

Cyclophane, IV¹⁾

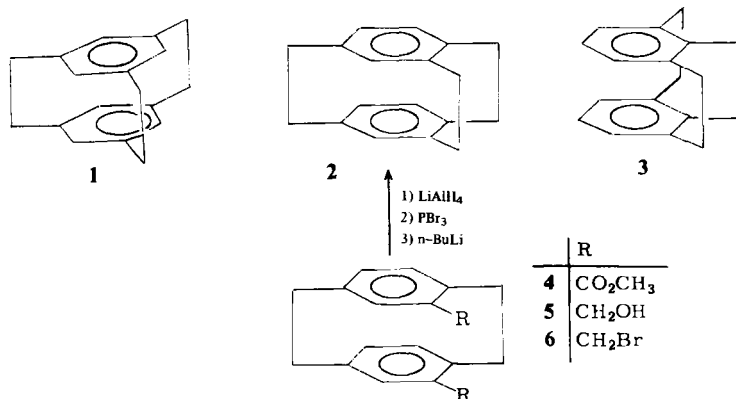
Notiz über einen neuen Zugang zu [2.2.2](1,2,4)Cyclophan

Sabine Trampe, Klaus Menke und Henning Hopf²⁾ *

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 5. April 1976

Von den drei [2.2.2]Cyclophanen 1–3 konnten bislang das (1,3,5)- (1)³⁾ und das (1,2,4)-Isomere (2)⁴⁾ dargestellt werden; 3 ist noch nicht bekannt:



Die geringe Ausbeute bei der ersten, von 4-Acetyl-[2.2]paracyclophan ausgehenden Darstellung von 2^{4,5)} verhinderte seinerzeit ein genaueres Studium seiner chemischen Eigenschaften. In der folgenden Arbeitsvorschrift wird eine einfache Synthese für 2 beschrieben, die von dem leicht zugänglichen⁶⁾ *pseudo-geminalen*⁷⁾ Diester 4 ausgeht und diesen in Anlehnung an die letzten Stufen der Literaturvorschrift⁴⁾ über das Diol 5 und das Dibromid 6 mit einer Gesamtausbeute von 40% in 2 überführt.

Die Anregung, 2 auf diesem Wege herzustellen, stammt von V. Boekelheide, dem auch an dieser Stelle dafür herzlich gedankt sei. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für finanzielle Unterstützung, der Hans-Heinrich-Hütte (Goslar) für die Überlassung von n-Butyllithium.

¹⁾ III. Mittelteil: K. Menke und H. Hopf, *Angew. Chem.* **88**, 152 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 165 (1976).

²⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

³⁾ V. Boekelheide und R. A. Hollins, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3512 (1970).

⁴⁾ D. J. Cram und E. A. Truesdale, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5825 (1973).

⁵⁾ Privatmittel. von Prof. D. J. Cram (Los Angeles) vom 22. 7. 1975; wir danken Prof. Cram für die Überlassung des Kernresonanzspektrums von 2.

⁶⁾ H. Hopf und F. Th. Lenich, *Chem. Ber.* **107**, 1891 (1974).

⁷⁾ H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3517 (1969).

Experimenteller Teil

4,13-Bis(hydroxymethyl)[2.2]paracyclophan (5): In einer Soxhlet-Apparatur wurde während 2 h unter N_2 0.478 g (1.475 mmol) 4,13-Bis(methoxycarbonyl)[2.2]paracyclophan (4)⁶ einer Suspension von 0.114 g (3.00 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml absol. Tetrahydrofuran zugeführt. Nach Abschluß der Extraktion wurde noch 15 h auf 40°C erwärmt, anschließend mit 30 ml Wasser hydrolysiert und die anorganischen Salze durch Behandeln mit 20 ml 2 N HCl in Lösung gebracht; **5** (0.228 g, 58%) bleibt als farbloser Niederschlag zurück (Schmp. 206°C, Lit.⁴⁾ 208–210°C).

NMR ($CDCl_3$ /int. TMS): δ = 6.61 (pseudo-s, 2H, Ar-H), 6.52 (pseudo-s, 4H, Ar-H), 4.60 (pseudo-d, 4H, $-CH_2-O-$), 3.50–2.75 (m, 8H, $-CH_2CH_2-$) und 2.50 ppm (s, 2H, $-O-H$). – IR (KBr): 3180 und 935 ($C-O-H$), 2922, 2850, 1450 ($-CH_2-$), 1590, 1485 und 725 cm^{-1} (Ar-H). – MS: Molpeak bei m/e = 268 ($C_{18}H_{20}O_2$).

4,13-Bis(brommethyl)[2.2]paracyclophan (6): Zu einer Lösung von 0.197 g (0.74 mmol) **5** in 10 ml Methylenchlorid wurde bei $-20^\circ C$ 0.133 g (0.49 mmol) dest. Phosphortribromid in 5 ml Methylenchlorid getropft. Nach 0.5 h wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit einigen ml Wasser versetzt, die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer lieferte 0.224 g (77%) **6** als farblose Kristalle vom Schmp. 133°C, Lit.⁴⁾ 133–135°C.

NMR ($CDCl_3$ /int. TMS): δ = 6.45 (m, 4H, Ar-H), 6.30 (pseudo-s, 2H, Ar-H), 4.33 (AB-q, 4H, J_{AB} = 10.0 Hz, δ_A = 4.57, δ_B = 4.10, $-CH_2-Br$), 3.60–2.70 ppm (m, 8H, $-CH_2CH_2-$). – IR (KBr): 2945, 2923, 2850, 1430 ($-CH_2-$), 1582, 1480, 748 (Ar-H), 606 cm^{-1} ($C-Br$). – MS: Molpeaks bei m/e = 392, 394 und 396 im Verh. 1:2:1 ($C_{18}H_{18}Br_2$).

[2.2.2](1,2,4)Cyclophan (2): Zu einer Lösung von 0.224 g (0.57 mmol) **6** in 40 ml absol. Tetrahydrofuran wurde bei $-78^\circ C$ 1 ml einer 15proz. Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan getropft und nach 0.5 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von Wasser und 2 N HCl wurde portionsweise mit insgesamt 250 ml Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet. Aus dem schwachgelben Rückstand, der nach Entfernung des Lösungsmittels übrigblieb, wurde durch Säulenchromatographie (Merck Kieselgel Typ 60, Benzol/Essigester = 9:1 (v/v)) und Umkristallisation aus Petrolether/Ether 0.119 g (89%) **2** isoliert (farblose Prismen, Schmp. 166–168°C, Lit.⁴⁾ 168–169°C).

NMR ($CDCl_3$ /int. TMD): δ = 6.53–6.00 (m, 6H, Ar-H) und 3.63–2.38 ppm (m, 12H, $-CH_2CH_2-$), in der Feinaufspaltung identisch mit dem Literaturspektrum⁵⁾. – IR (KBr): 2950, 2920, 2850, 1487, 1445, 1408, 913, 805 und 732 cm^{-1} . – UV (Diethylether): λ_{max} = 226 (ϵ = 11700), 290 (393) und 309 nm (sh, 180). – MS: Molpeak bei m/e = 234 ($C_{18}H_{18}$).

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.08 H 7.93

[151/76]