

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXXIX¹⁾

Chinone und Chinhydron der [2.2]Metacyclophan-Reihe

Heinz A. Staab, Wolfgang R. K. Reibel und Claus Krieger*

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

Eingegangen am 21. März 1984

Ausgehend von den Dithia[3.3]metacyclophanen **5/6**, die durch Cyclisierung entsprechend substituierter Bis(brommethyl)- und Bis(mercaptomethyl)-Verbindungen zugänglich sind, wurden über die Disulfone **7/8** sowie durch Stevens- und Wittig-Umlagerung zu **12/13** und nachfolgende reduktive Entschwefelung die *anti*- und *syn*-Tetramethoxy[2.2]metacyclophane **9** und **10** dargestellt. Versuche der partiellen Demethylierung von **9** und **10** führten durch transanulare Reaktion mit und ohne Verlust der intraanularen Substituenten zu **14 – 17** neben den *anti*- und *syn*-[2.2]-Metacyclophan-Chinhydronen **3** und **4**. Vollständige Entmethylierung und anschließende Oxidation führten zu den isomeren [2.2]Benzochinonophanen **18** und **19**. Katalytische Hydrierung von **19** ergab nicht das Chinhedron **2**, sondern durch transanulare Reaktion das isomere **16**. – Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde aufgrund spektroskopischer Ergebnisse ermittelt, besonders durch ¹H-NMR-Untersuchungen, die auch die eindeutige Zuordnung zur *anti*- und *syn*-Reihe erlaubten. Für **4** und **16** wurden Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt, auf deren Basis die ungewöhnliche sterische Spannung der substituierten [2.2]Metacyclophane diskutiert wird. – Als weitere hochsubstituierte [2.2]Metacyclophane wurden **20** und **21** aus den Vorstufen **23** und **24** dargestellt. Für spektroskopische Vergleiche synthetisierte man **25** und **26** aus **27** über **28**. – Die Elektronenspektren der *anti*- und *syn*-[2.2]Metacyclophan-Chinhydronen **3** und **4** werden im Vergleich zu **9**, **10**, **26**, **18**, **19** und **25** diskutiert. Trotz der sehr unterschiedlichen räumlichen Struktur und der dadurch bedingten völlig verschiedenen Donor-Acceptor-Überlappung werden für **3** und **4** überraschend ähnliche Charge-Transfer-Absorptionen beobachtet.

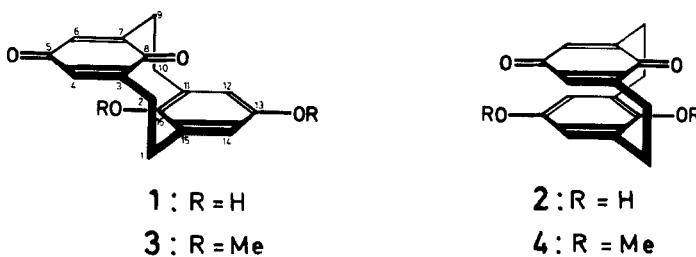
Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXIX¹⁾

Quinones and Quinhydrones of the [2.2]Metacyclophane Series

Starting from dithia[3.3]metacyclophanes **5/6**, which are available by cyclisation of correspondingly substituted bis(bromomethyl) and bis(mercaptomethyl) compounds, via the disulfones **7/8** and by Stevens or Wittig rearrangements to **12/13** and subsequent reductive desulfuration *anti*- and *syn*-tetramethoxy[2.2]metacyclophanes **9** and **10** were prepared. Attempts to partially demethylate **9** and **10** led by transanular reaction with and without loss of intraanular substituents to **14 – 17** in addition to the *anti*- and *syn*-[2.2]metacyclophane quinhydrones **3** and **4**. Complete demethylation and subsequent oxidation resulted in the formation of the isomeric [2.2]benzoquinonophanes **18** and **19**. Catalytic hydrogenation of **19** did not yield the quinhydron **2** but proceeded by transanular reaction to the isomeric **16**. – The structure of the compounds obtained was determined on the basis of spectroscopic results, especially by ¹H NMR investigations which also allowed the unambiguous assignment to the *anti*- and *syn*-series. For **4** and **16** X-ray structure analyses were solved on the basis of which the unusual steric strain of the substituted [2.2]metacyclophanes is discussed. – As further highly substituted [2.2]metacyclo-

phanes **20** and **21** were prepared from the precursors **23** and **24**. For spectroscopic comparison **25** and **26** were synthesized from **27** via **28**. — The electronic spectra of the *anti*- and *syn*-[2.2]metacyclophane quinhydrones **3** and **4** are discussed in comparison to **9**, **10**, **26**, **18**, **19**, and **25**. In spite of the completely different donor-acceptor overlap resulting from the two distinct sterical structures, for **3** and **4** surprisingly similar charge-transfer absorptions are observed.

Die vorausgehende Mitteilung¹⁾ zeigte, daß vierfach in den Positionen 5, 8, 13 und 16 substituierte [2.2]Metacyclophane trotz der leichten transanularen Ausweichreaktion zu Tetrahydropyren-Derivaten zwar nicht in allen, aber doch in einigen Fällen darzustellen waren. Ferner konnten entgegen ursprünglichen Erwartungen auch die entsprechend substituierten *syn*-[2.2]Metacyclophane erhalten werden. Diese Ergebnisse veranlaßten uns, frühere negative Versuche, [2.2]Metacyclophan-Chinhydrone als die einfachsten Vertreter der intramolekularen Chinhydrone mit Metacyclophan-Struktur darzustellen, wieder aufzunehmen. Von besonderem Interesse war dabei, daß zwischen *syn*- und *anti*-Isomeren bezüglich der Donor-Acceptor-Überlappung charakteristische Unterschiede bestehen: Für die *anti*-[2.2]Metacyclophan-Chinhydrone **1** und **3** sind Strukturen zu erwarten, bei denen die Donor- und Acceptor-Einheiten um etwa den Sechsring-Durchmesser parallel zueinander verschoben sind, so daß eine Donor-Acceptor-Anordnung mit geringer Überlappung resultiert. Die *syn*-Isomeren **2** und **4** sollten dagegen Donor-Acceptor-Anordnungen haben, die derjenigen des pseudogeminalen [2.2]Paracyclophan-Chinhydrone ähneln. Neues Interesse haben die Isomerenpaare **1/2** und **3/4** vor allem durch den unerwarteten Befund erhalten, daß Donor-Acceptor-*anti*-Metacyclophane trotz der geringeren Donor-Acceptor-Überlappung Charge-Transfer(CT)-Absorptionsbanden zeigen, die in der Wellenlänge mit denen der entsprechenden *syn*-Isomeren nahezu übereinstimmen und im Vergleich zu jenen sogar eine deutlich höhere Absorptionsintensität haben^{1,2)}.



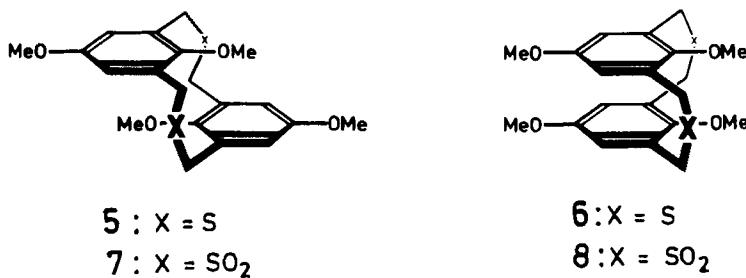
Synthesen und Struktur von *anti*- und *syn*-5,8,13,16-Tetramethoxy-[2.2]metacyclophanen (**9** und **10**)

Syntheseplanung: Zur Synthese von **1**–**4** wurde in Analogie zur Darstellung anderer Cyclophan-Chinhydrone^{2,3)} der Weg über die tetramethoxy-substituierten 2,11-Dithia-[3.3]metacyclophane und die 5,8,13,16-Tetramethoxy[2.2]metacyclophane, die aus den Dithiaphanen oder deren Disulfonen erhältlich sein sollten, angestrebt. Dabei blieb zunächst offen, ob auf diesem Wege auch die Verbindungen der *syn*-Reihe zugänglich

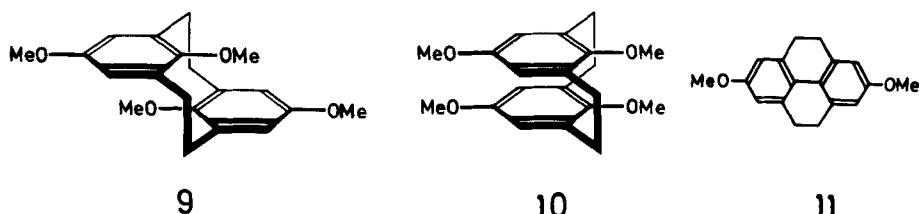
sein würden und wie weitgehend der normale Reaktionsablauf durch die für [2.2]Metacyclophane spezifischen transanularen Reaktionen unterbunden würde.

Während der Durchführung dieser Arbeit⁴⁾ haben *Tashiro, Koya und Yamato*⁵⁾ auf einem völlig anderen Syntheseweg über mehrere Vorstufen mit *anti*-[2.2]Metacyclophan-Struktur das Bis(chinon) **18** der *anti*-[2.2]Metacyclophan-Reihe erhalten. Im Gegensatz zu den Angaben dieser Autoren zeigte sich bei der Nacharbeitung, daß ihre Methode auch einen Zugang in die *syn*-[2.2]Metacyclophan-Reihe bietet, der offenbar übersehen wurde.

anti- und syn-6,9,15,18-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophane (5 und 6): Cyclisierung von 1,3-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol⁶⁾ und 1,3-Bis(mercaptopropyl)-2,5-dimethoxybenzol⁷⁾ (Natriumhydroxid, Toluol/Ethanol/*tert*-Butylalkohol, Verdünnungsprinzip) ergab nach Chromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) und Kristallisation aus Methanol in 50proz. Ausbeute das *syn*-Isomere **6** (Schmp. 164 – 165 °C), neben dem in geringen Mengen auch die *anti*-Verbindung **5** isoliert werden konnte (4% Ausb.; Schmp. 188 – 189 °C). Elementaranalytische und spektroskopische Daten sind im Experimentellen Teil angegeben. Die Zuordnung zur *syn*- und *anti*-Struktur geschah durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (80 MHz, CDCl₃), und zwar aufgrund der kleineren Differenz der chemischen Verschiebungen der Methoxy-Gruppen und der stärkeren Abschirmung der aromatischen Protonen durch den Anisotropie-Effekt des Nachbarrings bei der *syn*-Verbindung **6** [**5**: δ = 3.25 (s, 6 H), 3.38 und 3.85 (AB, J = 13.7 Hz, 8 H), 3.83 (s, 6 H), 6.86 (s, 4 H); **6**: δ = 3.31 und 4.39 (AX, J = 14.8 Hz, 8 H), 3.48 (s, 6 H), 3.70 (s, 6 H), 6.56 (s, 4 H)].



anti- und syn-5,8,13,16-Tetramethoxy[2.2]metacyclophan (9 und 10): Aus **5** und **6** erhielt man durch Oxidation (60proz. Wasserstoffperoxid, Eisessig, Dichlormethan; 3 d, 20 °C) die jeweils entsprechenden Disulfone **7** (58%; Zers. > 320 °C) und **8** (93%; Zers. > 300 °C). Von den spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) ist erwähnenswert, daß die ¹H-NMR-Spektren wie bei **5** und **6** die erwähnten charakteristischen Unterschiede zwischen *anti*- und *syn*-Formen zeigen und daß die Massenspektren im Gegensatz zu anderen Cyclophan-Disulfonen nicht Fragment-Ionen enthalten, die der SO₂-Abspaltung zu **9/10** entsprechen, sondern daß für **7** und **8** jeweils der Basispeak mit m/z = 266 (100%) dem Fragment-Ion des 4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-dimethoxy-pyrens (**11**) entspricht, das durch transanulare Reaktion unter Abspaltung der beiden inneren Methoxy-Gruppen auch aus **9** und **10** entsteht.



Die optimalen Bedingungen für die Pyrolyse von **8** (10^{-3} Torr) wurden in Serien von je 10 Versuchen in Temperaturschritten von 20° zwischen 500 und 580°C und in Abhängigkeit von der eingesetzten Substanzmenge bestimmt. Das Ergebnis zeigt, daß eine solche Optimierung bei Sulfon-Pyrolysen für jeden Einzelfall zweckmäßig ist: während bei 500°C eine durchschnittliche Ausbeute an [2.2]Metacyclophan von nur 28% (nach chromatographischer Reinigung) erhalten wurde, stieg die Ausbeute über 58 und 72% bei 520 bzw. 540°C auf den optimalen Wert 86% bei 560°C , um bei höherer Temperatur wieder abzunehmen (580°C : 70%). Als optimale Ansatzgröße erwies sich bei der benutzten Pyrolyse-Apparatur die Menge von jeweils 180–200 mg⁸⁾. Das Pyrolyseprodukt wurde aus Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert und aus Cyclohexan umkristallisiert, wobei die *anti*-Verbindung **9** (Schmp. 171–172°C) erhalten wurde. Aus der Mutterlauge ließ sich jedoch durch präparative HPLC auch das *syn*-Isomere **10** (Schmp. 136–137°C) rein erhalten, wenn auch nur in einem *syn/anti*-Verhältnis von etwa 1:40.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **9** und **10** entsprechen der Struktur. Eine Strukturzuordnung zu **9** und **10** ist eindeutig aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren möglich, die erwartungsgemäß noch wesentlich ausgeprägter als bei dem Isomerenpaar **7/8** die dort schon diskutierten Effekte zeigen: Bei der *anti*-Verbindung **9** findet man für die an der Molekülperipherie stehenden 5,13-Methoxy-Gruppen $\delta = 3.77$ (s, 6H), für die inneren, dem Anisotropie-Einfluß des Nachbarrings ausgesetzten 8,16-Methoxy-Gruppen dagegen $\delta = 2.92$ (s, 6H); bei dem *syn*-Isomeren zeigen die beiden Gruppen von Methoxy-Protonen entsprechend ihrer ähnlichen Stellung an der Peripherie des Moleküls nur einen geringen Unterschied in den Chemischen Verschiebungen [$\delta = 3.49$ (s, 6H, 8,16-CH₃O) und 3.48 (s, 6H, 5,13-CH₃O)]. Die angegebene Zuordnung der Methoxy-Gruppen, von denen nur diejenigen in 5,13-Position *ortho*-ständige aromatische Protonen haben, wurde durch Kern-Overhauser-Effekt gesichert. Für die aromatischen Protonen findet man bei der *syn*-Verbindung **10** im Vergleich zum *anti*-Isomeren die aufgrund des transanularen Abschirmungseffektes des Nachbarrings erwartete Hochfeld-Verschiebung [**9**: $\delta = 6.61$ (s, 4H); **10**: $\delta = 5.92$ (s, 4H)]. Schließlich besteht bei [2.2]Metacyclophananen ein weiterer Unterschied zwischen *syn*- und *anti*-Formen bei den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der Brücken-Protonen: bei den *syn*-Verbindungen stehen die vicinalen C – H-Bindungen in angennähert ekliptischer Anordnung, so daß sich hohe vicinale Kopplungskonstanten für beide Protonenpaare ergeben; bei der *anti*-Form gilt dies nur für ein Paar *anti*-periplanar stehender Protonen, so daß eine Bestimmung der vicinalen Kopplungskonstanten durch Spektrensimulation eine Unterscheidung von *syn*- und *anti*-Formen gestattet¹⁾. Darauf wurde hier angesichts der völlig klaren Situa-

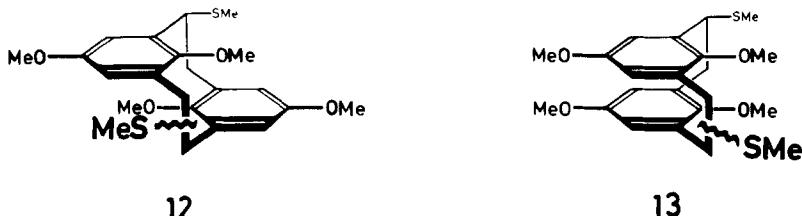
tion verzichtet. Bei den Brücken-Methylen-Protonen gibt es aber noch einen weiteren, unmittelbar aus den Spektren zu entnehmenden Unterschied zwischen *syn*- und *anti*-Formen: bei den *syn*-Isomeren erstreckt sich das Multiplett der Brücken-Protonen – offenbar aufgrund der *cis*- und *trans*-Stellung der beiden Protonen-Sorten zu den Methoxy-Gruppen – über einen größeren Bereich als bei den *anti*-Isomeren. Während **10** für die Methylen-Protonen ein symmetrisches Signal (AA'XX') zweier Multipletts in den Bereichen $\delta = 2.3 - 2.7$ und $3.2 - 3.6$ ergibt, findet man für diese Protonen bei **9** im 80-MHz-Spektrum ein verbreiteres Singulett bei $\delta = 2.63$ für alle Protonen, das erst bei 360 MHz zu einem AA'BB'-System ($\delta = 2.5 - 2.8$) aufspaltet (alle ^1H -NMR-Daten gelten für CDCl_3 -Lösungen).

In den Massenspektren von **9** und **10** fällt auf, daß die sonst bei sterisch gespannten [2.2]Cyclophanen bevorzugte Spaltung in der doppelt „benzylischen“ zentralen C – C-Bindung der Brücken völlig zurücktritt gegenüber der transanularen Reaktion unter Abspaltung der 8,16-Methoxy-Gruppen zu dem substituierten Tetrahydropyren **11**, dessen Ion ($m/z = 266$) in beiden Spektren den Basispeak bildet [**9**: $m/z = 328$ (42 %, M^+), 287 (11), 279 (10), 266 (100), 251 (8); **10**: $m/z = 328$ (28 %, M^+), 266 (100), 251 (11)].

Zur Darstellung von **9** und **10** wurde außer der Disulfon-Pyrolyse auch die Photolyse von **5** und **6** in Trimethylphosphit versucht, zumal auf diesem Wege die Bildung des *syn*-Isomeren **10** mit besserer Ausbeute möglich erschien⁹⁾. Nach der Bestrahlung des *syn*-2,11-Dithia[3.3]metacyclophans **6** (Quecksilber-Hochdrucklampe, Trimethylphosphit, 25 min) konnte chromatographisch neben 40 % des Edukts **6** jedoch nur das *anti*-Isomere **9** in 20proz. Ausbeute isoliert werden; längere Reaktionszeiten ergaben zwar einen höheren Umsatz, jedoch eine niedrigere Ausbeute an **9**.

6 wurde ferner den S-analogen Stevens- und Wittig-Umlagerungen unterworfen, die zu 5,8,13,16-Tetramethoxy-1,9(10)-bis(methylthio)[2.2]metacyclophanen **12** bzw. **13** führen. Von solchen in den Brücken MeS-substituierten [2.2]Metacyclophanen ist die relative Bevorzugung der *syn*-Struktur bekannt¹⁰⁾. Reduktive Entfernung der MeS-Gruppe sollte bei den vierfach substituierten Verbindungen unserer Reihe unter Erhaltung der *syn*-Struktur zu **10** führen. Tatsächlich erwies sich dieser Weg als der einzige in befriedigenden Ausbeuten verlaufende Zugang zur *syn*-Verbindung **10**. Zur Stevens-Umlagerung wurde **6** mit Fluorsulfonsäure-methylester (Dichlormethan, -30°C , quantitativ) zum entsprechenden Bis(methylsulfonium-fluorsulfonat) *S*-methyliert. Dieses wurde mit Kalium-*tert*-butylat (Tetrahydrofuran, 20°C ; 79 %) zu einem Isomeren-Gemisch der Bis(methylthio)[2.2]metacyclophane umgesetzt, das chromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) in *syn*- und *anti*-Isomeren-Fraktionen **13** und **12** getrennt wurde. Die Trennung gelang unter Benutzung der Unterschiede in den ^1H -NMR-Spektren [*syn* (**13**): $\delta = 2.19$ (CH_3S), 3.46 (CH_3O), 3.59 (CH_3O), 5.9 – 6.0 und 6.5 – 6.6 (aromat. H); *anti* (**12**): $\delta = 2.15$ (CH_3S), 2.93 (CH_3O), 3.82 (CH_3O), 6.7 – 6.8 und 7.2 – 7.3 (aromat. H), in CDCl_3 , 60 MHz]. Auf diese Weise wurden in 60proz. Ausbeute Isomere der *syn*-[2.2]Metacyclophane **13** und zu 19 % ein Isomerengemisch der *anti*-[2.2]Metacyclophane **12** erhalten, die jeweils für den anschließenden Reduktionsschritt nicht weiter aufgetrennt zu werden brauchten. Ein ähnliches Ergebnis hatte die S-analoge Wittig-Umlagerung: **6** wurde mit *n*-Butyllithium (Hexan/Tetrahydrofuran, 10 min, 0°C) umgelagert und mit Methyliodid methyliert. Erhalten wurden die

Bis(methylthio)[2.2]metacyclophane der *syn*-Reihe (**13**) in 65proz. Ausbeute neben 9% des *anti*-Isomerengemisches (**12**).



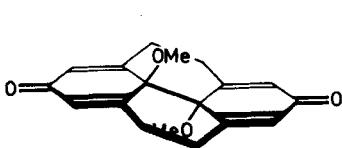
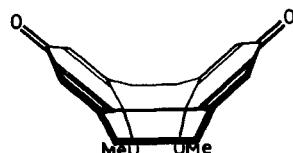
Die reduktive Abspaltung der Methylthio-Gruppe mit Raney-Nickel (Tetrahydrofuran, 8 h, Rückfluß) führte in glatter Reaktion von **12** zu **9** (95 % Ausb.) und von **13** zu **10** (92 % Ausb.). Unter Bedingungen der Birch-Reduktion (s. Exp. Teil) erhielt man aus **12** in 56proz. Ausbeute **9**; Nebenprodukte der Tetrahydropyren-Reihe wurden dabei nicht isoliert. Als aber das *syn*-Isomeren-Gemisch **13** unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt wurde, entstanden unter transanularem Ringschluß und ganzem oder teilweisem Verlust der Methoxy-Gruppen 4,5,9,10-Tetrahydropyren (26 % Ausb.) und 4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-dimethoxypyren (**11**, 19 % Ausb.); das gewünschte **10** entstand in 43proz. Ausbeute. Das unterschiedliche Verhalten von **12** und **13** bezüglich der Bildung transanularer Reaktionsprodukte, das man aufgrund der räumlichen Anordnung von C-8 und C-16 für eine Bindungsbildung bei *syn*- und *anti*-Isomeren eher umgekehrt erwartet hätte, scheint die Folge der größeren sterischen Spannung in den *syn*-Verbindungen zu sein.

Synthesen von Chinhydronen und Chinonen mit *syn*- und *anti*-[2.2]Metacyclophan-Struktur

Demethylierungsversuche von 9 und 10 zu transanularen Reaktionsprodukten: Für die Synthese von **3** und **4** aus **9** bzw. **10** kam die partielle Demethylierung mit nachfolgender Oxidation in Frage, die in den Para- und Metaparacyclophan-Reihen³⁾ ebenso wie bei den [3.3]Metacyclophananen²⁾ zu den **3** und **4** entsprechenden Chinhydron-Verbindungen führte.

Die oxidative Demethylierung von **10** mit Diammonium-hexanitratocerat (Acetonitril, 2,6-Pyridindicarbonsäure-*N*-oxid, 10 min, 20 °C)¹¹⁾ ergab nach Chromatographie (Kieselgel, Chloroform) und Kristallisation aus Toluol in 83proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 220 – 223 °C, die zwar aufgrund von Analysen und hochauflöster Massenspektrometrie der Elementarzusammensetzung der gewünschten Verbindung **4** entsprach (s. Exp. Teil). Das Fehlen einer längerwelligen Charge-Transfer-Absorption und die massenspektrometrische Fragmentierung mit der bevorzugten Abspaltung einer Methyl-, einer ersten und einer zweiten Methoxy-Gruppe [$m/z = 298$ (100 %, M^+), 283 (57), 267 (14), 236 (11)] sprechen ebenso wie die IR- und ^1H -NMR-Spektren (s. unten) für die zu **4** isomere Struktur **15**. Man kann sich **15** entstanden denken durch die bevorzugte Entmethylierung der sterisch weniger gehinderten Methoxy-Gruppen in 5,13-Position von **4** mit anschließender Oxidation zur dreifach verbrück-

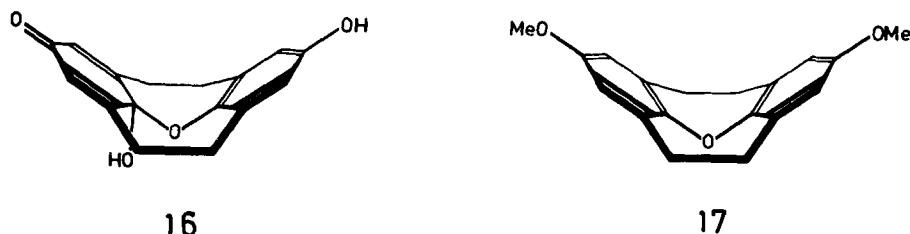
ten, doppelten Dienon-Struktur. Unter denselben Reaktionsbedingungen wird aus der *anti*-Verbindung **9** ebenfalls nicht das gewünschte Chinhhydrone **3** erhalten, sondern ein weiteres Isomeres (30 %, Schmp. 262 – 264 °C, Zers.), dem aufgrund der entsprechenden spektroskopischen Daten die Struktur **14** zugeordnet wird (Daten s. Exp. Teil).

**14****15**

Die Struktur von **14** und **15** einschließlich ihrer Zuordnung zur *anti*- und *syn*-Reihe wird ferner gestützt durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [80 MHz, CDCl_3 ; **14**: $\delta = 2.58$ (br. s, 8 H), 2.90 (s, 6 H), 6.37 (s, 4 H); **15**: $\delta = 2.3 - 3.2$ (AA'BB', 8 H), 3.11 (s, 6 H), 6.16 (s, 4 H)]. Man findet prinzipiell den gleichen Trend in den Unterschieden zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Daten wie bei *anti-syn*-[2.2]Metacyclophan-Isomerenpaaren (s. oben), obwohl die quantitativen Unterschiede dadurch abgeschwächt sind, daß die *syn*-Verbindung **15** durch die C(8) – C(16)-Verknüpfung eine starke Aufspaltung der Ringebenen gegeneinander erfährt, durch die die für *syn*-[2.2]Metacyclophane typischen trans-anularen Effekte reduziert werden. Die getroffene Strukturzuordnung wird ferner gestützt durch den $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit Verbindungen, die **14** insofern ähneln, als bei ihnen die Methoxy-Gruppen durch Methyl-, Ethyl- und Propyl-Gruppen ersetzt sind¹²⁾.

Beim Versuch der Entmethylierung von **10** mit überschüssigem Bortribromid (Dichlormethan, 3 h, –72 °C) und anschließender Oxidation mit Silber(I)-oxid (Aceton, 3 h, 20 °C) wurde nach Chromatographie (Kieselgel, Chloroform) und Kristallisation aus Chloroform eine Substanz (Schmp. 240 – 242 °C; 29 % Ausb.) isoliert, deren Elementarzusammensetzung und Molmasse dem Chinhhydrone **2** entsprach. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) schien mit dieser Struktur vereinbar zu sein [$\delta = 2.3 - 3.0$ und $3.0 - 3.7$ (AA'XX', 8 H), 5.80 (s, 2 H), 6.43 (s, 2 H), 6.59 (br. s, 1 H, H/D-Austausch), 7.95 (br. s, 1 H, H/D-Austausch)]. Zweifel veranlaßte aber das Massenspektrum, bei dem aus dem Molekül-Ion $m/z = 270$ (100 %) zunächst eine HO-Gruppe zu $m/z = 253$ (30) abgespalten wird und das auch sonst eine für Metacyclophan-Chinhydronen untypische Fragmentierung zeigt. Tatsächlich ist die erhaltene Verbindung nicht das Chinhhydrone **2**, sondern nach der Röntgen-Strukturanalyse (s. unten) die Verbindung **16**. Ihre Bildung dürfte auf dem Weg über **2** zustandekommen, dessen intraanulare Hydroxy-Gruppe sich an die räumlich eng benachbarte Carbonyl-Gruppe des Chinon-Rings von **2** halbketal-artig addiert. Für diese Bildungsweise spricht auch, daß **16** das Hauptprodukt der unter milden Bedingungen durchgeführten katalytischen Hydrierung des *syn*-Bis(chinons) **19** ist (s. unten). Wurde das *anti*-Isomere **9** unter den gleichen Bedingungen mit Bortribromid behandelt, entstand weder **16** noch eine entsprechende Verbindung mit *anti*-Anordnung der Sechsringe, für die nach Modellen eine sehr viel größere Ringspannung als für **16** anzunehmen wäre;

neben einem geringen Anteil des Edukts und größerer Mengen höhermolekularer Zersetzungprodukte ließ sich nur in 16proz. Ausbeute **14** isolieren.



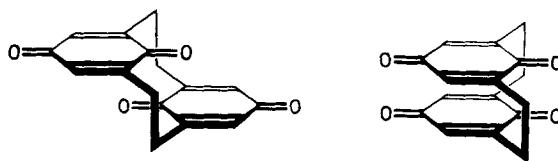
Als weitere unter milden Reaktionsbedingungen verlaufende Entmethylierungsreaktion wurde die Umsetzung von **10** mit Natriumiodid/Chlortrimethylsilan¹³⁾ in Acetonitril versucht. Nach Oxidation mit Silber(I)-oxid (Aceton) erhielt man durch präparative Dünnschichtchromatographie und Kristallisation aus Methanol in 60proz. Ausbeute farblose Nadeln (Schmp. 145 – 146 °C), deren Elementarzusammensetzung und spektroskopische Daten die Struktur **17** beweisen (s. Exp. Teil).

*Synthese der Chinhydrene **3** und **4**:* Wurde unter den gleichen Bedingungen das *anti*-Isomere **9** mit Natriumiodid/Chlortrimethylsilan in Acetonitril umgesetzt, so wurde nach Oxidation mit Silber(I)-oxid zwar überwiegend das Edukt **9** zurückisoliert (66%). Daneben entstand aber ein orangefarbenes Produkt, das sich nach Chromatographie und Kristallisation aus Petrolether als das gewünschte Chinhydron **3** erwies (Schmp. 152 – 153 °C, 7.5 % Ausb.). Der Struktur **3** entsprechen die Elementarzusammensetzung sowie das Massenspektrum [*m/z* = 298 (100%, M⁺), 283 (19), 267 (17)] und die ¹H-NMR-Daten [δ = 2.3 – 3.2 (ABCD, 8 H), 3.48 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 6.28 (s, 2 H), 6.53 (s, 2 H), in CDCl₃, 80 MHz]. Die *anti*-Struktur wird auch hier durch die Differenz der chemischen Verschiebungen der Methoxy-Gruppen, die besonders beim Vergleich mit dem unten beschriebenen *syn*-Isomeren deutlich wird, sowie durch das auf einen engen δ-Bereich konzentrierte ABCD-Multiplett der Brückenprotonen nahegelegt. Im Gegensatz zu dem entsprechenden *anti*-[3.3]Metacyclophan-Chinhydron²⁾ lässt sich für **3** auch bei längerem Erhitzen [24 h, 140 °C, 1,1,2,2-Tetrachlor[1,2-D₂]ethan] keine Umlagerung in das *syn*-Isomere ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Obwohl generell im Vergleich zu entsprechenden Tetramethoxy-Verbindungen bei den Chinhydrenen wegen des geringeren Raumbedarfs der intraanularen Chinon-Carbonyl-Gruppe und der größeren Flexibilität des Chinon-Rings der Umklapp-Prozeß erleichtert ist^{2,14)}, kann bei den [2.2]Metacyclophan-Systemen **3** und **4** eine solche Konformationsänderung nach Modellbetrachtungen ausgeschlossen werden.

Während alle bisherigen Versuche zur Darstellung des *syn*-[2.2]Metacyclophan-Chinhydrons **4** wegen der Bildung transanulärer Reaktionsprodukte trotz der Anwendung relativ milder Entmethylierungsreaktionen fehlschlugen, hatte überraschenderweise die partielle Entmethylierung mit Methylmagnesiumiodid bei 140 °C mit nachfolgender Silber(I)-oxid-Oxidation Erfolg: Chromatographie aus Chloroform an Kieselgel und Kristallisation aus n-Hexan ergaben **4** in orangefarbenen Nadeln (Schmp. 144 – 145 °C; 38 % Ausb.). Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung entspricht der Struktur. Das Massenspektrum ähnelt weitgehend dem des isomeren **3**. Da-

gegen zeigt **4** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für die *syn*-Verbindung zu erwartenden Unterschiede zu **3**: die über 1.7 ppm auseinandergezogenen AA'XX'-Multipletts der Brücken-Protonen, die nahe beieinander liegenden Signale der beiden Methoxy-Gruppen und die Hochfeld-Verschiebung der Sechsring-Protonensignale unter dem transanularen Einfluß des Nachbarrings [$\delta = 2.0 - 2.7$ und $3.0 - 3.7$ (AA'XX', 8H), 3.62 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 5.76 (s, 2H), 6.30 (s, 2H); in CDCl_3 , 80 MHz]. Die sterischen Verhältnisse, die gerade bei **4** von besonderem Interesse waren, konnten durch Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden, deren Ergebnisse im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Die Charge-Transfer-Absorptionen von **3** und **4** werden weiter unten vergleichend behandelt.

Synthese der [2.2](2,6)-p-Benzochinonophane (18, 19) und Versuch ihrer Hydrierung zu den Chinhydronen 1 und 2: Für die katalytische Hydrierung zu den Chinhydronen **1** und **2** interessierten die *anti*- und *syn*-[2.2](2,6)-p-Benzochinonophane (**18** und **19**), von denen **18** schon von Tashiro et al.⁵⁾ auf anderem Wege dargestellt worden war. Die vollständige Entmethylierung der Tetramethoxy[2.2]metacyclophane **9** und **10** sollte nach Oxidation **18** bzw. **19** ergeben. Das *syn*-Bis(chinon) **19** wurde in relativ guter Ausbeute (53 %) erhalten, als **10** mit Methylmagnesiumiodid 30 min auf 170°C erhitzt und anschließend die Oxidation mit Silber(I)-oxid ausgeführt wurde. Die entsprechende Umsetzung der *anti*-Verbindung **9** erforderte wesentlich drastischere Reaktionsbedingungen: selbst nach 3 h bei 210°C waren bei der ganz analogen Aufarbeitung wie bei **19** noch 14 % des Edukts **9** neben nur 9 % des *anti*-Bis(chinons) **18** zu isolieren. Gründe für die geringere Reaktionsfähigkeit von **9** bei der Entmethylierungsreaktion dürften die stärkere sterische Abschirmung der Methoxy-Gruppen an C-8 und C-16 sein sowie die im Vergleich zu **10** erheblich reduzierte Löslichkeit von **9**, das bei der Reaktion mit Methylmagnesiumiodid nach Entfernen des Ethers zum Teil ausfällt. Für **19** (Schmp. 206 – 208°C, Zers.) entspricht die Elementar-Zusammensetzung der angenommenen Struktur, ebenso Massenspektrum und $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die im Vergleich zu denjenigen von **18** die *syn*-Struktur nahelegen [**18**: $\delta = 2.3 - 3.2$ (AA'BB', 8H), 6.46 (s, 4H); **19**: $\delta = 2.2 - 2.9$ und $2.9 - 3.6$ (AA'XX', 8H), 6.29 (s, 4H); in CDCl_3 , 80 MHz]. Für **18** stimmen die spektroskopischen Daten mit denen der Literatur⁵⁾, soweit dort vergleichbare Daten angegeben sind, befriedigend überein.

**18****19**

19 wurde partiell katalytisch hydriert (1 Äquiv. Wasserstoff, vorhydriertes PdO , Dioxan, 20°C, 6 min), wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung dunkelrot färbte, was als Hinweis auf die Bildung des Chinhydrons **2** anzusehen ist. Schon während der Reaktion und bei der Aufarbeitung verblaßte jedoch die Färbung der Lösung, und nach Entfernen des Lösungsmittels wurde nicht das Chinhydron **2**, sondern dessen Isomeres

16 in 77proz. Ausbeute isoliert und mit dem oben beschriebenen, aus **10** durch partielle Entmethylierung erhaltenen Produkt identifiziert. *Tashiro* und Mitarbb.⁵⁾, die versuchten, das *anti*-Chinhydrion **1** aus dem entsprechenden Tetrahydroxy[2.2]metacyclophan durch Luftoxidation zu erhalten, berichten auch hier von einer tiefgefärbten Lösung, die offenbar dem Chinhydrion **1** zuzuschreiben ist, die ebenfalls bei der Aufarbeitung eine farblose Festsubstanz lieferte. Die Autoren begründeten dieses Ergebnis mit der Annahme, daß **1** in festem Zustand durch zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken den Charakter einer Charge-Transfer-Verbindung verliere. Wir halten dies bei einer intramolekularen Donor-Acceptor-Verbindung für sehr unwahrscheinlich. Nach unserer Beobachtung der spontanen Umwandlung des zu **1** isomeren **2** in **16** halten wir es für wahrscheinlicher, daß auch bei **1** bei der Bildung der farblosen Festsubstanz eine chemische Reaktion zwischen den Hydroxy-Gruppen und der Chinon-Einheit bei der Bildung der farblosen Festsubstanz aus der Lösung des Chinhydrions **1** stattfindet. Der Versuch, diese Frage durch katalytische Hydrierung von **18** zu **1** zu klären, hatte wegen der geringen Substanzmengen, die uns von **18** zur Verfügung standen, kein eindeutiges Ergebnis.

Molekülstrukturen von **4** und **16**¹⁵⁾

Röntgen-Strukturanalyse: Angaben über die Kristallparameter von **4** und **16** und über die Meßdaten sind in Tab. 1 angegeben. Intensitäten wurden mit einem Vierkreis-Diffraktometer gemessen ($\text{Mo}-K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Die Strukturlösung geschah nach der direkten Methode (MULTAN), die Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren unter Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome und isotroper Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome. Atomkoordinaten und thermische Parameter für die Nicht-Wasserstoffatome von **4** und **16** enthalten Tab. 2 und 3 (zur Atombezeichnung s. Abb. 1A und 2A).

Tab. 1. Kristall- und Meßparameter von **4** und **16**

Verbindung	4	16
Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$
Molmasse	298.3	270.3
a [pm]	1048.8 (2)	1011.6 (2)
b [pm]	1187.1 (2)	1577.8 (2)
c [pm]	2481.9 (6)	1567.2 (3)
β [$^{\circ}$]	101.64 (3)	—
Raumgruppe	$C2/c$	$Pbca$
Z	8	8
D_x [gcm^{-3}]	1.309	1.435
Max. $\sin \Theta/\lambda$ [nm^{-1}]	6.84	6.63
Zahl der gemessenen Reflexe	4050	3141
Zahl der Reflexe mit $I \geq 1.96\sigma(I)$	3119	2183
R	0.047	0.044

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{equ} (in pm²) für die Nicht-Wasserstoffatome von **4** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

Atom	x	u	z	U _{equ} .	Atom	x	u	z	U _{equ} .
C(1)	0.1510(1)	0.4766(1)	0.19444(6)	617(5)	C(12)	0.1308(1)	0.3149(1)	0.04841(5)	448(3)
C(2)	0.2953(2)	0.4546(1)	0.22104(6)	595(4)	C(13)	0.1531(1)	0.4384(1)	0.04419(5)	443(3)
C(3)	0.3593(1)	0.3676(1)	0.19119(5)	434(3)	C(14)	0.1517(1)	0.4859(1)	0.09307(5)	461(4)
C(4)	0.4517(1)	0.3872(1)	0.16239(6)	585(4)	C(15)	0.1177(1)	0.4278(1)	0.13705(5)	464(4)
C(5)	0.4970(1)	0.2996(1)	0.12880(6)	524(4)	C(16)	0.0785(1)	0.3162(1)	0.12941(5)	445(3)
C(6)	0.4183(1)	0.1964(1)	0.11089(5)	463(4)	C(13*)	0.2183(2)	0.5963(1)	0.08159(?)	728(5)
C(7)	0.3231(1)	0.17582(9)	0.14498(5)	418(3)	C(16*)	-0.0993(1)	0.2738(2)	0.17024(?)	786(6)
C(8)	0.3159(1)	0.2486(1)	0.19306(5)	425(3)	D(5*)	0.58969(9)	0.3156(1)	0.10679(5)	878(4)
C(9)	0.2204(1)	0.0856(1)	0.12926(6)	558(4)	D(8*)	0.2814(1)	0.21156(9)	0.23352(4)	641(3)
C(10)	0.1036(1)	0.1288(1)	0.08054(6)	533(4)	D(13*)	0.1831(1)	0.48029(B)	-0.00168(4)	627(3)
C(11)	0.0962(1)	0.2556(1)	0.080314(5)	431(3)	D(16*)	0.03545(B)	0.25016(9)	0.17101(4)	632(3)

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{equ} (in pm²) für die Nicht-Wasserstoffatome von **16** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

Atom	x	u	z	U _{equ} .	Atom	x	u	z	U _{equ} .
C(1)	0.2839(2)	0.05088(1)	-0.0074(1)	411(6)	C(11)	0.2387(2)	0.0475(1)	0.2331(1)	264(5)
C(2)	0.1965(2)	0.1569(1)	-0.0103(1)	352(6)	C(12)	0.3481(2)	-0.0062(1)	0.2420(1)	382(5)
C(3)	0.2162(2)	0.2094(1)	0.0617(1)	274(5)	C(13)	0.4057(2)	-0.0431(1)	0.1705(1)	383(5)
C(4)	0.3110(2)	0.2667(1)	0.0708(1)	323(5)	C(14)	0.3628(2)	-0.0241(1)	0.0088(1)	334(5)
C(5)	0.3355(2)	0.3092(1)	0.1527(1)	299(5)	C(15)	0.2548(2)	0.0296(1)	0.0782(1)	382(5)
C(6)	0.2606(2)	0.2806(1)	0.2274(1)	287(5)	C(16)	0.1910(2)	0.0600(1)	0.1511(1)	267(5)
C(7)	0.1649(2)	0.2229(1)	0.2205(1)	244(5)	D(8A)	0.0776(1)	0.10911(7)	0.13727(7)	276(3)
C(8)	0.1165(2)	0.1959(1)	0.1338(1)	254(5)	D(5*)	0.4252(1)	0.36208(B)	0.15973(9)	466(4)
C(9)	0.1047(2)	0.1757(1)	0.2940(1)	259(5)	D(8*)	-0.0027(1)	0.23779(7)	0.11192(8)	347(4)
C(10)	0.1840(2)	0.0930(1)	0.3111(1)	311(5)	D(13*)	0.5123(1)	-0.09738(7)	0.17797(B)	371(4)

Molekülstruktur von 4: Abb. 1A zeigt die Struktur von **4** in der Aufsicht senkrecht zum benzoiden Donor-Ring. Man sieht, daß das Molekül einer ekliptischen Anordnung der entsprechenden Atome beider Ringe durch eine Verdrehung der Ringachsen gegenüber einander, die aus der unterschiedlichen Torsion um die Brückenbindungen (Abb. 1B) deutlich wird, aus dem Wege geht. Dafür ist zweifellos die ungewöhnliche sterische Behinderung im Bereich von C(3)/C(8)/C(7) und C(11)/C(16)/C(15) der beiden Ringe verantwortlich. Die Seitenansicht von **4** (Abb. 1B) zeigt, wie sehr durch die trans-anulare Wechselwirkung in diesem Bereich die Sechsringe von der Planarität abweichen. Dies gilt – wie auch sonst bei sterisch gehinderten Chinchydronen – vor allem für den chinoiden Ring, bei dem die Ebene C(3)/C(8)/C(7) gegenüber C(3)/C(4)/C(6)/C(7) um nicht weniger als 27° abgeknickt ist. Die dadurch induzierte Bootform des Chinon-Rings wirkt sich auch auf die sterisch ungehinderte Seite aus, wo der entsprechende Winkel noch 10° beträgt. Auch bei dem benzoiden Ring liegt eine, wenn auch deutlich geringere bootförmige Abweichung von der Planarität vor, wobei „Bug“ und „Heck“ ebenso wie beim Chinon-Ring vom Nachbarring und seinen Substituenten abgewandt sind. Hier beträgt der Winkel C(11)/C(16)/C(15) gegenüber der Basisebene des Bootes C(11)/C(12)/C(14)/C(15) 10.5°, der entsprechende Winkel auf der sterisch

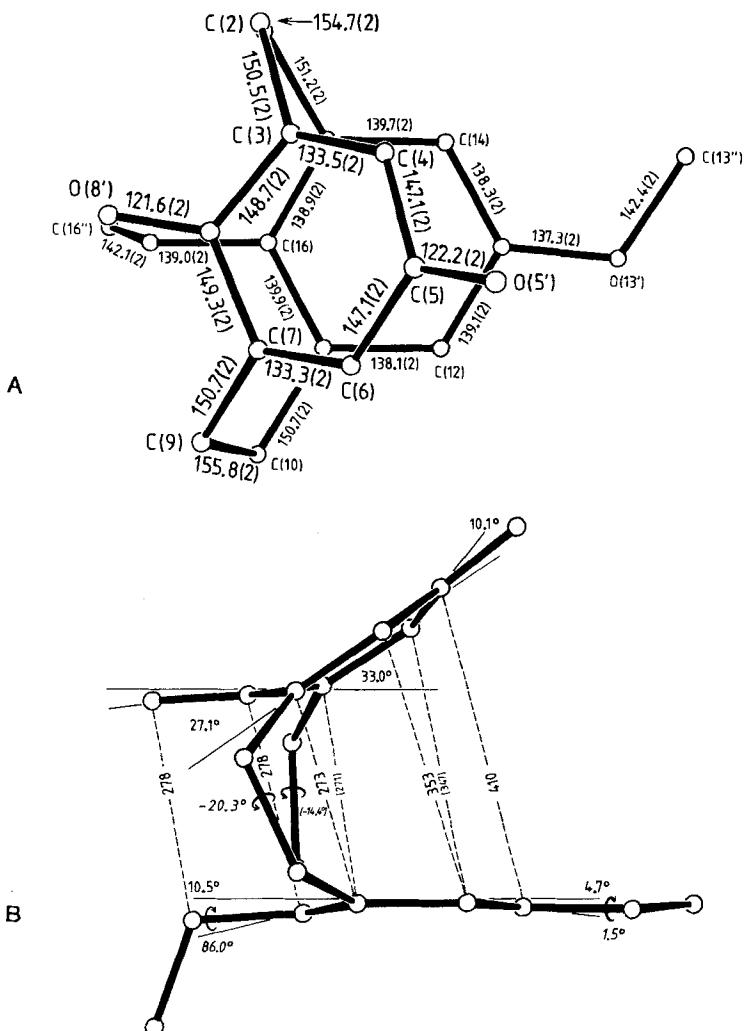


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** in der Projektion auf den benzoiden Donor-Ring (A) und in der Seitenansicht (B)

ungehinderten Seite 4.7°. Die Basisebenen von chinoidem und benzoidem Ring [C(3)/C(4)/C(6)/C(7) gegen C(11)/C(12)/C(14)/C(15)] sind um 33° gegeneinander geneigt. Trotz der erwähnten starken Abwinkelungen und der Verdrehung der Ringe gegeneinander werden für den sterisch besonders beanspruchten Bereich noch immer sehr kurze transanulare Abstände gefunden [z.B. C(3)…C(15) 271 pm, C(7)…C(11) 273 pm, C(8)…C(16) 278 pm, O(8')…O(16') 278 pm]. Dagegen sind wegen der starken Neigung der Ringebenen gegeneinander auf der „aufgeklappten“ Seite des Moleküls die transanularen Abstände größer als es der Summe der van der Waals-Radien

entspricht [z. B. C(5)···C(13) 410 pm, C(6)···C(12) 353 pm, C(4)···C(14) 347 pm, O(5')···O(13') 496 pm]. Wegen seiner starken, aber auf einen bestimmten Teil des Moleküls beschränkten sterischen Hinderung hat das *syn*-[2.2]Metacyclophan-Chinhydron **4** trotz der formalen Ähnlichkeit zum pseudogeminalen [2.2]Paracyclophan-Chinhydron¹⁶⁾ doch eine wesentlich geänderte räumliche Struktur, die natürlich auch die Donor-Acceptor-Überlappung beeinflußt. Der Vergleich zwischen den beiden strukturisomeren Verbindungen wird weiter dadurch eingeschränkt, daß bei **4** wie in allen ähnlichen [2.2]Metacyclophananen^{1,2)} die Methoxy-Gruppe an dem zwischen den Brücken stehenden C(16) nahezu im rechten Winkel aus der Ringebene herausgedreht ist, während die 13-CH₃O-Gruppe ähnlich wie beide Methoxy-Gruppen im entsprechenden [2.2]Paracyclophan praktisch koplanar zum Ring angeordnet ist. Wegen der Aufhebung des mesomeren Effektes der einen Methoxy-Gruppe ist der dimethoxy-substituierte Ring in **4** ein schwächerer Elektronen-Donor als bei den [2.2]Paracyclophananen mit sonst gleichem Substitutionsmuster.

Die Bindungslängen von **4** sind in Abb. 1A eingetragen; sie entsprechen durchweg den für [2.2]Metacyclophananen ermittelten Normwerten. Die Bindungswinkel von **4** gibt Tab. 4 an. Einige transanulare Abstände und ausgewählte Torsionswinkel enthält Abb. 1B.

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

C(2) - C(1) - C(15)	110.9(1)	C(8) - C(7) - C(9)	118.1(1)	C(14) - C(13) - O(13')	124.5(1)
C(1) - C(2) - C(3)	113.6(1)	C(3) - C(8) - C(7)	117.7(1)	C(13) - C(14) - C(15)	120.0(1)
C(2) - C(3) - C(4)	126.0(1)	C(3) - C(8) - O(8')	120.9(1)	C(1) - C(15) - C(14)	120.0(1)
C(2) - C(3) - C(9)	117.0(1)	C(7) - C(8) - O(8')	121.3(1)	C(1) - C(15) - C(16)	120.0(1)
C(4) - C(3) - C(8)	116.2(1)	C(7) - C(9) - C(18)	111.7(1)	C(14) - C(15) - C(16)	118.7(1)
C(3) - C(4) - C(5)	122.2(1)	C(9) - C(18) - C(11)	112.3(1)	C(11) - C(16) - C(15)	121.2(1)
C(4) - C(5) - C(6)	117.2(1)	C(18) - C(11) - C(12)	120.9(1)	C(11) - C(16) - O(16')	118.2(1)
C(4) - C(5) - O(5')	121.4(1)	C(18) - C(11) - C(16)	120.1(1)	C(15) - C(16) - O(16')	120.2(1)
C(6) - C(5) - O(5')	121.1(1)	C(12) - C(11) - C(16)	117.9(1)	C(13) - O(13') - C(13*)	118.1(1)
C(5) - C(6) - C(7)	121.2(1)	C(11) - C(12) - C(13)	121.2(1)	C(16) - O(16') - C(16*)	113.3(1)
C(6) - C(7) - C(8)	116.9(1)	C(12) - C(13) - C(14)	119.8(1)		
C(6) - C(7) - C(9)	125.0(1)	C(12) - C(13) - O(13')	115.6(1)		

Molekülstruktur von 16: Die Röntgenstrukturanalyse von **16** diente primär der Strukturbestimmung dieser Verbindung, die sich aus dem *syn*-Tetramethoxy[2.2]metacyclophan **10** durch Bortribromid-Entmethylierung und anschließende Oxidation sowie durch katalytische Hydrierung des *syn*-Bis(chinons) **19** so überraschend leicht gebildet hatte. Wie die in Abb. 2A gezeigte Aufsicht auf das Molekül zeigt, ist die Struktur **16** eindeutig gesichert: man sieht, daß entsprechend der Bildungsweise aus dem Chinhydron **2** durch Addition der intraanularen Hydroxy-Gruppe an die intraanulare Chinon-Carbonyl-Gruppe ein [2.2]Metacyclophan mit einer zusätzlichen, von C(8) nach C(16) reichenden Sauerstoffbrücke entstanden ist, bei dem der ursprüngliche Chinon-Ring nun als Dienon-System mit einem durch die Halbketal-Bildung vierbindigen C(8) vorliegt. Die Vierbindigkeit von C(8) zusammen mit der Abwinkelung der Ebene C(3)/

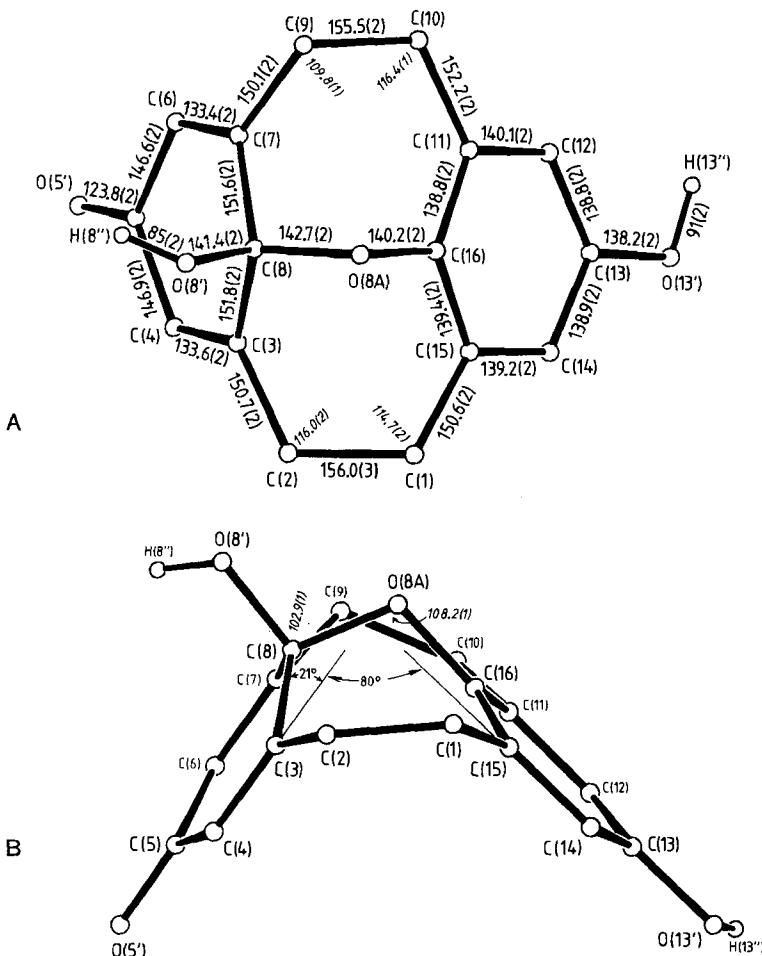


Abb. 2. Molekülstruktur von 16 in der Aufsicht (A) und in einer Seitenansicht (B)

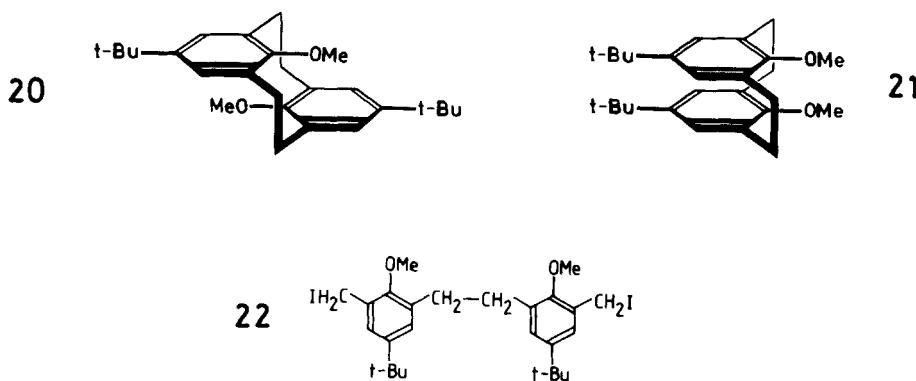
C(8)/C(7) gegen die Ebene C(3)/C(4)/C(6)/C(7) um 21° ergeben eine relativ spannungsfreie Struktur, so daß die leichte Bildung aus dem gerade im Bereich der intraanularen Substituenten besonders stark sterisch gespannten *syn*-[2.2]Metacyclophan-Chinhydron **2** verständlich wird. Der Winkel C(8) – O(8A) – C(16) beträgt 108.2° ; damit zusammenhängend ist der Winkel zwischen dem benzoiden Ring und der Ebene C(3)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7) mit 80° gegenüber normalen *syn*-[2.2]Metacyclophananen beträchtlich aufgeweitet. Die Bindungslängen (Abb. 2A) sind – außer einer leichten Streckung der Brückenbindungen C(1) – C(2) und C(9) – C(10), die auch bei anderen [2.2]Metacyclophananen gefunden wird – im Bereich der Norm. Die Bindungswinkel sind in Tab. 5 aufgelistet.

Tab. 5. Bindungswinkel (in °) von **16** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

C(2) - C(1) - C(15)	114.7(2)	C(8) - C(7) - C(9)	115.1(1)	C(11) - C(12) - C(13)	128.4(2)
C(1) - C(2) - C(3)	116.8(2)	C(3) - C(8) - C(7)	114.5(1)	C(12) - C(13) - C(14)	121.3(2)
C(2) - C(3) - C(4)	123.7(2)	C(3) - C(8) - O(BA)	118.0(1)	C(12) - C(13) - O(1'')	121.3(2)
C(2) - C(3) - C(8)	117.8(2)	C(3) - C(8) - O(B')	109.5(1)	C(14) - C(13) - O(1'')	117.3(2)
C(4) - C(3) - C(8)	119.2(2)	C(7) - C(8) - O(BA)	108.4(1)	C(13) - C(14) - C(15)	119.4(2)
C(3) - C(4) - C(5)	121.9(2)	C(7) - C(8) - O(B')	110.8(1)	C(1) - C(15) - C(14)	123.9(2)
C(4) - C(5) - C(6)	118.0(1)	O(BA) - C(8) - O(B')	102.9(1)	C(1) - C(15) - C(16)	118.1(2)
C(4) - C(5) - O(5'')	120.6(2)	C(7) - C(9) - C(10)	109.8(1)	C(14) - C(15) - C(16)	118.8(2)
C(6) - C(5) - O(5'')	121.8(2)	C(9) - C(10) - C(11)	116.4(1)	C(11) - C(16) - C(15)	123.5(2)
C(5) - C(6) - C(7)	121.3(2)	C(10) - C(11) - C(12)	119.6(2)	C(11) - C(16) - O(BA)	120.4(1)
C(6) - C(7) - C(8)	120.8(2)	C(10) - C(11) - C(16)	123.4(2)	C(15) - C(16) - O(BA)	116.8(1)
C(6) - C(7) - C(9)	124.8(2)	C(12) - C(11) - C(16)	116.9(2)	C(8) - O(BA) - C(16)	108.2(1)

Synthese weiterer [2.2]Metacyclophane

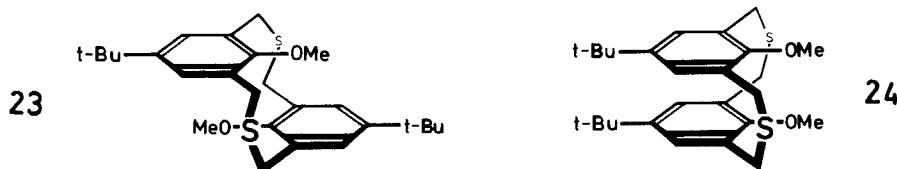
5,13-Di-*tert*-butyl-8,16-dimethoxy[2.2]metacyclophane (20 und 21): Die Synthese des *anti*-[2.2](2,6)-*p*-Benzochinonophans (18) durch Tashiro und Mitarbb.⁵⁾ erfolgte über das Di-*tert*-butyl-dimethoxy[2.2]metacyclophan 20, das zunächst aus 22 durch eine Wurtz-Reaktion, später über das 20 entsprechende Dithia[2.2]metacyclophan (23) dargestellt wurde¹⁷⁾. Daß auf beiden Wegen ausschließlich die *anti*-Form 20 entstanden sein sollte und daß nach den Angaben dieser Autoren selbst das Dithia[3.3]metacyclophan nur in der *anti*-Form 23 gebildet würde, erschien nach den oben und in der vorausgehenden Veröffentlichung¹⁾ mitgeteilten Ergebnissen unwahrscheinlich. Bei der Nacharbeitung der betreffenden Reaktionen in enger Anlehnung an die Literaturvorschriften konnten in der Tat die jeweiligen *syn*-Isomeren 21 und 24 isoliert und charakterisiert werden.



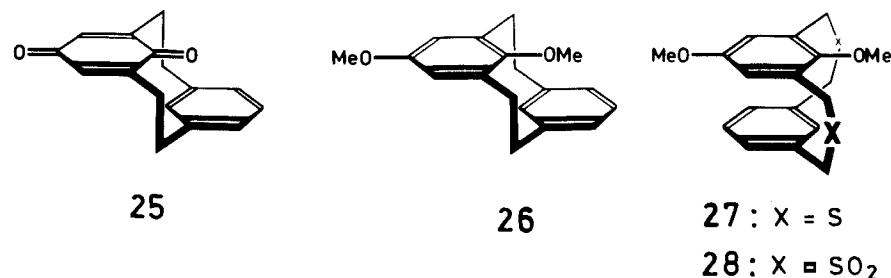
1,2-Bis[5-*tert*-butyl-3-(iodmethyl)-2-methoxyphenyl]ethan (22)¹⁷⁾ ergab mit Phenyllithium (Ether, 15 min) nach Chromatographie an Kieselgel aus Toluol in 15proz. Ausbeute ein Cyclisierungsprodukt mit Schmp. 97–99°C (Zers.) neben einem Isomeren,

dessen spektroskopische Daten mit der beschriebenen *anti*-Verbindung **20** übereinstimmen (3 % Ausb.). Daß die unter unseren Cyclisierungsbedingungen als Hauptprodukt entstandene Verbindung das *syn*-[2.2]Metacyclophan **21** ist, geht aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum sowie vor allem aus der Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Daten für **20** und **21** hervor [**20**: $\delta = 1.31$ (s, 18H), 2.4–2.9 (AA'BB', 8H), 2.90 (s, 6H), 7.02 (s, 4H); **21**: $\delta = 1.08$ (s, 18H), 2.2–2.9 und 3.0–3.7 (AA'XX'), 3.58 (s, 6H), 6.29 (s, 4H); in CDCl₃, 80 MHz]. Die Zuordnung zur *syn*- und *anti*-Reihe basiert wieder auf der Differenz der chemischen Verschiebungen der Methoxy-Protonen, auf dem bei der *syn*-Verbindung weiter auseinandergezogenen AA'XX'-Multiplett der Brücken-Protonen und auf der Hochfeld-Verschiebung der Signale der aromatischen Protonen durch den Anisotropie-Effekt des Nachbarrings ($\Delta\delta = -0.73$ ppm) im Vergleich zum *anti*-Isomeren **20**.

Auch die Cyclisierung von 5-*tert*-Butyl-1,3-bis(chlormethyl)-2-methoxybenzol mit 5-*tert*-Butyl-1,3-bis(mercaptomethyl)-2-methoxybenzol führte entgegen den Literaturangaben nicht ausschließlich zum *anti*-Dithia[3.3]metacyclophan **23**, sondern es ließ sich auch das *syn*-Isomere **24** (Schmp. 176–177 °C; 4 % Ausb.) isolieren (Exp. Teil).



anti-[2](2,6)-*p*-Benzochinono[2]metacyclophan (**25**): Zum spektroskopischen Vergleich mit den [2.2]Metacyclophan-Chinhydronen **3** und **4** wurde das einfache Chinon **25** der *anti*-[2.2]Metacyclophan-Reihe dargestellt. Das als Vorstufe benötigte *anti*-5,8-Dimethoxy[2.2]metacyclophan (**26**) wurde bereits in der vorausgehenden Arbeit beschrieben¹⁾. Seine Darstellung konnte durch Anwendung der Gasphasen-Pyrolyse auf das von 6,9-Dimethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**27**) abgeleitete Disulfon (**28**) wesentlich verbessert werden (Ausb. 50%). Als Nebenprodukt bei dieser Pyrolyse fiel **25** in einer zur Charakterisierung ausreichenden Menge an, so daß von dem Versuch der Entmethylierung von **26** und der nachfolgenden Oxidation zu **25** abgesehen werden konnte. Für **25** (gelbe Nadeln, Schmp. 205–207 °C) wird die Struktur durch elementaranalytische und spektroskopische Daten bestätigt. Die Lichtabsorption von **25**, das wegen der Donor-Wirkung des Benzol-Rings ein schwaches Elektron-Donor-Acceptor-System darstellt, wird nachstehend im Vergleich zu **3** und **4** behandelt.



Charge-Transfer-Absorptionen der dargestellten

[2.2]Metacyclophan-Chinhydronen

Die Elektronenspektren der Di- und Tetramethoxy[2.2]metacyclopahne **26**, **9** und **10** zeigen ähnlich wie die entsprechend substituierten [2.2]Paracyclopahne¹⁶⁾ intensive Absorptionsbanden im Bereich 290 – 310 nm; oberhalb von 320 nm findet man bei diesen Verbindungen keine weiteren Absorptionen. Die [2.2]Benzochinonophane **18** und **19** haben Absorptionen bei 262 nm ($\epsilon \approx 27000$) bzw. 252 nm ($\epsilon \approx 16500$) sowie bei 330 – 340 nm (Absorptionsschultern), die als lokale $\pi - \pi^*$ -Anregungen der *p*-Benzochinon-Einheiten anzusehen sind. Die $n - \pi^*$ -Übergänge der Chinone mit ϵ_{\max} um 100 liegen bei **18** als abgesetzte Bande bei 430 nm, bei **19** als Schulter bei 410 nm (diese und die nachfolgenden Absorptionsdaten beziehen sich auf Lösungen in Chloroform). Bei einem Vergleich dieser Daten mit denen normaler Chinone ist die beträchtliche Deformation der Chinon-Ringe zu berücksichtigen, die aufgrund der Röntgen-Strukturanalyse von **4** für chinoide Systeme in [2.2]Metacyclophanen anzunehmen ist.

Bei [2]Benzochinono[2]metacyclopahne **25**, das nur eine Benzochinon-Einheit enthält, ist die kürzerwellige Absorption ähnlich wie bei **18** und **19** ($\lambda_{\max} = 256$ nm, $\epsilon_{\max} \approx 17800$), doch tritt im Bereich von 300 – 350 nm eine intensive breite Bande auf, deren Absorptionsintensität ($\epsilon_{\max} \approx 2500$) wesentlich größer ist, als einem einzelnen *p*-Benzochinon-Chromophor entspricht. In dieser Bande fallen offenbar die lokale *p*-Benzochinon-Absorption und eine Charge-Transfer(CT)-Absorption des Donor-Acceptor-Cyclophans **25** zusammen, wie durch Berechnungen der Übergangenergien nahegelegt wird¹⁸⁾.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Verbindungen weisen die [2.2]Metacyclophan-Chinhydronen breite CT-Banden im Bereich von 350 – 500 nm auf, deren Intensitäten im Vergleich zu den pseudogeminalen [2.2]Paracyclopah-Chinhydronen¹⁶⁾ überraschend groß sind [**3**: $\lambda_{\max} = 395$ nm, ($\epsilon \approx 1660$); **4**: $\lambda_{\max} = 390$ nm ($\epsilon \approx 2190$)]. Wie bei den entsprechenden Chinhydronen der [3.3]Metacyclophan-Reihe²⁾ sind die Absorptionswellenlängen der CT-Banden von **3** und **4** trotz der ganz verschiedenen räumlichen Orientierung von Donor und Acceptor und entsprechend unterschiedlicher Überlappung zwischen ihnen bei *anti*- und *syn*-Isomeren außerordentlich ähnlich. Allerdings findet man bei dem Isomerenpaar **3/4** im Gegensatz zu den [3.3]Metacyclophan-Chinhydronen²⁾ und den in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Donor-Acceptor-[2.2]Metacyclophanen¹⁾ nicht für das *anti*-Isomere die höhere Absorptionsintensität als bei der *syn*-Verbindung, sondern hier sind die Absorptionsintensitäten umgekehrt, wenn auch die Werte für die *anti*-Verbindung **3** und die *syn*-Verbindung **4** von gleicher Größenordnung sind. Diese Unterschiede können bedingt sein durch sterische Effekte, die – wie die Röntgen-Strukturanalyse von **4** zeigt – über Abweichungen von der Planarität der Donor- und Acceptor-Einheiten oder durch unterschiedliche Neigung und Verdrehung der Ringe gegeneinander die Donor-Acceptor-Wechselwirkungen beeinflussen können. Solche sterischen Effekte sind für [2.2]Metacyclophane mit chinoiden Ringen – also z. B. für **3** und **4** – als besonders ausgeprägt zu erwarten. Trotzdem zeigen auch die hier beschriebenen Donor-Acceptor-Systeme, daß – vergleicht man mit dem großen Absorptionsunterschied zwischen pseudogeminalen und pseudoortho-Paracyclophan-Chinhydronen – in der Metacyclophan-Reihe der

Unterschied zwischen den CT-Absorptionen von *anti-syn*-Isomeren außerordentlich gering ist. Eine theoretische Deutung für dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis wird in der nachfolgenden Arbeit gegeben¹⁹.

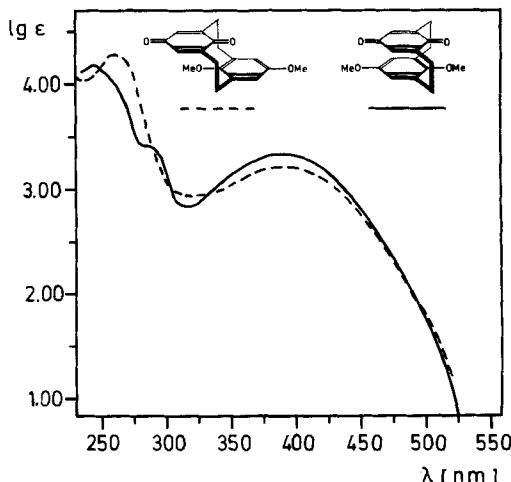


Abb. 3. Charge-Transfer-Absorptionen der *anti-cis*-Isomeren **3** und **4** (in Chloroform)

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

Experimenteller Teil

anti- und syn-6,9,15,18-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophane (5 und 6): Lösungen von 6.48 g (20 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol⁶) in 1 l Toluol sowie von 4.60 g (20 mmol) 2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldimethanthiol⁷) in einer Mischung von 8 ml 5 N NaOH (zur Dimercaptid-Bildung) und 992 ml Ethanol tropfte man synchron unter Stickstoff innerhalb von 40 h in eine siedende Mischung von 1.5 l *tert*-Butylalkohol/Ethanol (2:1). Die Lösungsmittel entfernte man i. Vak. und chromatographierte den Rückstand aus Dichlormethan an Kieselgel, wobei zwei Fraktionen (**5**: $R_F = 0.38$, **6**: $R_F = 0.32$) isoliert wurden. Kristallisation aus Methanol lieferte die reinen Isomeren.

5: 320 mg (4 %), farblose Kristalle, Schmp. 188–189 °C. – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: $m/z = 392$ (100 %, M^+), 227 (6), 196 (11), 195 (14), 181 (7), 166 (20), 165 (19), 151 (15), 149 (20), 135 (9), 121 (10).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ (392.5)	Ber. C 61.20 H 6.16 S 16.34	M^+	392.1115
5:	Gef. C 60.95 H 6.24 S 16.23	M^+ (MS)	392.1120
6:	Gef. C 60.92 H 6.33 S 16.26	M^+ (MS)	392.1082

6: 3.49 g (50 %), farblose Kristalle, Schmp. 164–165 °C. – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: $m/z = 392$ (100 %, M^+), 241 (8), 227 (13), 196 (26), 195 (26), 181 (16), 165 (60), 151 (38), 149 (43), 135 (27), 121 (29).

anti-6,9,15,18-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetraoxid (7): 97 mg (0.25 mmol) **5** wurden in einer Lösung aus 2 ml 60proz. Wasserstoffperoxid, 3 ml Eisessig und 1 ml Dichlormethan 3 d bei 20 °C gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser saugte man ab

und kristallisierte aus Aceton: 66 mg (58 %), Zers. > 320 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 3.24 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 4.04 und 4.56 (AB, J = 14.1 Hz, 8H), 7.20 (s, 4H). – MS: m/z = 456 (12 %, M^+), 266 (100), 251 (6).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}_2$ (456.5)	Ber. C 52.62 H 5.30 S 14.05	M^+	456.0912
7:	Gef. C 52.53 H 5.05 S 14.30	M^+ (MS)	456.0914
8:	Gef. C 52.30 H 5.50 S 13.82	M^+ (MS)	456.0910

syn-6,9,15,18-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetraoxid (8): 1.96 g (5.0 mmol) **6** in einer Lösung von 30 ml 60proz. Wasserstoffperoxid, 15 ml Eisessig und 10 ml Dichlormethan wurden 3 d bei 20 °C gerührt. Anschließend verdünnte man mit 800 ml Wasser, saugte ab und kristallisierte aus Aceton: 2.12 g (93 %), Zers. > 300 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 3.50 (s, 6H), 3.71 (s, 6H), 3.90 und 4.87 (AX, J = 15.1 Hz, 8H), 6.98 (s, 4H). – MS: m/z = 456 (27 %, M^+), 266 (100), 251 (6).

anti- und syn-5,8,13,16-Tetramethoxy[2.2]metacyclophane (9 und 10)

a) Durch Pyrolyse von **8**: 1.872 g (4.1 mmol) **8** wurden in 10 Portionen zu 180 – 200 mg in einer Pyrolyseapparatur⁸⁾ bei 560 °C und 10^{-3} Torr pyrolysiert (Temp. der Verdampfungszone innerhalb von 45 min von 250 auf 300 °C ansteigend). Man löste das am Kühlfinger kristallisierende Pyrolyseprodukt mit 20 ml Dichlormethan ab, sammelte die entsprechend erhaltenen Pyrolysaten der anderen Ansätze und chromatographierte aus Dichlormethan an Kieselgel. Als erste Fraktion (R_F = 0.55) erhielt man **9**, das durch Kristallisation rein erhalten wurde. Aus der Fraktion mit R_F = 0.46 wurde durch präparative Trennung mittels HPLC („reversed phase“, Lichrosorb RP 18, Methanol/Wasser 7:1) **10** isoliert.

9: 1.168 g (86 %), farblose Kristalle, Schmp. 171 – 172 °C. – $^1\text{H-NMR}$ und MS: s. allg. Teil.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (328.4)	Ber. C 73.15 H 7.37	M^+	328.1674
9:	Gef. C 73.21 H 7.50	M^+ (MS)	328.1671
10:	Gef. C 73.25 H 7.59	M^+ (MS)	328.1663

10: 27 mg (2 %) farblose Kristalle, Schmp. 136 – 137 °C. – $^1\text{H-NMR}$ und MS: s. allg. Teil.

b) Durch Photolyse von **6**: 100 mg (0.26 mmol) **6** bestrahlte man 25 min unter Stickstoff in 70 ml Trimethylphosphit mit einer 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (Duranfilter). Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man durch Chromatographie an Kieselgel aus Chloroform neben 40 mg (40 %) unumgesetztem **6** 17 mg (20 %) **9**, identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.

anti- und syn-5,8,13,16-Tetramethoxy-1,9(10)-bis(methylthio)[2.2]metacyclophane (12 und 13, jeweils Isomerengemische)

a) Zu einer Lösung von 7.3 ml (90 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 15 ml Dichlormethan tropfte man bei – 30 °C unter Stickstoff eine Lösung von 11.8 g (30 mmol) **6** in 400 ml Dichlormethan, rührte anschließend bei 20 °C weitere 4 h, gab 100 ml Ether hinzu und saugte den Niederschlag ab, der mit 20 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde: 18.6 g (quantitat.) des Bis(methylsulfonium-fluorsulfonats), das ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion verwendet wurde.

Zu einer Suspension von 2.0 g (3.3 mmol) dieses Salzes in 60 ml Tetrahydrofuran gab man bei 20 °C 810 mg (7.2 mmol) Kalium-*tert*-butylat, säuerte nach 10 min Röhren mit halbkonz. Salzsäure an, gab 20 ml Wasser und 50 ml Dichlormethan hinzu und trennte die organische Phase ab. Nach Waschen mit 20 ml Wasser und Trocknen über Natriumsulfat dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und trennte durch Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan in die Fraktionen der *anti*-Isomeren **12** (R_F = 0.4 – 0.5) und *syn*-Isomeren **13** (R_F = 0.1 – 0.3).

12 (Isomerengemisch): 259 mg (19 %), gelbes Pulver. – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: $m/z = 420$ (100 %, M^+).

13 (Isomerengemisch): 830 mg (60 %), gelbes Öl, teilweise kristallisierend. – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: $m/z = 420$ (100 %, M^+).

b) Zu einer Lösung von 1.0 g (2.6 mmol) **6** in 100 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei 0 °C innerhalb von 10 min unter Stickstoff 3.5 ml (5.6 mmol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan. Nach 5 min Rühren gab man 0.4 ml (6.4 mmol) Methyliodid hinzu, rührte weitere 10 min und dampfte die Lösungsmittel i. Vak. ab. Das Rohprodukt versetzte man mit je 50 ml Dichlormethan und Wasser, säuerte mit 2 N HCl an, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Dichlormethan. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei a): 94 mg (9 %) **12** (Isomerengemisch) und 695 mg (65 %) **13** (Isomerengemisch).

*Reduktion von **12** zu **9** und von **13** zu **10** mit Raney-Nickel*

a) 5.96 g (14.2 mmol) **12** rührte man mit 65 ml „Raney-Nickel T1“ (in THF), frisch bereitet nach Lit.²⁰⁾, 8 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten filtrierte man über eine 3 cm lange Kieselgel-Säule und entfernte das Lösungsmittel i. Vak.: 4.65 g (95 %) **9**, identisch mit dem durch Pyrolyse von **8** erhaltenen Produkt (s. oben).

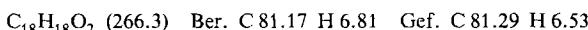
b) 4.94 g (11.8 mmol) **13** ergaben mit 50 ml „Raney-Nickel T1“ unter sonst gleichen Bedingungen 3.54 g (92 %) **10**, identisch mit dem durch Pyrolyse von **8** erhaltenen Produkt.

*Birch-Reduktion von **12** und **13***

a) Zu 120 mg (17 mmol) Lithium, gelöst in 30 ml kondensiertem Ammoniak, tropfte man eine Lösung von 730 mg (1.74 mmol) **12** in 7 ml Tetrahydrofuran und rührte noch 10 min. Zusatz von Ammoniumchlorid bis zum Verschwinden der blauen Farbe und Abdampfen des Ammoniaks er gab einen Rückstand, den man mit 20 ml Wasser und 30 ml Toluol versetzte. Man trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Lösung dreimal mit je 20 ml Toluol, trocknete die vereinigten Toluol-Lösungen über Natriumsulfat und destillierte i. Vak. ab. Nach Chromatographie aus Toluol an Kieselgel ($R_F = 0.45$) erhielt man 321 mg (56 %) **9**, identisch mit dem nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Produkt.

b) Ausgehend von 582 mg (1.38 mmol) **13** erhielt man bei gleicher Reaktionsführung und Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel aus Toluol die folgenden Produkte: A ($R_F = 0.72$): 96 mg (26 %) *4,5,9,10-Tetrahydropyren*, farblose Plättchen, Schmp. 133–135 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.88$ (s, 8H), 7.08 (s', 6H).

B ($R_F = 0.62$): 54 mg (19 %) **11**, farblose Kristalle, Schmp. 176–177 °C (*n*-Hexan). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.84$ (s, 8H), 3.81 (s, 6H), 6.62 (s, 4H). – MS: $m/z = 266$ (100 %, M^+), 251 (35), 133 (8, M^{2+}).



C ($R_F = 0.32$): 194 mg (43 %) **10**, identisch mit dem durch Pyrolyse aus **8** erhaltenen Produkt (s. oben).

*4,5,9,10b,10c-Hexahydro-10b,10c-dimethoxy-2,7-pyrendione (**14** und **15**) durch partielle oxidative Entmethylierung von **9** und **10***

a) Zur Lösung von 170 mg (0.52 mmol) **10** und 1.0 g (5.2 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäure-*N*-oxid in 20 ml Acetonitril und 6 ml Wasser wurden bei 20 °C innerhalb 10 min 2.87 g (5.2 mmol) Diammonium-hexanitratocerat in 15 ml Acetonitril/Wasser (1 : 1) getropft. Nach 30 min Rühren extrahierte man mit 50 ml Chloroform, trocknete den Extrakt über Natriumsulfat, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte an Kieselgel aus Chloroform ($R_F = 0.05$ –0.15).

Nach Kristallisation aus Toluol 129 mg (83 %) **15**, gelbliche Mikrokristalle, Schmp. 220–223 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ und MS: s. allg. Teil.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (298.3)	Ber. C 72.47 H 6.08 M $^+$	298.1205
15:	Gef. C 72.62 H 6.14 M $^+$ (MS)	298.1206
14:	Gef. C 72.58 H 6.18	

b) Analog wurden 144 mg (0.44 mmol) **9** in 40 ml Acetonitril und 12 ml Wasser nach Zusatz von 850 mg (4.4 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäure-*N*-oxid mit einer Lösung von 2.40 g (4.4 mmol) Diammonium-hexanitratocerat in 12 ml Acetonitril/Wasser (1:1) umgesetzt. Aufarbeitung wie bei a) ergab 39 mg (30 %) **14** als gelbliches mikrokristallines Pulver, Schmp. 262–264 °C (Zers., aus Toluol). – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: m/z = 298 (100 %, M $^+$), 283 (10), 267 (48), 239 (27), 236 (40) u. a.

8,13-Dihydroxy-8,16-epoxy[2.2]metacyclophan-5(8H)-on (16): Zu einer Lösung von 157 mg (0.48 mmol) **10** in 20 ml Dichlormethan tropfte man bei –72 °C 1.5 ml (16 mmol) Bortribromid, rührte 3 h, erwärme dann auf 20 °C und rührte weitere 2 h. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser trennte man die wäßrige Phase ab, extrahierte sie fünfmal mit je 50 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Lösungen über Natriumsulfat und dampfte die Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde sofort in 100 ml Aceton gelöst und 3 h mit 300 mg (1.3 mmol) Silber(I)-oxid gerührt. Nach Filtrieren, Einengen des Filtrats und Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform (R_F = 0.05–0.1) erhielt man rohes **16**, das aus Chloroform kristallisiert wurde: 37 mg (29 %), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 240–242 °C. – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: m/z = 270 (100 %, M $^+$), 253 (30), 241 (40), 235 (34), 227 (24), 225 (20), 213 (12), 207 (20), 186 (40), 181 (16), 135 (25), 107 (80). – Röntgen-Strukturanalyse: s. allg. Teil.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270.3)	Ber. C 71.10 H 5.22 M $^+$	270.0892
	Gef. C 71.15 H 5.33 M $^+$ (MS)	270.0873

Aus 153 mg (0.48 mmol) **9** wurde bei gleichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen neben 3 % Edukt 23 mg (16 %) **14** erhalten, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

5,13-Dimethoxy-8,16-epoxy[2.2]metacyclophan (17): 140 mg (0.43 mmol) **10** und 292 mg (1.95 mmol) Natriumiodid in 20 ml Acetonitril wurden nach Zugabe von 0.3 ml (2.7 mmol) Chlortrimethylsilan unter Röhren 2 d unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 24 h erneut 0.2 ml (1.8 mmol) Chlortrimethylsilan zugesetzt wurden. Nach Zusatz von 10 ml Wasser extrahierte man mehrfach mit Ether, trocknete den Extrakt über Natriumsulfat und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand löste man in 40 ml Aceton und rührte nach Zusatz von 400 mg (1.7 mmol) Silber(I)-oxid 3 h bei 20 °C. Filtrieren, Einengen des Filtrats und präparative DC (Kieselgel-Fertigplatten SIL G 200; Macherey und Nagel, Düren) mit Dichlormethan (R_F = 0.3–0.5) ergab nach Kristallisation aus Methanol 72 mg (60 %) **17**, farblose Nadeln, Schmp. 145–146 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 2.3–2.9 und 3.3–3.9 (AA'XX', 8H), 3.66 (s, 6H), 6.40 (s, 4H). – MS: m/z = 282 (100 %, M $^+$), 267 (15), 239 (15), 223 (6).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (282.3)	Ber. C 76.57 H 6.43 M $^+$	282.1256
	Gef. C 76.26 H 6.36 M $^+$ (MS)	282.1262

anti-13,16-Dimethoxy[2]/(2,6)-p-benzoquinono[2]metacyclophan (3): Zu einer Lösung von 149 mg (0.45 mmol) **9** in 80 ml Acetonitril gab man 274 mg (1.82 mmol) Natriumiodid und 0.2 ml (1.82 mmol) Chlortrimethylsilan und erhitzte 3 d unter Rückfluß, wobei nach jeweils 24 h weitere 0.1 ml (0.9 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben wurden. Man hydrolysierte mit 5 ml Wasser, extrahierte fünfmal mit 40 ml Ether, trocknete den Extrakt mit Natriumsulfat und engte i. Vak. ein. Der Rückstand wurde in 100 ml Aceton mit 500 mg (2.1 mmol) Silber(I)-oxid 3 h bei 20 °C gerührt. Nach Abfiltrieren chromatographierte man aus Dichlormethan an Kieselgel-Fertigplatten (s. oben) und erhielt so nach 66 % **9** (aus Fraktionen R_F = 0.26–0.47) als orangefarbene Fraktion **3**

($R_F = 0.04 - 0.12$), das aus Petrolether (60 – 90 °C) kristallisiert wurde: 12 mg (7.5 %), orangefarbene Plättchen, Schmp. 152 – 153 °C. – $^1\text{H-NMR}$ und MS: s. allg. Teil.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (298.3)	Ber. C 72.47 H 6.08 M ⁺	298.1205
3:	Gef. C 72.60 H 5.94 M ⁺ (MS)	298.1198
4:	Gef. C 72.25 H 6.25	

syn-13,16-Dimethoxy[2]/(2,6)-p-benzochinono[2]metacyclophan (**4**): Zu einer Lösung von 333 mg (1.01 mmol) **10** in 20 ml Ether gab man unter Stickstoff eine Lösung von 4.52 mmol Methylmagnesiumiodid in 20 ml Ether, destillierte den Ether ab und erhitzte 1 h auf 140 °C. Nach dem Abkühlen gab man zu dem Rückstand 70 ml Ether, fügte tropfenweise 30 ml Wasser hinzu und extrahierte nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fünfmal mit je 40 ml Ether. Die vereinigten etherischen Lösungen trocknete man über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, löste den Rückstand in 100 ml Aceton und rührte nach Zusatz von 1.0 g (4.3 mmol) Silber(I)-oxid 3 h bei 20 °C. Nach Filtrieren und Einengen des Filtrats i. Vak. chromatographierte man aus Chloroform an Kieselgel-Fertigplatten (s. oben): neben wenig unumgesetztem **10** (3 %) erhielt man aus den Fraktionen mit $R_F = 0.12 - 0.39$ orangefarbene Kristalle, die aus Hexan umkristallisiert wurden: 115 mg (38 %) **4**, Schmp. 144 – 145 °C. – $^1\text{H-NMR}$, MS und Röntgen-Strukturanalyse: s. allg. Teil.

syn-[2.2]/(2,6)-p-Benzochinonophan (**19**): Zu einer Lösung von 149 mg (0.45 mmol) **10** in 10 ml Ether gab man unter Stickstoff eine Lösung von überschüssigem (5.8 mmol) Methylmagnesiumiodid in 10 ml Ether, dampfte das Lösungsmittel ab und erhitzte im Ölbad 30 min auf 170 °C. Aufarbeitung, Oxidation mit Silber(I)-oxid und die chromatographische Reinigung erfolgten wie bei der Darstellung von **4**. Die Chromatographie-Fraktion mit $R_F = 0.05 - 0.15$ kristallisierte man aus Cyclohexan: 64 mg (53 %) **19**, gelbe Mikrokristalle, Schmp. 206 – 208 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: m/z = 268 (100 %, M⁺).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268.3)	Ber. C 71.64 H 4.51 M ⁺	268.0736
	Gef. C 71.51 H 4.36 M ⁺ (MS)	268.0734

anti-[2.2]/(2,6)-p-Benzochinonophan (**18**): Zu 154 mg (0.47 mmol) **9** in 25 ml Ether gab man unter Stickstoff eine Lösung von überschüssigem Methylmagnesiumiodid (6.6 mmol) in 15 ml Ether, dampfte den Ether ab und erhitzte im Ölbad 3 h auf 210 °C. Aufarbeitung des Reaktionsansatzes, Oxidation mit Silber(I)-oxid und Auf trennung der Reaktionsprodukte erfolgten wie bei der **4**-Synthese. Neben 14 % unumgesetztem **9** ($R_F = 0.55 - 0.67$) erhielt man eine gelbe Fraktion ($R_F = 0.32 - 0.43$): 10 mg (9 %, bezogen auf Umsatz) **18**, Zers. > 250 °C (Lit.⁵) 285 – 289 °C). – $^1\text{H-NMR}$: s. allg. Teil. – MS: m/z = 268 (100 %, M⁺).

*Versuch der Darstellung des Chinhydrons **2** durch katalytische Hydrierung von **19**:* 150 mg (0.56 mmol) **19** in 10 ml Dioxan gab man in der Schüttelente zu vorhydrierten 45 mg Palladium-oxid in 4 ml Dioxan. Innerhalb von 6 min war die ber. Menge Wasserstoff (13.8 ml, 0.56 mmol) aufgenommen, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung dunkelrot färbte. Schon beim Absaugen des Katalysators über eine Fritte verblaßte die Farbe der Lösung, aus der nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 117 mg (77 %) **16** in blaßgelben Kristallen erhalten wurden, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

anti- und syn-5,13-Di-tert-butyl-8,16-dimethoxy[2.2]metacyclophane (**20** und **21**): Zu einer Lösung von 1.77 g (2.79 mmol) **22**¹⁷ in 200 ml Ether tropfte man eine Lösung von 3.42 mmol Phenyllithium (aus 0.8 ml Brombenzol und 200 mg Lithium-Draht) in 50 ml Ether. Nach 15 min Röhren goß man auf 100 ml Eiswasser, extrahierte fünfmal mit je 50 ml Ether, trocknete über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol ergab als erste Fraktion nach Umkristallisation aus Methanol 29 mg (3 %) **20**, farblose Kristalle, Schmp.

231 – 232 °C (Lit.¹⁷⁾ 242 – 243 °C). – ¹H-NMR: s. allg. Teil. – MS: *m/z* = 380 (100 %, M⁺), 365 (14), 318 (16), 303 (18), 293 (50), 237 (20), 235 (16), 175 (26), 57 (55).



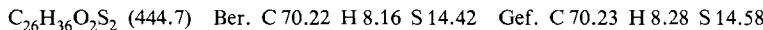
20: Gef. C 82.27 H 9.70

21: Gef. C 82.16 H 9.52

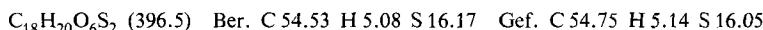
Eine zweite Fraktion der Säulenchromatographie ergab 162 mg (15 %) **21**, Schmp. 97 – 99 °C (Zers.). – ¹H-NMR: s. allg. Teil. – MS: *m/z* = 380 (57 %, M⁺), 365 (14), 318 (47), 303 (46), 293 (53), 237 (27), 235 (20), 175 (40), 91 (20), 57 (100).

syn-6,15-Di-tert-butyl-9,18-dimethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (24): Eine Lösung von 27.87 g (106.7 mmol) 5-*tert*-Butyl-1,3-bis(chlormethyl)-2-methoxybenzol und 27.36 g (106.7 mmol) 5-*tert*-Butyl-1,3-bis(mercaptopromethyl)-2-methoxybenzol¹⁷⁾ in 2 l Toluol tropfte man unter Stickstoff innerhalb 63 h zu 5 l siedendem 2-Methoxyethanol, dem 19.23 g (341.4 mmol) Kaliumhydroxid als Base zugesetzt waren. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. chromatographierte man aus Toluol an Aluminiumoxid. Die erste Fraktion (*R*_F = 0.72) bestand aus 17.98 g (38 %) der *anti*-Verbindung **23**, identisch mit dem von *Tashiro* und *Yamato*¹⁷⁾ beschriebenen Produkt.

Als zweite Fraktion (*R*_F = 0.65) erhielt man 1.85 g (4 %) **24**, Schmp. 176 – 177 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 (s, 18 H), 3.35 und 4.40 (AX, *J* = 14.5, 8 H), 3.51 (s, 6 H), 6.92 (s, 4 H). – MS: *m/z* = 444 (100 %, M⁺), 253 (38), 223 (26), 221 (32), 192 (28), 191 (44), 175 (40).

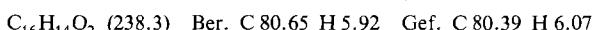


6,9-Dimethoxy-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-2,2,11,11-tetraoxid (28): 2.00 g (6.0 mmol) **27**¹⁾ in 15 ml Dichlormethan versetzte man mit 15 ml Eisessig und 30 ml 60proz. Wasserstoffperoxid und rührte 3 d bei 20 °C. Nach Zugabe von 900 ml Wasser filtrierte man das ausgefallene Disulfon ab und trocknete i. Vak.: 2.0 g (84 %), Zers. > 270 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Dimethylsulfoxid, 80 MHz): δ = 3.53 (s, 3 H), 3.68 (s, 3 H), 4.15 und 4.41 (AX, *J* = 10.4 Hz, 4 H), 4.48 und 4.83 (AX, *J* = 14.7 Hz, 4 H), 6.71 (s, 2 H), 7.61 (s, 1 H), 7.08 (br., s', 3 H). – MS: *m/z* = 396 (18, M⁺), 237 (100) u.a.



anti-5,8-Dimethoxy[2.2]metacyclophan (26): 1.5 g (3.78 mmol) **28** (in sieben Portionen zu je 200 – 250 mg) wurden in einer Pyrolyse-Apparatur⁸⁾ bei 560 °C und 10⁻³ Torr pyrolysiert (Verdampfungszone: von 200 auf 300 °C ansteigend). Das am Kühlfinger abgeschiedene Pyrolysat löste man in 20 ml Dichlormethan. Die entsprechenden Lösungen der übrigen Pyrolyse-Ansätze vereinigte man und chromatographierte aus Toluol an Kieselgel. Als erste Fraktion wurden 510 mg (50 %) **26** erhalten, in allen spektroskopischen Daten übereinstimmend mit dem durch Photolyse von **27** dargestellten Produkt¹⁾.

anti-[2J(2,6)-p-Benzochinono[2]metacyclophan (25): Bei der Chromatographie des Pyrolyse-Produktes von **28** (s. oben) wurde eine zweite gelbe Fraktion erhalten, deren Umkristallisation aus *n*-Hexan 10 mg (1 %) **25** lieferte; gelbe Nadeln, Schmp. 205 – 207 °C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.3 – 3.1 (ABCD, 8 H), 6.39 (s, 2 H), 6.7 – 7.5 (AB₂C, 4 H). – MS: *m/z* = 238 (100, M⁺), 223 (8), 220 (12), 209 (10), 192 (11), 167 (11), 157 (18), 104 (25).



- ¹⁾ XXXVIII. Mitteil.: *H. A. Staab, L. Schanne, C. Krieger und V. Taglieber*, Chem. Ber. **118**, 1204 (1985), voranstehend.
- ²⁾ *H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger*, Chem. Ber. **113**, 241 (1980).
- ³⁾ *H. A. Staab, M. Jörns, C. Krieger und M. Rentzea*, Chem. Ber. **118**, 796 (1985); dort weitere Literaturangaben.
- ⁴⁾ *W. R. K. Reibel*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.
- ⁵⁾ *M. Tashiro, K. Koya und T. Yamato*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3707 (1982); s. auch *M. Tashiro und T. Yamato*, Chem. Lett. **1979**, 595.
- ⁶⁾ *W. J. Moran, E. C. Schreiber, E. Engel, D. C. Behn und J. L. Yamins*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 127 (1952).
- ⁷⁾ *H. A. Staab, C. P. Herz und A. Döhling*, Chem. Ber. **113**, 233 (1980).
- ⁸⁾ *M. Haenel und H. A. Staab*, Tetrahedron Lett. **1970**, 3589; *H. A. Staab und M. Haenel*, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973); Angaben über eine Pyrolyse-Apparatur für größere Ansätze s. *H. A. Staab, R. Hinz, G. H. Knaus und C. Krieger*, Chem. Ber. **116**, 2835 (1983).
- ⁹⁾ Vgl. hierzu *D. Kamp und V. Boekelheide*, J. Org. Chem. **43**, 3470 (1978).
- ¹⁰⁾ *R. H. Mitchell und V. Boekelheide*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1547 (1974).
- ¹¹⁾ *P. Jacob, III, P. S. Callery, A. T. Shulgin und N. Castagnoli jr.*, J. Org. Chem. **41**, 3627 (1976); *L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski und Z. Szulc*, Synthesis **1979**, 521.
- ¹²⁾ *V. Boekelheide und J. B. Phillips*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1545 (1963); *J. B. Phillips und V. Boekelheide*, ebenda **89**, 1695 (1967); *V. Boekelheide und T. Miyasaka*, ebenda **89**, 1709 (1967); *V. Boekelheide und T. A. Hylton*, ebenda **92**, 3669 (1970).
- ¹³⁾ Vgl. *G. A. Olah, S. C. Narang, B. C. Balaram Gupta und R. Malhotra*, J. Org. Chem. **44**, 1247 (1979).
- ¹⁴⁾ *H. A. Staab, B. Starker und C. Krieger*, Chem. Ber. **116**, 3831 (1983).
- ¹⁵⁾ Weitere Angaben zu den Röntgen-Strukturanalysen von **4** und **16** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Registriernummer CSD 50821, der Autorennamen und des Hinweises auf die vorliegende Publikation erhalten werden.
- ¹⁶⁾ *H. A. Staab und W. Rebafka*, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977).
- ¹⁷⁾ *M. Tashiro*, Synthesis **1979**, 921; *M. Tashiro und T. Yamato*, J. Org. Chem. **46**, 1543 (1981).
- ¹⁸⁾ *H. Vogler*, unpubliziert.
- ¹⁹⁾ *H. Vogler, L. Schanne und H. A. Staab*, Chem. Ber. **118**, 1254 (1985), nachstehend.
- ²⁰⁾ *X. A. Dominguez, I. C. Lopez und R. Franco*, J. Org. Chem. **26**, 1625 (1961).

[99/84]