef. 296.1058 (M^+ , MS)

pseudoortho-14,17-Dihydroxy[3](2,5)-p-benzochinon[3]paracyclophan (1): 80 mg (0.27 mmol) **11** in 50 ml Dioxan hydrierte man bei 20°C in Gegenwart von Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 1 Äquivalent Wasserstoff. Nach Abfiltrieren und Abdampfen des Dioxans i. Vak. kristallisierte man aus Aceton: 25 mg (31%) **1** in braunschwarzen Mikrokristallen, Zers. $>330^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid): δ 1.6–3.0 (m, 12H), 6.10 (s, 2H), 6.26 (s, 2H), 8.52 (s, H/D-Austausch, 2H).

pseudogem.-14,17-Dihydroxy[3](2,5)-p-benzochinon[3]paracyclophan (2): Analog der Darstellung von **1** wurden 18 mg (0.06 mmol) **12** in 20 ml Dioxan hydriert. Durch Kristallisation aus Aceton erhielt man 9 mg (50%) **2** in schwarzen goldglänzenden Kristallen, Zers. $>330^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid): δ = 1.4–3.0 (m, 12H), 5.96 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 8.54 (s, H/D-Austausch, 2H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 **1**: Gef. C 72.30 H 6.25

2: Gef. C 72.42 H 6.22

Molmasse Ber. 298.1205 Gef. 298.1212 (M^+ , MS)

- ¹⁾ XXXII. Mitteilung: H. A. Staab, R. Hinz, G. H. Knaus und C. Krieger, Chem. Ber. **116**, 2835 (1983).
- ²⁾ W. Rebačka und H. A. Staab, Angew. Chem. **85**, 831 (1973); **86**, 234 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 776 (1973); **13**, 203 (1974); H. A. Staab und W. Rebačka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977); H. A. Staab, C. P. Herz und H.-E. Henke, ebenda **110**, 3351 (1977); vgl. auch H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, Tetrahedron **31**, 2441 (1975).
- ³⁾ Vorläufige Mitteilung: H. A. Staab und C. P. Herz, Angew. Chem. **89**, 839 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 799 (1977).
- ⁴⁾ M. W. Haenel, A. Flotow, V. Taglieber und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1977**, 1733; s. auch D. T. Longone, S. H. Küsefoglu und J. A. Gladysz, J. Org. Chem. **42**, 2787 (1977); T. Otsubo, M. Kitasawa und S. Misumi, Chem. Lett. **1977**, 977.
- ⁵⁾ H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); s. auch M. Haenel und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585.
- ⁶⁾ J. Elks und D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1943**, 1222; J. Nakayama, O. Simamura und M. Yoshida, J. Chem. Soc. D. **1970**, 1222.
- ⁷⁾ Vgl. I. D. Reingold, W. Schmidt und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2121 (1979).
- ⁸⁾ Vgl. H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebačka und H. A. Staab, Angew. Chem. **86**, 705 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 674 (1974); H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger, Chem. Ber. **113**, 241 (1980).
- ⁹⁾ F. Vögtle, Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

[46/83]