

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXXIV¹⁾

Höhere [n.n]Paracyclophan-Chinhydrone: Synthese, Molekülstruktur und spektroskopische Eigenschaften

Heinz A. Staab*, Barbara Starker und Claus Krieger

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 17. Februar 1983

Charge-Transfer(CT)-Absorptionen in Abhängigkeit von der konformations-bedingten Donor-Acceptor-Anordnung wurden für [n.n]Paracyclophan-Chinhydrone mit $n = 4, 5$ und 6 untersucht. Anhand der Röntgen-Strukturanalyse werden besondere Aspekte der Molekül- und Kristallstruktur des pseudogeminalen [4.4]Paracyclophan-Chinhydrons **2** diskutiert. – Die beiden stereoisomeren Tetramethoxy[5.5]paracyclophane **3** und **4** wurden ausgehend von **5** über **6** – **11** sowie über **12** und **13** dargestellt. Die Strukturzuordnung von **3** und **4** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse von **4** geklärt. Eine thermische Isomerisierung $3 \rightleftharpoons 4$ findet auch bei höherer Temperatur nicht statt. Dagegen führte partielle oxidative Demethylierung von **3** und **4** zu einem schnell sich einstellenden Gleichgewicht der [5.5]Paracyclophan-Chinhydrone **15** und **16**. – In der [6.6]Paracyclophan-Reihe ist die gegenseitige Umwandlung von pseudoortho- und pseudogeminalen Isomeren weiter erleichtert. Der analoge Syntheseweg von **17** über **18** – **22** führte daher zu nur einem Tetramethoxy[6.6]paracyclophan **23** und nur einem [6.6]Paracyclophan-Chinhydron **24**.

Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXIV¹⁾

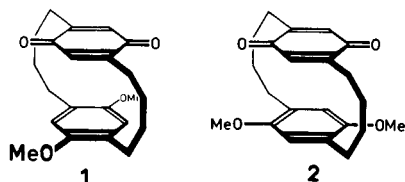
Higher [n.n]Paracyclophane Quinhydrones:

Synthesis, Molecular Structure, and Spectroscopic Properties

Charge-transfer(CT) absorptions in dependence on conformation-related donor-acceptor arrangements were investigated for [n.n]paracyclophane quinhydrones with $n = 4, 5$, and 6 . Based on results of the X-ray structure analysis special aspects of the molecular and crystal structure of [4.4]paracyclophane quinhydrone **2** are discussed. – The two stereoisomeric tetramethoxy[5.5]-paracyclophanes **3** and **4** were prepared starting from **5** via **6** – **11** as well as by the alternative route via **12** and **13**. The structural assignment of **3** and **4** was determined by X-ray structure analysis of **4**. A thermal isomerisation $3 \rightleftharpoons 4$ does not occur even at higher temperatures. On the other hand, partial oxidative demethylation of **3** and **4** led to a rapidly equilibrating mixture of the [5.5]paracyclophane quinhydrones **15** and **16**. – In the [6.6]paracyclophane series the barrier to the mutual interconversion of pseudoortho and pseudogeminal isomers is further reduced. Therefore, the analogous synthetic route from **17** via **18** – **22** yielded only one tetramethoxy[6.6]paracyclophane **23** and only one [6.6]paracyclophane quinhydrone **24**.

Untersuchungen an stereoisomeren Chinhydronen der [3.3]Paracyclophan-Reihe haben gezeigt, daß unterschiedliche Donor-Acceptor-Orientierungen auf die Charge-

Transfer(CT)-Absorptionen einen außerordentlich großen Einfluß haben können¹⁾. In diesem Zusammenhang interessierten die nächsthöheren [n.n]Paracyclophan-Chinhydronen ($n = 4, 5$ und 6), bei denen die Donor-Acceptor-Anordnung wegen der größeren Flexibilität der makrocyclischen Ringsysteme zunehmend weniger stark fixiert sein sollte. Dem entspricht es, daß der beträchtliche Unterschied, der in der [3.3]Paracyclophan-Reihe für die Absorptionsintensität der CT-Bande zwischen pseudoortho- und pseudogeminalen Stereoisomeren gefunden wird, schon bei den [4.4]Paracyclophan-Chinhydronen (1/2) weitgehend reduziert ist²⁾. Dies wurde mit der Annahme erklärt, daß die Donor-Acceptor-Anordnung bei den Isomeren **1** und **2** tatsächlich nicht der pseudoortho- und der pseudogeminalen Formulierung entspricht, sondern daß hier wegen der Flexibilität der C_4 -Brücken eine Annäherung von Donor und Acceptor erfolgt, die mit einer gegenseitigen Verdrehung der Ringachsen der Sechsring-Einheiten verbunden ist. Für beide Isomeren würden sich dadurch de facto-Orientierungen ergeben, die – je nach dem Grad der Annäherung – zwischen der pseudoortho- und der pseudogeminalen Anordnung liegen.



Im Zusammenhang mit diesem Konformationsproblem interessierte die Röntgenstrukturanalyse von **2**, die wir hier mitteilen. Wir berichten weiter über Synthese und spektroskopische Eigenschaften von [5.5]- und [6.6]Paracyclophan-Chinhydronen, bei denen sich das zusätzliche Problem einer gegenseitigen Umwandlung der Stereoisomeren ergibt, das bei hinreichend großem Lumen des makrocyclischen Rings durch Rotation der Sechsringe um die durch die Brückenkopf-atome gehenden Achsen möglich sein sollte.

Molekül- und Kristallstruktur des *pseudogem.*-16,19-Dimethoxy[4](2,5)-*p*-benzochinono[4]paracyclophans (**2**)^{*)}

Röntgenstrukturanalyse: **2** kristallisiert in weinroten triklinen Tafeln, Schmp. 187–188 °C; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 735.6(1)$, $b = 1040.5(1)$, $c = 1367.6(2)$ pm, $\alpha = 75.95(2)$, $\beta = 80.25(2)$, $\gamma = 66.61(2)^\circ$; $D_x = 1.27$ g cm⁻³; $Z = 2$. Intensitätsmessungen (Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) ergaben 4700 gemessene Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.71$ nm⁻¹, von denen 2900 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 unter Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoff-

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50425, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

atome und isotroper Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome. Tab. 1 enthält die einer Strukturverfeinerung mit $R = 0.052$ entsprechenden Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome. Die Bindungslängen sind in Abb. 1A angegeben, die Bindungswinkel und einige ausgewählte Torsionswinkel in Tab. 2.

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

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots)]$$

Atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.3441(3)	0.2643(2)	0.0293(1)	520(10)	594(10)	460(10)	-266(7)	-64(9)	-99(9)
C(2)	0.5416(3)	0.2895(2)	0.0874(2)	514(10)	571(10)	510(10)	-242(9)	6(10)	-147(9)
C(3)	0.7223(3)	0.1598(2)	0.0261(2)	547(10)	585(10)	563(10)	-171(9)	-45(10)	-270(9)
C(4)	0.8763(3)	0.1930(2)	0.0675(2)	424(10)	626(10)	623(10)	-181(9)	4(10)	-194(10)
C(5)	0.8875(3)	0.2265(2)	0.1710(2)	321(9)	470(9)	569(10)	-176(6)	-24(8)	-137(8)
C(6)	0.8243(3)	0.1865(2)	0.2569(2)	404(10)	388(9)	695(10)	-160(7)	-38(9)	-129(9)
C(7)	0.7520(3)	0.1376(2)	0.3596(2)	472(10)	436(9)	574(10)	-213(7)	-64(10)	-120(9)
C(8)	0.6684(2)	0.2689(2)	0.3779(1)	333(8)	443(9)	551(10)	-194(6)	-62(8)	-108(8)
C(9)	0.6513(3)	0.3894(2)	0.2915(2)	422(9)	388(8)	627(10)	-181(7)	-65(9)	-130(8)
C(10)	0.7279(3)	0.3581(2)	0.1983(2)	453(10)	434(9)	532(10)	-199(7)	-61(9)	-54(8)
C(11)	0.5869(3)	0.3010(2)	0.4806(2)	480(10)	583(9)	559(10)	-289(7)	-61(9)	-152(8)
C(12)	0.3595(3)	0.3461(2)	0.4938(2)	473(10)	568(9)	596(10)	-276(7)	17(9)	-222(8)
C(13)	0.2913(3)	0.2212(2)	0.5874(1)	485(9)	550(9)	475(10)	-274(7)	-20(9)	-139(8)
C(14)	0.1098(3)	0.2579(2)	0.4499(1)	395(9)	525(9)	488(10)	-244(7)	15(9)	-123(8)
C(15)	0.1626(2)	0.2625(2)	0.3395(1)	351(8)	484(9)	446(10)	-218(6)	-42(8)	-96(7)
C(16)	0.1345(3)	0.3892(2)	0.2688(1)	370(9)	434(9)	540(10)	-159(7)	-18(9)	-154(8)
C(17)	0.1930(3)	0.3868(2)	0.1677(2)	453(10)	426(9)	580(10)	-196(7)	-69(9)	-24(8)
C(18)	0.2789(3)	0.2682(2)	0.1318(1)	387(9)	510(9)	447(10)	-226(7)	-56(8)	-92(8)
C(19)	0.3048(3)	0.1335(2)	0.2807(1)	433(9)	462(9)	510(10)	-200(7)	-55(8)	-159(8)
C(20)	0.2474(3)	0.1366(2)	0.3819(1)	463(9)	429(9)	451(10)	-225(7)	-79(8)	-42(8)
C(16*)	0.0295(4)	0.6437(2)	0.2395(2)	1134(20)	416(10)	868(20)	-194(10)	169(20)	-140(10)
C(19*)	0.4338(4)	0.1215(2)	0.2318(2)	967(20)	420(10)	616(10)	-153(10)	-177(10)	-182(9)
O(6*)	0.093(2)	0.8120(1)	0.2443(1)	869(10)	410(7)	940(10)	-167(6)	16(9)	-214(7)
O(9*)	0.5750(2)	0.5127(1)	0.3840(1)	868(10)	432(7)	812(10)	-224(6)	-28(7)	-196(6)
O(16*)	0.8470(2)	0.5126(1)	0.3864(1)	661(8)	444(7)	660(9)	-166(6)	48(7)	-155(6)
O(19*)	0.3859(2)	0.0104(1)	0.1623(1)	799(9)	477(7)	526(8)	-231(6)	-65(7)	-147(6)

Zunächst bestätigt die Röntgenstrukturanalyse die für **2** aufgrund des Syntheseweges²⁾ angenommene pseudogeminale Struktur. Abb. 1A zeigt das Molekül in der Aufsicht, Abb. 1B in der Seitenansicht. Erstere läßt erkennen, daß der Chinon-Ring wie vermutet gegen den aromatischen Sechsring verdreht ist, und zwar bilden die Achsen durch die Brückenkopf-atome C(5) . . . C(8) und C(15) . . . C(18) einen Winkel von 12°. Die Seitenansicht zeigt, daß sowohl der aromatische Ring als auch der Chinon-Ring nahezu planar sind und daß auch die Carbonyl- und Methoxy-Gruppen aus den Ringebenen kaum abweichen (vgl. die Torsionswinkel in Tab. 2). Der transanulare Ringebenen-Abstand ist mit 389 pm signifikant kürzer als beim *pseudogem.*-6,9,16,19-Tetramethoxy[4.4]paracyclophan (401 pm)²⁾. Es liegt nahe, diesen kürzeren Ringebenen-Abstand mit der Donor-Acceptor-Wechselwirkung in Verbindung zu bringen. Die Konformation in den C₄-Brücken entspricht weitgehend der der Tetramethoxy-Verbindung²⁾: die C–H-Bindungen stehen zueinander in relativ günstigen „auf Lücke“-Anordnungen. Wahrscheinlich wird eine noch stärkere Verkürzung des Ringebenen-Abstands dadurch verhindert, daß dies mit einer zunehmend ungünstiger werdenden Annäherung an ekliptische Anordnungen von C–H-Bindungen einhergehen müßte. Der relativ große Donor-Acceptor-Abstand, den die Strukturanalyse für **2** ergibt, ist sicher mitverantwortlich für die gegenüber dem entsprechenden [3.3]Paracyclophan-Chinhydron so stark reduzierte Intensität der CT-Absorption²⁾.

Die Gitterstruktur von **2** war mit der des entsprechenden pseudogeminalen [3.3]Paracyclophan-Chinhydrons¹⁾ zu vergleichen. **2** bildet zwar entlang der *a*-Achse ebenfalls eine Stapelung des Typs $\begin{smallmatrix} \text{A} & \text{D} \\ \text{A} & \text{D} \\ \text{A} & \text{D} \end{smallmatrix}$, doch sind die Ringebenen zur Stapelachse

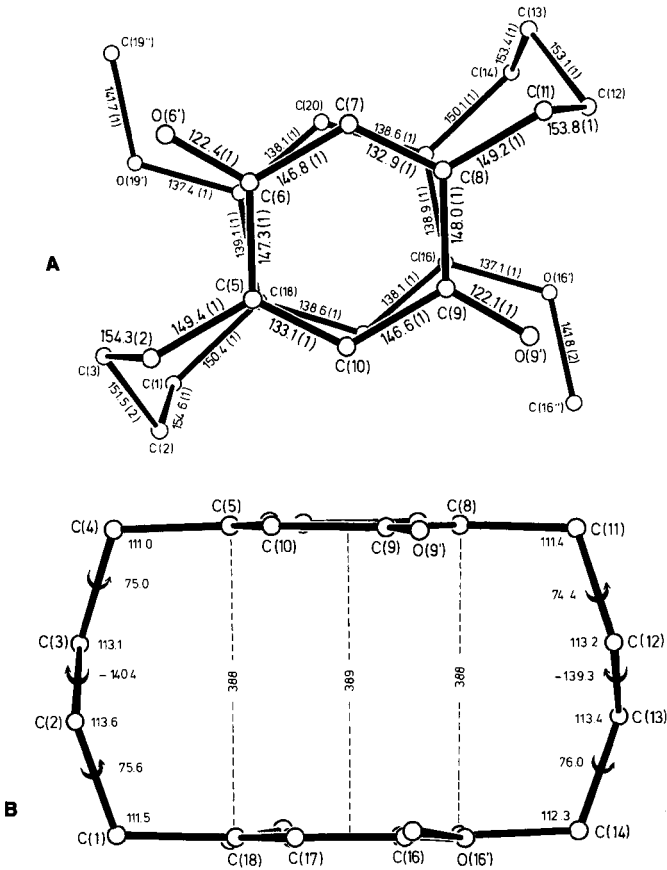


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** in der Aufsicht (A) und in der Seitenansicht (B)

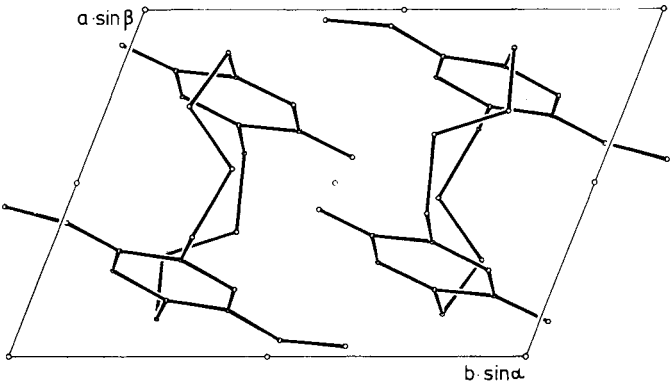


Abb. 2. Gitterpackung von **2** in der Projektion entlang *c*

um 14° gekippt. Dadurch sind die einander zugewandten Donor- und Acceptor-Ringe von benachbarten Molekülen in der Projektion aufeinander seitlich versetzt. Bei einem Ringebenenabstand von 339 pm ist trotzdem die intermolekulare Donor-Acceptor-Überlappung beträchtlich. Die Packung der 2-Moleküle in der Projektion entlang *c* zeigt Abb. 2.

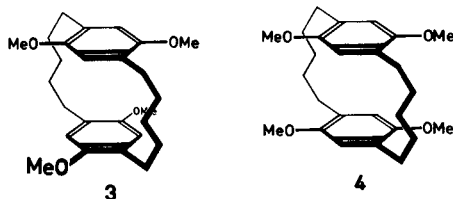
Tab. 2. Bindungswinkel und einige ausgewählte Torsionswinkel (in °) von 2 (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

<u>Bindungswinkel</u>					
C(2) -C(1) -C(18)	111.5(1)	C(11)-C(12) -C(13)	113.2(1)		
C(1) -C(2) -C(3)	113.6(1)	C(12)-C(13) -C(14)	113.4(1)		
C(2) -C(3) -C(4)	113.1(1)	C(13)-C(14) -C(15)	112.3(1)		
C(3) -C(4) -C(5)	111.0(1)	C(14)-C(15) -C(16)	122.7(1)		
C(4) -C(5) -C(6)	118.2(1)	C(14)-C(15) -C(20)	119.9(1)		
C(4) -C(5) -C(10)	124.0(1)	C(16)-C(15) -C(20)	117.3(1)		
C(6) -C(5) -C(10)	117.8(1)	C(15)-C(16) -C(17)	119.9(1)		
C(5) -C(6) -C(7)	118.7(1)	C(15)-C(16) -O(16')	116.4(1)		
C(5) -C(6) -O(6')	121.0(1)	C(17)-C(16) -O(16')	123.7(1)		
C(7) -C(6) -O(6')	120.3(1)	C(16)-C(17) -C(18)	122.8(1)		
C(6) -C(7) -C(8)	123.6(1)	C(1) -C(18) -C(17)	120.0(1)		
C(7) -C(8) -C(9)	117.6(1)	C(1) -C(18) -C(19)	122.8(1)		
C(7) -C(8) -C(11)	123.8(1)	C(17)-C(18) -C(19)	117.2(1)		
C(9) -C(8) -C(11)	118.6(1)	C(18)-C(19) -C(20)	120.0(1)		
C(8) -C(9) -C(10)	118.6(1)	C(18)-C(19) -O(19')	116.2(1)		
C(8) -C(9) -O(9')	120.9(1)	C(20)-C(19) -O(19')	123.8(1)		
C(10)-C(9) -O(9')	120.5(1)	C(15)-C(20) -C(19)	122.7(1)		
C(5) -C(10)-C(9)	123.6(1)	C(16)-O(16') -C(16'')	118.4(1)		
C(8) -C(11)-C(12)	111.4(1)	C(19)-O(19') -C(19'')	117.8(1)		
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>					
C(18)-C(1)-C(2) -C(3)	75.6	C(8) -C(11)-C(12) -C(13)	74.4		
C(2) -C(1)-C(18)-C(17)	76.8	C(11)-C(12)-C(13) -C(14)	-139.3		
C(1) -C(2)-C(3) -C(4)	-140.4	C(12)-C(13)-C(14) -C(15)	76.0		
C(2) -C(3)-C(4) -C(5)	75.0	C(13)-C(14)-C(15) -C(20)	79.2		
C(3) -C(4)-C(5) -C(6)	77.3	C(14)-C(15)-C(16) -C(17)	177.6		
C(10)-C(5)-C(6) -C(7)	0.3	C(20)-C(15)-C(16) -C(17)	-0.9		
C(10)-C(5)-C(6) -O(6')	-179.1	C(16)-C(15)-C(20) -C(19)	0.5		
C(4) -C(5)-C(10)-C(9)	176.7	C(15)-C(16)-C(17) -C(18)	0.6		
C(5) -C(6)-C(7) -C(8)	1.2	C(15)-C(16)-O(16') -C(16'')	175.1		
O(6')-C(6)-C(7) -C(8)	-179.3	C(16)-C(17)-C(18) -C(19)	0.2		
C(6) -C(7)-C(8) -C(9)	-1.1	C(17)-C(18)-C(19) -C(20)	-0.6		
C(7) -C(8)-C(9) -C(10)	-0.4	C(18)-C(19)-C(20) -C(15)	0.2		
C(7) -C(8)-C(11)-C(12)	-100.1	C(20)-C(19)-O(19') -C(19'')	-7.1		
O(9')-C(9)-C(10)-C(5)	-178.0				

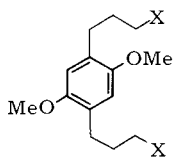
[5.5]Paracyclophan-Chinhydrone

Synthese der 7,10,18,21-Tetramethoxy[5.5]paracyclophane (3 und 4)

Als Zugang zu Chinhydronen der [5.5]Paracyclophan-Reihe bot sich entsprechend den Synthesen anderer Paracyclophan-Chinhydrone¹⁻³⁾ der Weg über die Paracyclophane 3 bzw. 4 an.

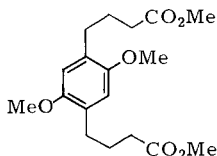


Zur Synthese von 3 und 4 ging man von 1,4-Bis(3-brompropyl)-2,5-dimethoxybenzol (5) aus, das mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid 1,4-Bis(3-cyanpropyl)-2,5-dimethoxybenzol (6) ergab. Dieses wurde mit Methanol/Chlorwasserstoff in 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldibutansäure-dimethylester (7) übergeführt. Durch Reduktion von 7 (Lithiumaluminiumhydrid, Tetrahydrofuran) entstand 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldibutanol (8), das mit Phosphortribromid in Toluol 1,4-Bis(4-brombutyl)-2,5-dimethoxybenzol (9) ergab.

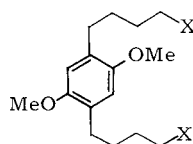


5: X = Br

6: X = CN

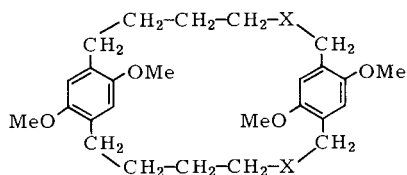


7



8: X = OH

9: X = Br



10: X = S

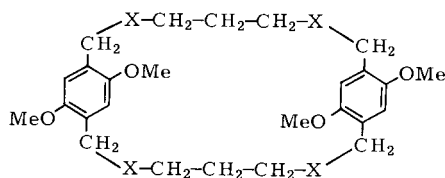
11: X = SO₂

Cyclisierung von 9 mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol³⁾ (Natriumhydroxid, Ethanol/*tert.*-Butylalkohol/Toluol, Verdünnungsprinzip) ergab 8,11,20,23-Tetramethoxy-2,17-dithia[6.6]paracyclophan (10; Schmp. 150–151 °C; 38% Ausb.). Ein zweites Stereoisomeres wurde nicht isoliert; offenbar ist bei 10 eine Rotation der aromatischen Ringe um die Achse durch die Brückenkopf-atome und damit die Umwandlung pseudogem. \rightleftharpoons pseudoortho – wie auch Modellbetrachtungen zeigen – leicht möglich.

10 wurde zum Disulfon **11** oxidiert (*m*-Chlorperbenzoesäure, Methylenchlorid). Nach der Pyrolyse von **11** (600°C, 10^{-3} Torr) ließen sich durch fraktionierende Kristallisation aus dem Pyrolysat die beiden Isomeren **3** (Schmp. 119°C) und **4** (Schmp. 194 bis 195°C) isolieren. Die Strukturzuordnung war aufgrund der sehr ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften nicht möglich; sie wurde jedoch durch Röntgenstrukturanalyse von **4** gesichert.

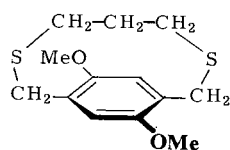
Bei Versuchen zur thermischen Isomerisierung von **3** und **4** (mehrstündiges Erhitzen in Decalin auf 175–195°C) ließ sich keine Umwandlung der Isomeren nachweisen. Dieses Ergebnis ist angesichts des 18-gliedrigen Makrocyclus auf den ersten Blick überraschend; es wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß bei dem besonderen Substitutionstyp von **3** und **4** alle vier Möglichkeiten der Sechsring-Rotation, die zur Isomerisierung führen könnten, erfordern würden, daß jeweils eine methoxysubstituierte Ringseite durch das makrocyclische Lumen hindurch an dem Nachbarring vorbeibewegt werden müßte. Kalottenmodelle zeigen, daß diese Bewegung beim [5.5]Paracyclophan-System noch sehr stark behindert ist.

Das beschriebene Verfahren zur Synthese von **3** und **4** erfordert relativ aufwendige Kettenverlängerungs-Reaktionen bei der Darstellung der Cyclisierungs-Komponente **9**. Um dies zu vermeiden, wurde in Analogie zu Arbeiten von Vögtle und Mitarb.⁴⁾ versucht, **3/4** über das Tetrathia[7.7]paracyclophan **12** zu erhalten. Umsetzung von 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol³⁾ mit 1,3-Propandithiol ergab **12** jedoch nur in wenig befriedigender Ausbeute. Daneben entstand eine Verbindung vom Schmp. 150–152°C, für die aufgrund der spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) die Struktur des 2,6-Dithia[7]paracyclophans **14** angenommen wird⁵⁾. Die Pyrolyse des aus **12** durch Oxidation erhältlichen Tetrasulfons **13** führte zwar unter vierfacher SO₂-Abspaltung zu **3/4**; die Ausbeute war jedoch auch für diesen Schritt so gering, daß sich insgesamt kein Vorteil gegenüber dem oben beschriebenen Syntheseweg ergab.



12: X = S

13: X = SO₂



14

Röntgenstrukturanalyse des *pseudogem*.-7,10,18,21-Tetramethoxy[5.5]paracyclophans (**4***)

Farblose orthorhombische Prismen, Raumgruppe *Pbca* mit $a = 889.2(1)$, $b = 1418.6(3)$ und $c = 1853.1(5)$; $D_x = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$. Intensitätsmessungen (wie bei **2**) ergaben 2988 gemessene Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 6.73 \text{ nm}^{-1}$, von denen 2108 als beobachtet eingestuft wurden [$I \geq 1.96 \sigma(I)$]. Die Strukturlösung erfolgte mit der direkten Methode (MULTAN); die Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren führte zu $R = 0.048$. Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome (zur Atombezeichnung

*) Siehe Fußnote S. 3832.

s. Abb. 3A). Die Bindungslängen sind in Abb. 3A, Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel in Tab. 4 angegeben.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **4** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle). Zur Definition der Temperaturfaktoren s. Tab. 1

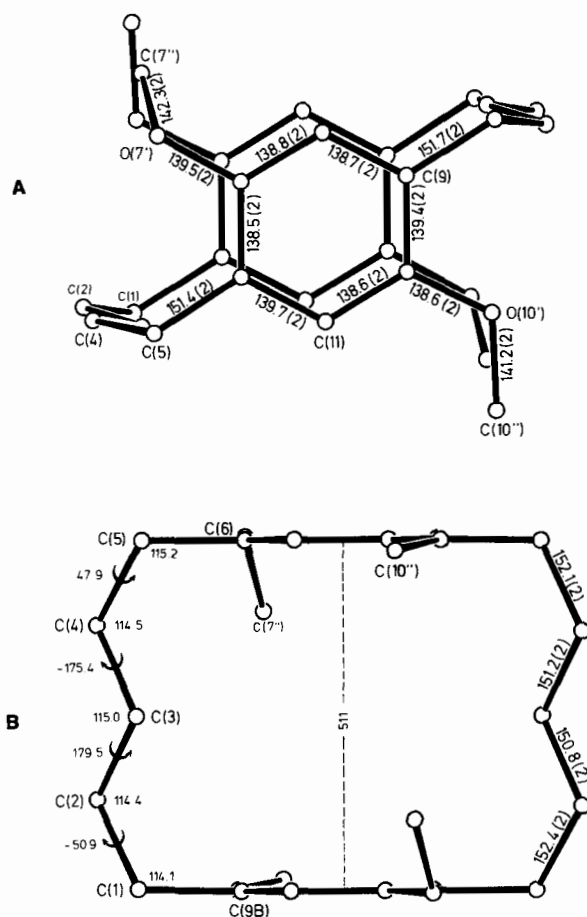
	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C(1)	0.76462(18)	0.85574(18)	0.16212(7)	625(10)	655(8)	582(7)	57(8)	-144(8)	-118(7)
C(2)	0.63199(20)	0.12164(18)	0.17239(8)	741(11)	608(8)	527(7)	91(9)	-105(8)	-146(7)
C(3)	0.56402(18)	0.15718(18)	0.18275(7)	578(9)	536(7)	558(6)	-18(7)	-30(7)	-23(7)
C(4)	0.43871(21)	0.22180(18)	0.11197(8)	908(11)	514(8)	638(8)	93(8)	-154(9)	-168(7)
C(5)	0.35592(19)	0.25151(18)	0.84152(8)	785(10)	422(6)	688(6)	88(8)	-188(8)	-77(7)
C(6)	0.32277(16)	0.17179(8)	-0.01842(7)	539(8)	391(6)	518(7)	80(6)	-98(7)	9(5)
C(7)	0.22557(16)	0.09867(9)	0.08626(7)	482(8)	499(7)	439(6)	89(7)	-4(6)	-4(6)
C(8)	0.19726(16)	0.02786(9)	-0.04294(7)	454(8)	478(7)	542(7)	18(7)	-25(6)	-11(6)
C(9)	0.26581(16)	0.02531(9)	-0.11832(6)	494(8)	498(7)	454(6)	67(7)	-83(7)	-17(6)
C(10)	0.36345(17)	0.09854(10)	-0.12716(7)	681(9)	558(7)	435(6)	78(8)	-5(7)	78(6)
C(11)	0.39183(17)	0.17840(9)	-0.07828(7)	588(9)	442(7)	554(7)	3(7)	-22(7)	98(6)
C(7*)	0.17718(21)	0.01928(13)	0.11657(8)	754(11)	889(11)	525(8)	34(10)	19(8)	118(8)
C(10*)	0.54178(25)	0.16844(13)	-0.21145(9)	1832(15)	924(12)	676(10)	-31(12)	226(11)	238(10)
O(7')	0.15195(12)	0.10013(7)	0.07271(5)	692(7)	641(6)	527(5)	56(6)	183(5)	-44(4)
O(10')	0.42925(15)	0.09377(8)	-0.19453(5)	954(9)	829(7)	475(5)	-75(7)	127(6)	44(5)

Tab. 4. Bindungswinkel und ausgewählte Torsionswinkel (in $^\circ$) von **4** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

<u>Bindungswinkel</u>					
C(2)-C(1)-C(9B)	114.2(1)	C(7)-C(8)-C(9)	121.7(1)		
C(1)-C(2)-C(3)	114.2(1)	C(1B)-C(9)-C(8)	120.4(1)		
C(2)-C(3)-C(4)	114.9(1)	C(1B)-C(9)-C(10)	122.1(1)		
C(3)-C(4)-C(5)	114.5(1)	C(8)-C(9)-C(10)	117.5(1)		
C(4)-C(5)-C(6)	115.0(1)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(1)		
C(5)-C(6)-C(7)	122.6(1)	C(9)-C(10)-O(10')	115.6(1)		
C(5)-C(6)-C(11)	119.9(1)	C(11)-C(10)-O(10')	123.5(1)		
C(7)-C(6)-C(11)	117.5(1)	C(6)-C(11)-C(10)	121.5(1)		
C(6)-C(7)-C(8)	121.0(1)	C(7)-O(7')-C(7'')	114.7(1)		
C(6)-C(7)-O(7')	118.6(1)	C(10)-O(10')-C(10'')	117.9(1)		
C(8)-C(7)-C(7')	120.4(1)				
<u>Ausgewählte Torsionswinkel</u>					
C(10B)-C(9B)-C(1)-C(2)	68.5(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	47.9(2)		
C(9B)-C(1)-C(2)-C(3)	-50.9(2)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	61.5(2)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.5(2)	C(8)-C(7)-O(7')-C(7'')	59.9(2)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-175.4(2)	C(11)-C(10)-O(10')-O(10'')	6.6(2)		

Die Moleküle von **4** haben im Kristall die Symmetrie C_i . Die Molekülstruktur zeigt in der Aufsicht (Abb. 3A), daß die aromatischen Ringe senkrecht zur Achse durch die Brückenkopf-atome um etwa 40 pm versetzt sind und daß die C_5 -Brücken in „doppelter Sesselform“ vorliegen, wobei die Atome C(2) und C(4) eine *syn*-Stellung zu den

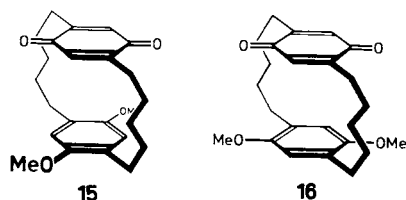
Methoxy-Substituenten einnehmen. Die Seitenansicht (Abb. 3 B) läßt erkennen, daß die aromatischen Ringe einschließlich der an ihnen angreifenden exocyclischen Bindungen vollständig planar sind; die Ringe sind parallel zueinander mit einem Ringebenen-Abstand von 511 pm angeordnet. Daß das Molekül in einer so gestreckten, sperrigen Konformation vorliegt, in der der Abstand zwischen den Sechsring-Ebenen sehr viel größer ist, als die Summe der Van der Waalschen Wirkungsradien der Aromaten-Ringe erfordern würde, ist überraschend. Wie schon bei 2 und auch bei dem 4 entsprechenden Tetramethoxy[4.4]paracyclophan²⁾ führen wir dies darauf zurück, daß in der gestreckten Konformation die Methylen-Gruppen der Brücken eine günstige Zickzack-Konformation mit „auf Lücke“ zueinander stehenden Wasserstoffatomen einnehmen können. Auffallend ist ferner, daß jeweils eine der beiden Methoxy-Gruppen sehr stark



aus der Ringebene herausgedreht ist (59.9°), während die andere nahezu koplanar zur Ringebene angeordnet ist.

18,21-Dimethoxy[5](2,5)-*p*-benzochinono[5]paracyclophan (15/16)

Zur Überführung in die Chinhydron-Stufe wurden die Tetramethoxy[5.5]paracyclophane 3/4 mit Diammonium-hexanitratoceraat (Acetonitril, 0°C , 5 min) partiell oxidiert. Gleichgültig, ob dabei von dem 3/4-Gemisch oder von den reinen Isomeren 3 und 4 ausgegangen wurde, erhielt man dasselbe Reaktionsprodukt (orange-farbene Kristalle, Schmp. $136-137^\circ\text{C}$). Analytische und spektroskopische Daten entsprechen der 15/16-Struktur. Ob es sich bei der erhaltenen kristallinen Verbindung um 15 oder 16 handelt, konnte bisher nicht geklärt werden (daß bei dem Versuch der Röntgen-Strukturanalyse eine außerordentlich schlechte Reflexion beobachtet wird, kann als Hinweis auf das Vorliegen eines Gemischs von 15 und 16 angesehen werden). Versuche zur Isomerentrennung hatten keinen Erfolg.



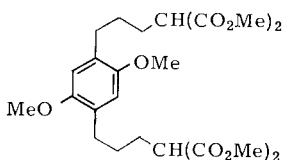
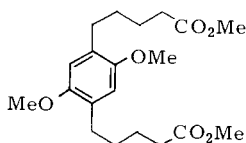
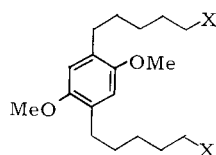
In Lösung liegen nach ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnissen offenbar 15 und 16 nebeneinander vor; denn man beobachtet (80 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlor-[1,2- D_2]ethan, 33°C) eine Verdoppelung der Signale der Methoxy-Gruppen ($\delta = 3.733$ und 3.679) und einer der beiden Gruppen von Sechsring-Protonen ($\delta = 6.443$ und 6.414). Aus dem Intensitätsverhältnis kann auf ein Isomerenverhältnis von etwa 2:1 geschlossen werden. Bei höherer Temperatur gehen die verdoppelten Signale reversibel in einzelne Singulets über [$\delta = 0.6-3.2$ (m, 20H), 3.702 (s, 6H), 6.288 (s, 2H), 6.428 (s, 2H), in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 90°C , 80 MHz]. Die Nichttrennbarkeit der Isomeren 15/16 zeigt, daß hier im Vergleich zu 3/4 die Isomerisierung sehr erleichtert ist. Wie Kalottenmodelle erkennen lassen, ist es offenbar die Rotation des chinoiden Ringes um die Achse durch die Brückenkopf-atome, die die Isomerisierung bewirkt.

Für 15/16 wird im Bereich $400-500$ nm eine Absorptionsbande mit Maximum bei 435 nm beobachtet (in Chloroform). Der Extinktionskoeffizient, der konzentrations-unabhängig ist (Bereich $2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), liegt mit $\epsilon_{\text{max}} = 59$ noch niedriger als der der beiden stereoisomeren Chinhydrone 1 und 2. Wegen dieser geringen Intensität ist die Zuordnung dieser Absorption zu einem CT-Übergang nicht zweifelsfrei möglich, da im gleichen Wellenlängenbereich mit größenordnungsmäßig vergleichbarer Intensität Absorptionen des Chinon-Chromophors zu erwarten sind. Im Gegensatz zu den niedrigen Gliedern der [n.n]Paracyclophan-Chinhydrone¹⁻³⁾ kann also bei 15/16 nicht mehr von einer intramolekularen chinhydron-artigen Wechselwirkung zwischen Donor- und Acceptor-Bereichen des Moleküls gesprochen werden. Ursache hierfür ist vermutlich der beträchtliche transannuläre Donor-Acceptor-Abstand, wie er für 15/16 aufgrund der Röntgen-Strukturanalysen von 2 und 4 (s. oben) anzunehmen ist.

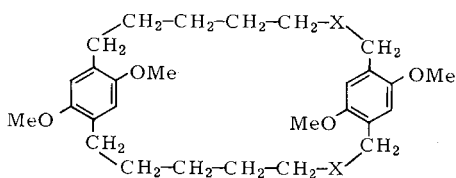
Synthesen in der [6.6]Paracyclophan-Reihe

8,11,20,23-Tetramethoxy[6.6]paracyclophan (23)

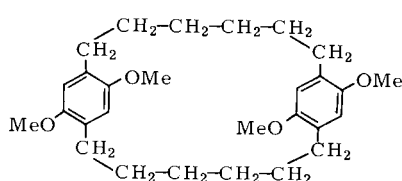
Als Cyclisierungskomponente zur Darstellung von **23** wurde 1,4-Bis(5-brompentyl)-2,5-dimethoxybenzol (**20**) benötigt: Ausgehend von **5** wurde die Verlängerung der beiden Seitenketten um je zwei C-Atome durch doppelte Malonester-Reaktion durchgeführt. Der erhaltene Tetracarbonsäureester **17** wurde partiell hydrolysiert und decarboxyliert zu **18**, welches durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldipentanol (**19**) ergab. Aus **19** entstand mit Phosphortribromid in Toluol **20**.

**17****18**

19: X = OH
20: X = Br



21: X = S
22: X = SO₂

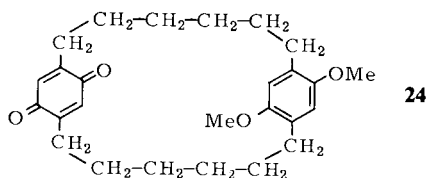
**23**

Die Cyclisierung von **20** mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol³⁾ (Natriumhydroxid, Ethanol/*tert*-Butylalkohol/Toluol, Verdünnungsprinzip) führte in 64proz. Ausbeute zu 9,12,22,25-Tetramethoxy-2,19-dithia[7.7]paracyclophan (**21**), das zum Disulfon **22** oxidiert wurde. Hochvakuum-Gasphasen-Pyrolyse von **22** (520 bis 540°C, 10⁻³ Torr) ergab in 42proz. Ausbeute 8,11,20,23-Tetramethoxy[6.6]paracyclophan (**23**). Eine Isomerentrennung war hier im Gegensatz zu den entsprechend substituierten Verbindungen 3/4 der [5.5]Paracyclophan-Reihe nicht möglich. In Lösung liegen die beiden Isomeren von **23** im Gleichgewicht vor, wie aus der Verdopplung der Methoxy- und Aromaten-Signale im ¹H-NMR-Spektrum hervorgeht (Intensitätsverhältnis etwa 1:1.5; Daten s. exp. Teil).

20,23-Dimethoxy[6](2,5)-*p*-benzochinono[6]paracyclophan (**24**)

Partielle oxidative Demethylierung von **23** mit Diammonium-hexanitratocerat (Acetonitril, -10°C, 2 min) ergab das [6.6]Paracyclophan-Chinhydron **24** (orangerote Kristalle, Schmp. 102–104°C; 30% Ausb.). Analytische und spektroskopische Daten entsprechen der angenommenen Struktur. In den ¹H-NMR-Spektren von **24** treten keine getrennten Signale mehr auf, die den pseudoortho- und pseudogeminalen Konformationen zugeordnet werden könnten; offenbar erfolgt das Hindurchdrehen des

Chinon-Rings durch das Lumen des 20-gliedrigen Makrocyclus schnell in Relation zur NMR-Zeitskala. Für die langwellige Lichtabsorption von **24** [$\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$, $\epsilon = 43$ (in Chloroform)] gilt das oben zu **15/16** Gesagte entsprechend.



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

Experimenteller Teil

1,4-Bis(3-cyanpropyl)-2,5-dimethoxybenzol (*2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldibutannitril*) (**6**): 10.0 g (26.3 mmol) *1,4-Bis(3-brompropyl)-2,5-dimethoxybenzol* (**5**)²⁾ gab man bei 50°C in kleinen Portionen zu einer gerührten Suspension von 2.6 g (53 mmol) Natriumcyanid in 75 ml Dimethylsulfoxid. Danach rührte man noch 1 h bei 50°C und 5 min bei 80°C. Der beim Eingießen in 400 ml Wasser ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert: 7.0 g (97%), farblose Kristalle, Schmp. 91–92°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (272.3) Ber. C 70.56 H 7.40 N 10.28 Gef. C 70.46 H 7.70 N 10.04

2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldibutansäure-dimethylester (**7**): Eine Lösung von 7.0 g (25.7 mmol) **6** in 200 ml Methanol wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff rührte man 3 h bei Raumtemp. und versetzte anschließend mit 300 ml Ethylether. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und in 500 ml Wasser gegeben. Den beim Stehenlassen über Nacht ausgefallenen Niederschlag saugte man ab, trocknete und kristallisierte aus Methanol um: 4.2 g (48%), farblose Kristalle, Schmp. 49–51°C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (338.4) Ber. C 63.88 H 7.74 Gef. C 63.74 H 8.00

2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldibutanol (**8**): Reduktion von 5.6 g (16.5 mmol) **7** mit 2.0 g (52.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml Tetrahydrofuran in üblicher Weise ergab nach Umkristallisation aus Essigester 4.2 g (90%), farblose Nadeln, Schmp. 95–96°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (282.4) Ber. C 68.05 H 9.28 Gef. C 68.33 H 9.48

1,4-Bis(4-brombutyl)-2,5-dimethoxybenzol (**9**): Zu 28.2 g (100 mmol) **8** in 200 ml Toluol tropfte man eine Lösung von 20.0 g (75 mmol) Phosphortribromid in 75 ml Toluol und erwärmte 4 h auf 60°C. Nach Abkühlen schüttelte man dreimal mit je 150 ml Wasser aus, trocknete, dampfte das Toluol i. Vak. ab und chromatographierte aus Dichlormethan an Kieselgel: 20.6 g (51%), farblose Nadeln, Schmp. 45–46°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2$ (408.2) Ber. C 47.08 H 5.92 Br 39.14 Gef. C 47.28 H 5.78 Br 39.01

8,11,20,23-Tetramethoxy-2,17-dithia[6.6]paracyclophan (**10**): Lösungen von 2.04 g (5.0 mmol) **9** in 100 ml Toluol und von 1.1 g (5.0 mmol) *1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol*³⁾ sowie 0.4 g (10 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml Ethanol tropfte man innerhalb 10 h zu einer siedenden Mischung von 1 l Ethanol und 1 l *tert*-Butylalkohol. Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak., Chromatographie des Rückstands aus Dichlormethan an Kieselgel und Umkristallisieren aus Essigester ergab 0.90 g (38%), farblose Würfel, Schmp. 150–151°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,

360 MHz): $\delta = 1.3 - 3.1$ (m, 20H), 3.696 (s, 6H), 3.716 (s, 6H), 6.480 (s, 2H), 6.797 (s, 2H). – MS: $m/z = 476$ (100%, M^+), 312 (70), 178 (12), 165 (64), 164 (26), 151 (12) u. a.

$C_{26}H_{36}O_4S_2$ (476.7) Ber. C 65.63 H 7.85 S 13.62 Gef. C 65.51 H 7.61 S 13.42

8,11,20,23-Tetramethoxy-2,17-dithia[6.6]paracyclophan-2,2,17,17-tetraoxid (11): Zu einer Lösung von 2.38 g (5.0 mmol) **10** in 250 ml Dichlormethan gab man bei Raumtemp. unter Rühren 4.79 g (25 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure (90%) und rührte 3 h. Anschließend wurde die Lösung mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Chromatographie des Rückstands aus Dichlormethan/Aceton (10:1) an Kieselgel und Umkristallisation aus Essigester: 2.4 g (90%), farblose Kristalle, Schmp. 216°C. – MS: $m/z = 540$ (50%, M^+), 476 (3), 412 (40), 326 (5), 312 (6), 165 (33), 164 (17), 151 (12), 149 (50), 91 (100) u. a.

$C_{26}H_{36}O_8S_2$ (540.0) Ber. C 57.82 H 6.71 S 11.87 Gef. C 57.96 H 6.96 S 11.62

7,10,18,21-Tetramethoxy[5.5]paracyclophane (3, 4): In einer Pyrolyseapparatur wurden 1.6 g (3.0 mmol) **11** in Portionen von 200–250 mg bei 600°C/10⁻³ Torr (Verdampfungszone von 275 auf 320°C ansteigend) pyrolysiert. Das Pyrolysat chromatographierte man aus Dichlormethan/Tetrachlormethan (10:1) an Kieselgel. Das erhaltene Produkt enthielt laut ¹H-NMR die Isomeren **3** und **4** etwa im Verhältnis 1:1. Ausb. 390 mg (32%).

4: Das Isomerengemisch kristallisierte man dreimal aus Methanol und anschließend aus *n*-Hexan (75 ml für 250 mg Produkt): farblose Kristalle, Schmp. 194–195°C; Strukturzuordnung durch Röntgen-Strukturanalyse. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 0.5 - 3.1$ (m, 20H), 3.656 (s, 12H), 6.402 (s, 4H). – MS: $m/z = 412$ (100%, M^+), 205 (5), 191 (5), 177 (4), 165 (11), 151 (8) u. a.

3: Aus der Mutterlauge von **4** kristallisierten bei weiterer Konzentration farblose Kristalle vom Schmp. 119°C (aus *n*-Hexan). – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 0.5 - 3.1$ (m, 20H), 3.680 (s, 12H), 6.423 (s, 4H). – MS: $m/z = 412$ (100%, M^+), 205 (4), 191 (5), 177 (5), 165 (11), 151 (8) u. a.

$C_{26}H_{36}O_4$ (412.6) Ber. C 75.69 H 8.80 **4:** Gef. C 75.89 H 8.91

3: Gef. C 75.85 H 9.04

Isomerisierungsversuche: **3** erhitze man in Decalin 22 h auf 195°C, **4** in Dimethylsulfoxid 22 h auf 150°C sowie in Decalin 7 h auf 175–180°C: in allen Fällen zeigten die unveränderten ¹H-NMR-Spektren an, daß keine **3** \rightleftharpoons **4**-Isomerisierung eingetreten war.

9,12,22,25-Tetramethoxy-2,6,15,19-tetrathia[7.7]paracyclophan (12): Eine Lösung von 4.6 g (20 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-dimethoxybenzol und 2.16 g (20 mmol) 1,3-Propandithiol in 500 ml Ethanol/Tetrahydrofuran (1:1) wurde innerhalb 6 h in 2 l siedendes Methanol, dem 10 g Kaliumcarbonat zugesetzt waren, getropft. Nach Abkühlen filtrierte man den Niederschlag ab, dampfte die Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte aus Dichlormethan an Kieselgel: 1.9 g (18%), nach Umkristallisation aus Essigester farblose Würfel, Schmp. 144–145°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): $\delta = 1.55 - 2.0$ (m, 4H), 2.25–2.55 (m, 8H), 3.65 (s, 20H), 6.75 (s, 4H). – MS: $m/z = 540$ (10%, M^+), 328 (65), 164 (100) u. a.

$C_{26}H_{36}S_4O_4$ (540.8) Ber. C 57.74 H 6.71 S 23.71 Gef. C 57.84 H 7.00 S 23.86

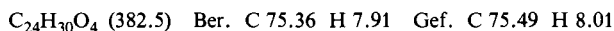
9,12-Dimethoxy-2,6-dithia[7]paracyclophan (14): Bei der Chromatographie des vorstehend beschriebenen Reaktionsansatzes wurden neben **12** noch 0.30 g (6%) **14** isoliert: farblose Kristalle, Schmp. 150–152°C (aus Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): $\delta = 0.42 - 0.63$ (m, 2H), 1.94–2.15 (m, 4H), 3.54 und 4.34 (AB, $J_{AB} = 11.2$, 4H), 3.865 (s, 6H), 6.812 (s, 2H). – MS: $m/z = 270$ (17%, M^+), 195 (9), 164 (100), 149 (9), 135 (20), 134 (45), 121 (15), 119 (10), 106 (17), 105 (12), 104 (12), 91 (40) u. a.

$C_{13}H_{18}S_2O_2$ (270.3) Ber. C 57.77 H 6.71 S 23.72 Gef. C 57.93 H 6.78 S 23.65

9,12,22,25-Tetramethoxy-2,6,15,19-tetrathia[7.7]paracyclophan-2,2,6,6,15,15,19,19-octaoxid (13): Zu einer Lösung von 350 mg (0.65 mmol) **12** in 200 ml Dichlormethan gab man insgesamt 1.1 g (6.45 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure und rührte 36 h bei Raumtemp.; anschließend wurde mit verd. Natronlauge und mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i. Vak. eingedampft: 324 mg (75%) **13** als farbloses Pulver vom Schmp. 340 °C (Zers.), das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden konnte, sondern unmittelbar der Sulfonypyrolyse unterworfen wurde.

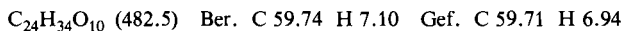
Pyrolyse von 13: 2.0 g (3.0 mmol) **13** wurden in Portionen von 200–250 mg bei 600 °C/10⁻³ Torr pyrolysiert (Verdampfungszone 285–300 °C). Die vereinigten Pyrolysate chromatographierte man aus Dichlormethan/Tetrachlormethan (10:1) an Kieselgel und kristallisierte aus Methanol um: 180 mg (15%) Isomerenmischung **3/4**, laut ¹H-NMR im Verhältnis ≈ 1:1.

18,21-Dimethoxy[5](2,5)-p-benzochinonol[5]paracyclophan (15,16): Zu einer Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **3/4**-Gemisch in 40 ml Acetonitril gab man bei 0 °C und unter starkem Rühren 394 mg (0.72 mmol) Diammonium-hexanitratocerat in 4 ml Wasser. Nach Auftreten eines Niederschlags (2–5 min) versetzte man mit Wasser und extrahierte mit Dichlormethan. Der Extrakt wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man aus Acetonitril/Essigester (20:1) und kristallisierte aus Acetonitril um: 50 mg (53%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 136–137 °C. – ¹H-NMR (s. oben). – MS: *m/z* = 382 (100%, M⁺).



Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als reines **3** oder **4** in die Entmethylierungsreaktion eingesetzt wurden.

1,4-Bis[4,4-bis(methoxycarbonyl)butyl]-2,5-dimethoxybenzol (17): Zu einer aus 2.5 g Natrium und 13.2 g (0.10 mol) Malonsäure-dimethylester in 50 ml Methanol bereiteten Suspension des Natriummalonsäure-dimethylesters gab man 19 g (50 mmol) **5** in kleinen Portionen. Bei 4 h Erhitzen unter Rückfluß fiel ein Niederschlag aus, der nach Abkühlen abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert wurde: 17.7 g (64%), farblose Kristalle, Schmp. 119–120 °C.



2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldipentansäure-dimethylester (18): 17.6 g (36 mmol) **17** wurden in einer Mischung aus 4.7 g Natriumchlorid, 2.7 ml Wasser und 60 ml Dimethylsulfoxid 6 h auf 170 °C erhitzt. Nach Abkühlen gab man in 500 ml Eiswasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser, trocknete, dampfte i. Vak. ab und chromatographierte den öligen Rückstand aus Cyclohexan/Essigester (5:1) an Kieselgel: 10.2 g (76%) **18** als blaßgelbes Öl, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.4–1.8 (m, 8H), 2.25–2.65 (m, 8H), 3.68 (s, 6H), 3.78 (s, 6H), 6.65 (s, 2H). – MS: *m/z* = 366 (100%, M⁺).

2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldipentanol (19): Zu 2.6 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. 9.8 g (31.5 mmol) **18** in 100 ml Tetrahydrofuran. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß kühlte man ab und hydrolysierte durch tropfenweisen Zusatz von 5 ml Wasser. Den ausgefallenen Niederschlag saugte man ab, extrahierte ihn mit heißem Tetrahydrofuran, dampfte das Tetrahydrofuran i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus Ether: 7.6 g (91%), farblose Nadeln vom Schmp. 78–79 °C.



1,4-Bis(5-brompentyl)-2,5-dimethoxybenzol (20): Zu einer Lösung von 7.7 g (25 mmol) **19** in 50 ml Toluol gab man bei Raumtemp. 5.0 g (18.5 mmol) Phosphortribromid in 25 ml Toluol und erwärmte anschließend 3 h auf 60 °C. Man dekantierte die Lösung heiß, schüttelte nach Abkühlen

dreimal mit je 150 ml Wasser aus, trocknete, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand aus Diethylether an Kieselgel: 5.6 g (52%), farblose Nadeln, Schmp. 62–63 °C.

$C_{18}H_{28}Br_2O_2$ (436.2) Ber. C 49.56 H 6.47 Br 36.63 Gef. C 49.52 H 6.46 Br 36.34

9,12,22,25-Tetramethoxy-2,19-dithia[7.7]paracyclophan (21): Lösungen von 2.18 g (5 mmol) **20** in 100 ml Toluol sowie von 1.1 g (5.0 mmol) 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol³⁾ und 0.4 g (10 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml Ethanol tropfte man gleichzeitig innerhalb 6 h zu einer siedenden Mischung von 1 l Ethanol und 1 l *tert*-Butylalkohol. Nach Abdampfen i. Vak. wurde aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert und aus Essigester umkristallisiert: 1.6 g (64%), farblose Kristalle, Schmp. 126–127 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.0 bis 2.7 (m, 20H), 3.65 (s, 6H), 3.70 (s, 10H), 6.65 (s, 2H), 6.52 (s, 2H). – MS: *m/z* = 504 (48%, M⁺), 340 (60), 177 (12), 165 (100), 164 (40), 151 (20) u. a.

$C_{28}H_{40}O_4S_2$ (504.8) Ber. C 66.62 H 7.98 S 12.70 Gef. C 66.82 H 7.79 S 12.88

9,12,22,25-Tetramethoxy-2,19-dithia[7.7]paracyclophan-2,2,19,19-tetraoxid (22): Zu 504.8 mg (1.0 mmol) **21** in 200 ml Dichlormethan gab man unter Eiskühlung 1.06 g (5.0 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure und rührte 1 h bei 0 °C. Ausschütteln mit verd. Natronlauge und mit Wasser, Trocknen, Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie des Rückstands aus Dichlormethan/Aceton (5:1) an Kieselgel führten zu 557 mg (98%), Schmp. 237–238 °C (Zers.).

$C_{28}H_{40}O_8S_2$ (568.8) Ber. C 59.13 H 7.08 S 11.27 Gef. C 59.34 H 7.32 S 11.05

8,11,20,23-Tetramethoxy[6.6]paracyclophan (23): 1.7 g (3.0 mmol) **22** wurden in Portionen von 200–250 mg bei 520–540 °C/10^{–3} Torr (Verdampfungszone 240 °C, Dauer jeweils 1.5 h) pyrolysiert. Das Pyrolysat chromatographierte man aus Dichlormethan an Kieselgel und kristallisierte aus Methanol: 0.55 g (42%), farblose Kristalle, Schmp. 102–103 °C. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 360 MHz, 30 °C): δ = 1.2–1.4 (m, 8H), 1.45–1.65 (m, 8H), 2.1–2.25 (m, 4H), 3.0–3.15 (m, 4H), 3.391 und 3.411 (2s, zus. 12H), 6.429 und 6.456 (2s, zus. 4H). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 360 MHz, 75 °C): δ = 1.2–1.4 (m, 8H), 1.45–1.65 (m, 8H), 2.15–2.25 (m, 4H), 3.0–3.1 (m, 4H), 3.460 (s, 12H), 6.476 (s, 4H). – MS: *m/z* = 440 (100%, M⁺).

$C_{28}H_{40}O_4$ (440.6) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.62 H 9.00

20,23-Dimethoxy[6](2,5)-*p*-benzochinono[6]paracyclophan (24): Zu 50 mg (0.11 mmol) **23** in 20 ml Acetonitril gab man bei –10 °C unter starkem Rühren eine Lösung von 120 mg (0.22 mmol) Diammonium-hexanitratocerat in 2 ml Wasser. Nach 2 min wurde mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen und Einengen des Extrakts i. Vak. chromatographierte man aus Cyclohexan/Essigester (20:1) an Kieselgel und sublimierte bei 90–95 °C (Badtemp.)/0.01 Torr: 13.5 mg (30%), orangefarbene Substanz, Schmp. 102–104 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 1.0–1.7 (m, 16H), 1.9–2.5 (m, 6H), 2.7–3.1 (m, 2H), 3.75 (s, 6H), 6.38 (br. s, 2H), 6.52 (s, 2H). – MS: *m/z* = 410 (100%, M⁺).

$C_{26}H_{34}O_4$ (410.5) Ber. C 76.06 H 8.34 Gef. C 75.95 H 8.54

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger und M. A. Rentea, Chem. Ber. **116**, 3813 (1983), voranstehend.

²⁾ H. A. Staab, A. Döhling und C. Krieger, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1052.

³⁾ H. A. Staab und W. Rebafka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977).

⁴⁾ J. Grütze und F. Vögtle, Chem. Ber. **110**, 1978 (1977).

⁵⁾ Vgl. hierzu N. L. Allinger und T. J. Walter, J. Am. Chem. Soc. **94**, 9267 (1972); A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin und M. Jones jr., ebenda **95**, 1680 (1973).