

Triarylmethyl-Systeme, IV<sup>1)</sup>**Synthese und Reaktionen von  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Halogen- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanen***Heinz A. Staab\*, Chi Kuo-chen und Alfred Ruland*Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 24. September 1981

Durch Bromierung der Kohlenwasserstoffe **1a–d** und **6<sup>1)</sup>** wurden  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophane mit  $n = 5–8$  (**2a–d**, **7**) dargestellt. Aus **2a–d** erhielt man die  $\alpha$ -Hydroxy-Verbindungen **3a–d**, von denen aus die  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluor-Derivate **4a–d** bzw. **5a, b** zugänglich waren. – Verbindungen des Typs **2–5** interessierten als Vertreter eines besonderen Triarylmethyl-Systems, für das als Folge der [1.n]Paracyclophan-Struktur ungewöhnliche sterische und elektronische Effekte zu erwarten waren. Die Bildung der  $p,p'$ -überbrückten Triarylmethyl-Radikale **8** aus **2a–d** und ihre Dimerisierung wurden untersucht. Die Geschwindigkeiten der über Carbenium-Ionen **9** verlaufenden Hydrolysen der  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Chlor-Verbindungen **2a–d** bzw. **4a–d** in Wasser/Aceton wurden durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt und mit denen der entsprechenden Di- und Triphenylmethyl-Derivate verglichen. Die Stabilitäten der aus den  $\alpha$ -Hydroxy-Verbindungen **3a–d** in konz. Schwefelsäure erzeugten Carbenium-Ionen **9** mit  $n = 5–8$  wurden ermittelt; ihre Abhängigkeit von  $n$  wird unter dem Gesichtspunkt der sterischen und elektronischen Effekte des  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophan-Systems diskutiert. Einige spektroskopische Daten der Carbanionen **10** werden mitgeteilt.

**Triarylmethyl Systems, IV<sup>1)</sup>****Synthesis and Reactions of  $\alpha$ -Hydroxy- and  $\alpha$ -Halo- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanes**

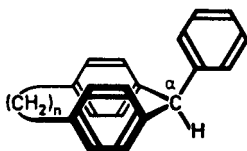
By bromination of hydrocarbons **1a–d** and **6<sup>1)</sup>**  $\alpha$ -bromo- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanes with  $n = 5–8$  (**2a–d**, **7**) were prepared. Via **2a–d**  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanes **3a–d** were obtained, starting from which the  $\alpha$ -chloro and  $\alpha$ -fluoro derivatives **4a–d** and **5a, b**, resp., were synthesized. – Compounds of the types **2–5** were of interest as representatives of a special triarylmethyl system for which, due to the [1.n]paracyclophane structure, unusual steric and electronic effects were to be expected. The formation of  $p,p'$ -bridged triarylmethyl radicals **8** from **2a–d** and their dimerisation were investigated. Rate constants for the hydrolysis of  $\alpha$ -bromo and  $\alpha$ -chloro compounds **2a–d** and **4a–d** proceeding via the carbenium ions **9** were determined in water/acetone by conductivity measurements. Stabilities of **9** ( $n = 5–8$ ), formed from the hydroxy compounds **3a–d** in conc. sulfuric acid, were determined; their dependence on  $n$  is discussed in terms of specific steric and electronic effects of the  $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophane system. Some spectroscopic data are reported for the carbanions **10**.

In der vorausgehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben wir die Synthese von  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophanen mit  $n = 5–8$  (z. B. **1a–d**) beschrieben und die besondere räumliche Anordnung diskutiert, die die aromatischen Ringe in diesen Triarylmethyl-Systemen als Folge

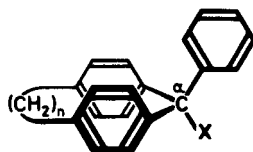
der Paracyclophan-Struktur einnehmen.  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Halogen-Derivate dieser Kohlenwasserstoffe interessierten als Vorstufen der Radikale, Carbenium-Ionen und Carbanionen mit entsprechend  $p,p'$ -überbrückten Triarylmethyl-Systemen. Wir berichten hier über Darstellung und Reaktivität dieser Verbindungen.

### Darstellung von $\alpha$ -Hydroxy- und $\alpha$ -Halogen- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophanen

Bei den schon früher bekannten einfachen [1.n]Paracyclophanen mit  $n \geq 7^2)$  hatte sich die selektive Funktionalisierung am  $\alpha$ -C-Atom als unmöglich erwiesen<sup>3)</sup>. Auch bei **1a**–**d** führten Methoden, die Triphenylmethan glatt zu Triphenylmethanol oxidieren oder selektiv in  $\alpha$ -Stellung halogenieren, zu einer Fülle von Reaktionsprodukten. Allein die Bromierung ließ sich so leiten, daß überwiegend die  $\alpha$ -Brom-Derivate der  $\alpha$ -Aryl[1.n]paracyclophane entstehen; aus ihnen waren die  $\alpha$ -Hydroxy-Verbindungen und aus diesen die  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluor-Derivate zugänglich.

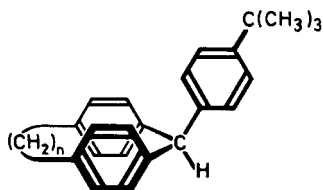


**1a:**  $n = 8$   
**b:**  $n = 7$   
**c:**  $n = 6$   
**d:**  $n = 5$

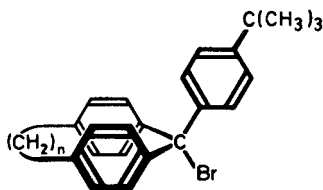


$n \backslash X$	Br	OH	Cl	F
8	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>
7	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>4b</b>	<b>5b</b>
6	<b>2c</b>	<b>3c</b>	<b>4c</b>	<b>4c</b>
5	<b>2d</b>	<b>3d</b>	<b>4d</b>	<b>4d</b>

*$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophane:* Die Verbindungen **1a**–**d** wurden mit Brom in Tetrachlormethan bromiert (500-W-Lampe, 30°C), wobei der Reaktionsverlauf durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie verfolgt wurde (s. Exp. Teil); die Reaktion wurde abgebrochen, sobald die Summe der höherbromierten Nebenprodukte der Menge des noch vorhandenen Ausgangsmaterials etwa entsprach. Die  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -phenyl[1.n]paracyclophane **2a**–**d** konnten in Ausbeuten von 40–45% isoliert werden. Unter entsprechenden Bedingungen ließ sich auch **6** zur  $\alpha$ -Brom-Verbindung **7** bromieren, die wegen der Blockierung aller drei *para*-Positionen der aromatischen Ringe interessierte.



**6:**  $n = 5$



**7:**  $n = 5$

In den Massenspektren von **2a**–**d** findet man die Molekülpeaks ( $I_{rel}$  3–4%) in der für Monobrom-Verbindungen typischen Isotopenverteilung; die dominierende Frag-

mentierung besteht in der Brom-Abspaltung zu den Fragment-Ionen  $m/e = 353, 339, 325$  bzw.  $311$ , die jeweils die Basispeaks bilden. Die weitere Fragmentierung entspricht weitgehend derjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe **1a–d**<sup>1)</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ähneln in  $\delta$ -Werten und Aufspaltungsmuster der Signale denen von **1a–d**, so daß eine größere Änderung der Konformationsverhältnisse durch die Brom-Substitution nicht anzunehmen ist. Nur die Signale der dem Brom-Substituenten unmittelbar benachbarten H(d)- und H(g)-Protonen (Bezeichnung entsprechend Lit.<sup>1)</sup>) sind, wie es zu erwarten war, um  $0.71 - 0.73$  bzw.  $0.24 - 0.26$  ppm gegenüber den entsprechenden Protonen der Kohlenwasserstoffe tieffeldverschoben.

*$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophane:* Die Hydrolyse der Brom-Verbindungen **2a–d** zu den *p,p'*-überbrückten Triarylmethanolen **3a–d** ist im Vergleich zu der von Bromtriphenylmethan deutlich erschwert. Für die präparative Darstellung von **3a–d** war die Umsetzung von **2a–d** in Aceton/Wasser mit Silbernitrat besonders geeignet. Analytische und spektroskopische Daten der erhaltenen Verbindungen entsprechen den Erwartungen.

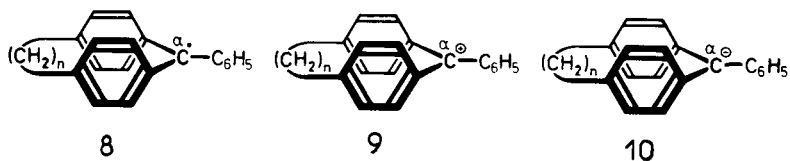
*$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -aryl[1.n]paracyclophane:* Die  $\alpha$ -Chlor-Verbindungen **4a–d**, die durch direkte radikalische Substitution am tertiären  $\alpha$ -C-Atom aus den Kohlenwasserstoffen **1a–d** nicht selektiv darzustellen waren, erhielt man aus **3a–d** durch Austausch der OH-Gruppe gegen Chlor (Thionylchlorid, Pyridin, Tetrachlormethan). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ähneln weitgehend denen der jeweils entsprechenden Brom-Verbindungen. Die Massenspektren von **4a–d** enthalten die Molekülpeaks mit dem für Monochlor-Verbindungen zu erwartenden Isotopenverhältnis; die Basispeaks entsprechen wie bei **2a–d** und im Gegensatz zu **3a–d** (s. Exp. Teil) den durch Abspaltung der  $\alpha$ -Substituenten entstehenden Fragmenten (M – Cl).

*$\alpha$ -Fluor- $\alpha$ -phenyl[1.n]paracyclophane:*  $\alpha$ -Fluor-Derivate der Kohlenwasserstoffe **1** ließen sich aus den Hydroxy-Verbindungen **3** mit Fluorwasserstoff/Pyridin (70/30 Gew.-%)<sup>4)</sup> erhalten. Da diese Reaktion nur mit kleinen Substanzmengen durchgeführt wurde und die Abtrennung von Nebenprodukten sich als schwierig erwies, konnten nur **5a** und **b** in kristallisierter Form und analytisch rein erhalten werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprechen außer einer Tieffeldverschiebung der Signale der dem Fluor-Substituenten benachbarten Protonen weitgehend den Absorptionen der Kohlenwasserstoffe **1a** und **b**. Im Gegensatz zu den Brom- und Chlor-Verbindungen treten in den Massenspektren der Fluor-Verbindungen **5a** und **b** die Molekülpeaks  $m/e = 372$  bzw.  $358$  als Basispeaks auf.

## Bildung und Eigenschaften von Radikalen **8**, Carbenium-Ionen **9** und Carbanionen **10**

Die von den Kohlenwasserstoffen **1a–d** abgeleiteten Radikale **8**, Carbenium-Ionen **9** und Carbanionen **10** waren im Zusammenhang mit den auf mesomere und sterische Effekte zurückgeführten besonderen Eigenschaften der Triarylmethyl-Systeme interessant; denn hier sind zwei der drei aromatischen Ringe von der  $\pi$ -Elektronen-Konjugation mit dem  $\alpha$ -C-Atom ausgenommen, da diese beiden Aryl-Ringe als Teil des [1.n]Paracyclophan-Systems senkrecht zur Ebene C<sub>Ar</sub>–C <sub>$\alpha$</sub> –C<sub>Ar</sub> angeordnet sind<sup>1)</sup>. Außerdem sollte die *p,p'*-Überbrückung in **8–10** bestimmte sterische Konsequenzen für die räumliche Struktur dieser Triarylmethyl-Systeme und damit für deren Stabilität und Reaktivität haben. In diesem Zusammenhang war die Möglichkeit, in **8–10**

sowohl die mesomeren als auch die sterischen Effekte durch Ringerweiterung des [1.n]Paracyclophans ( $n = 5, 6, 7, 8$ ) abgestuft und in definierter Weise zu variieren, besonders wichtig.

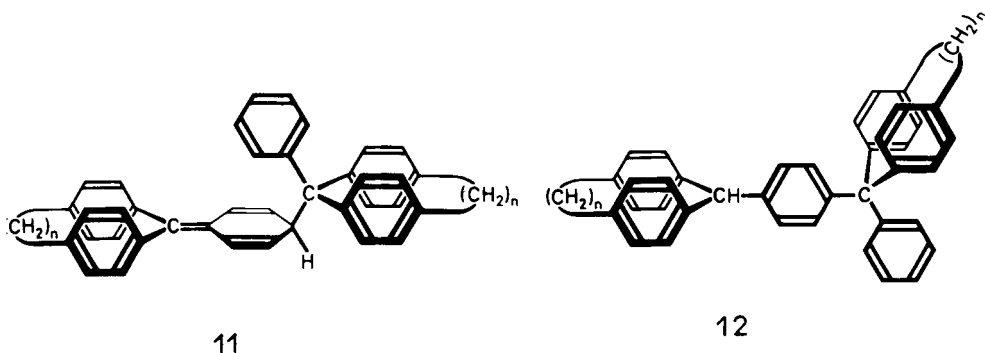


Nachstehend teilen wir einige Beobachtungen zur Bildung, Stabilität und Reaktivität von **8**–**10** mit. Da für diese Untersuchungen wegen der langen Synthesewege zu **2a**–**d**, **3a**–**d** und **4a**–**d** jeweils nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, sind die bisher erhaltenen Ergebnisse unvollständig und bedürfen – besonders hinsichtlich der quantitativen Beschreibung der beobachteten Effekte – der weiteren Überprüfung und Ergänzung.

**Radikale 8:** Bei den von **1a**–**d** abgeleiteten Radikalen **8** ( $n = 8, 7, 6, 5$ ) sollte die Mesomerie-Stabilisierung im Vergleich zu Triphenylmethyl deutlich reduziert sein, weil die beiden im Paracyclophan fixierten Aromaten-Einheiten für die Delokalisation des radikalischen  $\pi$ -Elektronen-Systems nicht zur Verfügung stehen. Außerdem war zu erwarten, daß die sterischen Effekte, die bei einer  $\alpha,\alpha$ -Dimerisierung von **8** wirksam würden, geringer sind als beim symmetrischen Triphenylmethyl-Dimeren<sup>5)</sup>, und daß sie innerhalb der **8**-Reihe von  $n = 8$  zu  $n = 5$  abnehmen.

Tatsächlich beobachtete man im Vergleich zu Bromtriphenylmethan für die Brom-Verbindungen **2a**–**d** bei analogen Reaktionen eine drastisch reduzierte Bildungstendenz der Radikale **8**. Unter Bedingungen, die eine schnelle Radikalbildung aus Bromtriphenylmethan bewirken (z. B. mit Silber oder Quecksilber in sauerstofffreiem  $[D_6]$ Benzol<sup>6)</sup>), ließ sich ausgehend von **2a**–**d** bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachten.

Die Reaktion von **2a**–**d** mit wasserfreiem Chrom(II)-chlorid in Dimethylformamid<sup>7)</sup> führte dagegen bei Raumtemperatur sehr schnell zu dünnschichtchromatographisch einheitlich erscheinenden, farblosen Reaktionsprodukten, die bei präparativer Aufarbeitung in 60–80proz. Ausbeute erhalten wurden. Im Falle von **2c** isolierte man daraus durch Kristallisation aus Ether/*n*-Pentan eine Verbindung vom Schmp. 187–188°C, für die aufgrund von Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die Struktur **12** ( $n = 6$ ) vorgeschlagen wird [MS:  $m/e = 650 (M^+)$ ; <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.15 - 0.25$  (m, 8H), 1.25–1.35 (m, 8H), 2.35–2.45 (m, 8H), 5.36 (s, 1H), 6.72–6.76 (m, 8H), 6.95–6.99 (m, 4H), 7.17 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 7.22 (t',  $J \approx 8$  Hz, 1H), 7.26 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 7.37 (t',  $J \approx 8$  Hz, 2H), 7.68 (d',  $J \approx 8$  Hz, 2H), 7.89 (d',  $J \approx 8$  Hz, 2H), 7.92 (d',  $J \approx 8$  Hz, 2H)]. Unter den Reaktionsbedingungen wird offenbar primär durch  $\alpha,p$ -Dimerisierung von **8** ( $n = 6$ ) gebildetes **11** ( $n = 6$ ) zu **12** ( $n = 6$ ) isomerisiert. Dementsprechend läßt sich generell für die Rohprodukte der Umsetzungen von **2a**–**d** mit Chrom(II)-chlorid in Dimethylformamid <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch zeigen, daß Gemische von **11** und **12** (neben weiteren Reaktionsprodukten) vorliegen.



Die  $\alpha,p$ -Dimeren von **8** wurden jedoch erhalten, als **2a–d** mit Titan(IV)-chlorid/Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran<sup>8)</sup> bei Raumtemperatur umgesetzt wurden. Ausgehend von **2c** wurde dabei **11** ( $n = 6$ ) mit 80% Ausbeute in farblosen Kristallen (Zers.  $> 180^\circ\text{C}$ ; aus Ether/*n*-Pentan) isoliert [MS:  $m/e = 650$  ( $\text{M}^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0 - 0.1$  (m, 8H), 1.1 – 1.4 (m, 8H), 2.35 – 2.45 (m, 8H), 5.34 (br. s, 1H), 6.30 (dd,  $J = 10$  und 4 Hz, 2H), 6.47 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 6.54 (dd,  $J = 10$  und 1.5 Hz, 2H), 6.69 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 6.74 (d',  $J \approx 10$  Hz, 4H), 6.76 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 6.84 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 7.03 (dd',  $J \approx 8$  und 2 Hz, 2H), 7.34 (dd,  $J = 8$  und 2 Hz, 2H), 7.38 – 7.47 (m, 3H), 7.62 (dd,  $J = 8$  und 2 Hz, 2H)].

Hinweise auf die Bildung der  $\alpha,\alpha$ -Dimeren („symm. Hexaarylethane“) wurden bei den Reaktionen der  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -phenyl[1.*n*]paracyclophane **2** nicht erhalten. Auch **2d** mit  $n = 5$ , bei dem in der hier behandelten Verbindungsreihe die sterischen Voraussetzungen für eine  $\alpha,\alpha$ -Dimerisierung als am günstigsten angesehen wurden, verhielt sich ganz analog wie **2c** (s. oben) und die anderen höheren Glieder dieser Reihe. Eine reversible Dissoziation der  $\alpha,p$ -Dimeren **11** in die freien Radikale **8** analog der Bildung des Triphenylmethyls aus dem Triphenylmethyl-Dimeren war nicht nachzuweisen (hierzu stehen quantitative Untersuchungen über einen größeren Temperaturbereich noch aus).

**Carbenium-Ionen 9:** Wie bei den von  $\alpha$ -Aryl[1.*n*]paracyclophanen (**1a–d**) abgeleiteten Radikalen **8** interessierte auch bei den entsprechenden Carbenium-Ionen **9**, wie sich die besondere Struktur dieses  $p,p'$ -überbrückten Triarylmethyl-Systems auf Bildungstendenz und Stabilität im Vergleich zu Diphenyl- und Triphenylmethyl-Kationen auswirken würde. Die Stabilität der Carbenium-Ionen **9** sollte vor allem durch die Ausschaltung des Mesomerieeffektes der beiden im [1.*n*]Paracyclophan-System senkrecht zur Ebene der Bindungen am  $\alpha$ -C-Atom angeordneten Aryl-Ringe reduziert sein. Während für diese Einschränkung der Delokalisation des  $\pi$ -Elektronen-Systems bei den Carbenium-Ionen **9** in der Reihe von  $n = 8$  bis  $n = 5$  wegen der sehr ähnlichen räumlichen Verhältnisse<sup>1)</sup> keine größeren Unterschiede zu erwarten waren, ist in dieser Reihe ein Ringspannungseffekt möglich: der Übergang vom tetravalenten  $\alpha$ -C-Atom zum trigonal-planaren  $\text{sp}^2$ -C-Atom mit optimalen Valenzwinkeln von  $120^\circ$  sollte umso mehr erschwert sein, je größer die Ringspannung bereits im [1.*n*]Paracyclophan ist; diese

Ringspannung nimmt mit der Verkürzung der  $(\text{CH}_2)_n$ -Ketten von  $n = 8$  zu  $n = 5$  stark zu.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Carbenium-Ionen **9** aus den  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl[1.*n*]paracyclophanen (**2a–d**, **4a–d**) wurde bestimmt, indem die Hydrolyse dieser Verbindungen in Wasser/Aceton-Mischungen verfolgt und mit den Hydrolysegeschwindigkeiten der entsprechenden Halogen-Derivate des Di- und Triphenylmethans verglichen wurde. Aus der Annahme eines  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus für diese Reaktionen<sup>9</sup> folgt, daß die Hydrolysegeschwindigkeiten durch den Schritt der Bildung der Carbenium-Ionen bestimmt werden. Für die Hydrolyse der Brom-Verbindungen **2a–d** in Wasser/Aceton (5:95) wurde der Reaktionsablauf durch konduktometrische Bestimmung des gebildeten Bromwasserstoffs ermittelt [Leitfähigkeitsmesser CDM 3, Zelle CDC 304, geeicht mit 0.01000 N KCl-Lösung; Leitfähigkeit des verwendeten Wassers  $\Lambda < 6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , des Acetons  $\Lambda < 2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für **2a–d** und Bromdiphenylmethan bei 30 und 40°C sind in Tab. 1 angegeben. Die Hydrolysegeschwindigkeit von Bromtriphenylmethan ist unter sonst gleichen Bedingungen noch bei  $-10^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  mit  $k_1 = 4.25 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $10.0 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$  um mehr als zwei Zehnerpotenzen höher als die von Bromdiphenylmethan bei 30 bzw.  $40^\circ\text{C}$ . Man beobachtet also die folgende Reihenfolge zunehmender Hydrolysegeschwindigkeiten: **2d** ( $n = 5$ ) < **2c** ( $n = 6$ ) < **2b** ( $n = 7$ ) <  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$  < **2a** ( $n = 8$ )  $\ll (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ . Diese Reihenfolge entspricht qualitativ den Erwartungen für die Stabilität der Carbenium-Ionen **9** (s. unten). Bestimmungen der Aktivierungsparameter für diese Reaktion hatten das interessante, aber noch durch weitere Untersuchungen zu überprüfende Ergebnis, daß die Aktivierungsentropie in der Reihe **2a** bis **d** in Abhängigkeit von der Gerad- und Ungeradzahligkeit der  $(\text{CH}_2)_n$ -Gruppen der Brücken stark alterniert.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Hydrolyse von **2a–d** und Bromdiphenylmethan in Wasser/Aceton (5:95)

Verbindung	$10^6 k_1 [\text{s}^{-1}]$	
	30°C	40°C
<b>2d</b> ( $n = 5$ )	$1.24 \pm 0.03$	$3.40 \pm 0.09$
<b>2c</b> ( $n = 6$ )	$1.83 \pm 0.07$	$7.32 \pm 0.31$
<b>2b</b> ( $n = 7$ )	$13.67 \pm 0.55$	$35.38 \pm 0.50$
<b>2a</b> ( $n = 8$ )	$130.0 \pm 7.2$	$369.3 \pm 6.8$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$	$32.16 \pm 1.55$	$91.06 \pm 1.35$

Die Hydrolysegeschwindigkeiten der Chlor-Verbindungen **4a–d** in dem gleichen Lösungsmittelgemisch, wie es für die Hydrolyse von **2a–d** verwendet wurde, sind bei den gleichen Temperaturen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen kleiner als für **2a–d**. Wegen der langen Halbwertszeiten wurde daher für die Reihe **4a–d** als Solvolyse-Medium Wasser/Aceton (20:80) verwendet. Tab. 2 enthält die bei 30 und  $40^\circ\text{C}$  für die Hydrolyse ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung, deren Abstufung ähnlich wie bei **2a–d** ist. Allerdings geht die Beschleunigung der Reaktion mit abnehmender Ringspannung des [1.*n*]Paracyclophan-Systems nicht so weit wie bei den entsprechenden Brom-Verbindungen; vielmehr bleibt auch die reaktionsfähigste Verbindung **4a** ( $n = 8$ )

in ihrer Reaktivität hinter Chlordiphenylmethan zurück. Auch in dieser Reihe ergab die Bestimmung der Aktivierungsparameter ein starkes Alternieren der Aktivierungsentropie in Abhängigkeit von der Kettenlänge der  $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke im [1.n]Paracyclophan.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Hydrolyse von **4a–d** und von Chlordiphenylmethan in Wasser/Aceton (20:80)

Verbindung	$10^6 k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	
	30 °C	40 °C
<b>4d</b> (n = 5)	1.01 ± 0.10	3.75 ± 0.39
<b>4c</b> (n = 6)	2.07 ± 0.26	8.40 ± 1.11
<b>4b</b> (n = 7)	13.76 ± 0.33	43.12 ± 1.11
<b>4a</b> (n = 8)	74.9 ± 7.2	312.1 ± 31.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	154.8 ± 0.6	430.9 ± 1.8

Mit dem Ziel, die thermodynamische Stabilität der Carbenium-Ionen **9** im Vergleich zu den Di- und Triphenylmethyl-Carbenium-Ionen zu ermitteln, wurde versucht, die Dissoziation der  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl[1.n]paracyclophane (**3a–d**) in konz. Schwefelsäure aus der optischen Dichte der Absorptionen der Carbenium-Ionen im Bereich 430–485 nm zu bestimmen. Die Anwendung der für die Ermittlung der  $\text{p}K_{\text{R}^+}$ -Werte entwickelten Methodik<sup>10)</sup> war im Falle der Verbindungen **3a–d** dadurch erschwert, daß die [1.n]Paracyclophan-Carbenium-Ionen **9**, besonders die mit niedriger Ringglieder-Zahl (n = 5 und 6), in konz. Schwefelsäure irreversible Zersetzungen erleiden. Sämtliche Messungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Schwefelsäure-Konzentrationen wurden daher jeweils 5 min nach dem Ansetzen der Lösungen ausgeführt. Die Rückisolierung der Verbindungen **3** aus diesen Lösungen und ihre Untersuchungen auf Nebenprodukte durch Dünnschichtchromatographie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie zeigten, daß unter diesen Bedingungen Zersetzungsreaktionen noch vernachlässigt werden können. Die erhaltenen  $\text{p}K_{\text{R}^+}$ -Werte für die Dissoziation der Carbinole **3a–d** in konz. Schwefelsäure bei 25 °C zeigt Tab. 3 zusammen mit den parallel dazu ermittelten  $\text{p}K_{\text{R}^+}$ -Werten für Di- und Triphenylmethyl-Kationen (letzterer wurde in befriedigender Übereinstimmung mit Literaturwerten erhalten: –6.55, –6.39<sup>10)</sup>). Für genauere Angaben der thermodynamischen Standardwerte für die Ionisierung der Verbindungen **3a–d** in die Carbenium-Ionen **9** stehen entsprechende Untersuchungen über einen größeren Temperaturbereich noch aus.

Tab. 3.  $\text{p}K_{\text{R}^+}$ -Werte von **3a–d** im Vergleich zu Di- und Triphenylmethanol (s. Text)

Verbindung	<b>3d</b> (n = 5)	<b>3c</b> (n = 6)	<b>3b</b> (n = 7)	<b>3a</b> (n = 8)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$
$\text{p}K_{\text{R}^+}$ (25 °C)	–17.88	–17.75	–16.63	–14.17	–14.21	–6.54

Die bisher vorliegenden kinetischen Daten und thermodynamischen Ergebnisse lassen für die Stabilität der von den  $\alpha$ -Phenyl[1.n]paracyclophanen abgeleiteten Carbenium-Ionen **9** die folgenden Schlüsse zu: Die Bildungstendenz und die thermodynamische Stabilität dieser Carbenium-Ionen sind auf Grund der diskutierten strukturellen Besonderheiten gegenüber normalen Triarylmethyl-Systemen stark reduziert. Mit zu-

nehmender Erweiterung des Paracyclophan-Rings nimmt die Stabilität der Carbenium-Ionen von  $n = 5$  zu  $n = 6$  nur wenig zu. Sowohl aus den kinetischen Daten wie aus den  $pK_R^+$ -Werten geht aber hervor, daß der Übergang von [1.6]- zum [1.7]- und vom [1.7]- zum [1.8]Paracyclophan eine deutliche Steigerung der Carbenium-Ionen-Stabilität mit sich bringt, die voraussichtlich darauf zurückgeführt werden muß, daß [1.7]- und [1.8]Paracyclophane die mit dem Übergang zum  $sp^2$ -hybridisierten Carbenium-Zentrum am  $\alpha$ -C-Atom verbundene Winkelaufweitung besser tolerieren können als die niedrigeren [1. $n$ ]Paracyclophane, die selbst schon mit  $sp^3$ -hybridisiertem  $\alpha$ -C-Atom eine sehr hohe Ringspannung haben<sup>1)</sup>. Aber auch **9** ( $n = 8$ ) erreicht hinsichtlich Bildungstendenz und Stabilität erst etwa die Größenordnung der Diphenylmethyl-Systeme.

**Carbanionen:**  $\alpha$ -Phenyl[1. $n$ ]paracyclophane **1a–d** reagieren bei 20 °C mit überschüssigem *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran zu den Carbanionen **10**. Diese zeigen gegenüber dem analog erhaltenen Triphenylmethylolithium [ $\lambda_{max} = 500$  nm ( $\lg \epsilon = 4.27$ )] deutlich hypsochrome Verschiebungen der langwelligen Absorptionsbanden unter gleichzeitiger Extinktionsabnahme [**10** ( $n = 7$ ):  $\lambda_{max} = 445$  nm ( $\log \epsilon = 3.51$ ); **10** ( $n = 6$ ): 450 (3.53); **10** ( $n = 5$ ): 455 (3.50)].

Aus dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Triphenylmethyl-Anions und des Triphenylmethans geht hervor, daß an der Delokalisation der negativen Ladung der Carbanionen alle drei Aryl-Ringe in gleichem Maße beteiligt sind, wobei die Hochfeldverschiebung der Absorptionen der *para*-Protonen auf eine besonders hohe Elektronendichte in den *para*-Positionen schließen läßt<sup>11)</sup>. Bei **10** ( $n = 7, 6, 5$ ) findet man für die Protonen des nicht in das [1. $n$ ]Paracyclophan-System einbezogenen Aryl-Rings gegenüber den entsprechenden Protonen der Kohlenwasserstoffe **1b, c** und **d** Hochfeldverschiebungen der NMR-Absorptionen von  $-0.70$  bis  $-0.85$  ppm bei den *ortho*-Protonen,  $-0.65$  bis  $-0.75$  ppm bei den *meta*-Protonen und  $-1.35$  bis  $-1.50$  ppm bei den *para*-Protonen; die Absorptionen der aromatischen Protonen des Paracyclophan-Systems werden dagegen beim Übergang von den Kohlenwasserstoffen **1b–d** zu den Carbanionen bei den *ortho*-Protonen sogar leicht tieffeldverschoben (um  $+0.1$  ppm), während sich für die *meta*-Protonen mit  $-0.27$  bis  $-0.31$  ppm eine deutlich geringere Abschirmung als für die *meta*-Protonen des freien Aryl-Rings ergibt. <sup>13</sup>C-NMR-Versuche, die auch für die zum  $\alpha$ -C-Atom *para*-ständigen Positionen der [1. $n$ ]Paracyclophane einen Abschirmungsvergleich ermöglicht hätten, scheiterten bisher daran, daß bei den für <sup>13</sup>C-NMR-Messungen erforderlichen Konzentrationen und Meßzeiten Zersetzungen auftreten, die die Zuordnung der Absorptionen unsicher machen.

Wir danken der *Alexander von Humboldt-Stiftung*, Bonn – Bad Godesberg, für die Gewährung eines Stipendiums an Ch. K.-ch. Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, danken wir für die Förderung dieser Arbeit und für ein Doktoranden-Stipendium (A. R.).

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -aryl[1. $n$ ]paracyclophane **2a–d** und **7**:* Zu Lösungen von 0.60 mmol der Kohlenwasserstoffe (213 mg **1a**, 204 mg **1b**, 196 mg **1c**, 188 mg **1d**, 221 mg **6**) in 50 ml Tetrachlormethan tropfte man unter Stickstoff bei 30 °C unter Bestrahlung mit einer 500-W-Photolampe langsam eine Lösung von 2 ml Brom in 50 ml Tetrachlormethan (Tropfgeschwindigkeit entsprechend Entfärbung). Die Reaktion wurde mittels HPLC (Säule Macherey-Nagel, NO<sub>2</sub>-Phase, ID 4 mm, Elutionsmittel *n*-Pentan, 2 ml/min) verfolgt; sie wurde beendet, sobald die Summe der Peaks der höherbromierten Nebenprodukte (jeweils 4–6) etwa die Intensität des Edukt-Peaks erreicht hatte. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rück-



stand in 2–3 ml Ether auf, versetzte mit der gleichen Menge *n*-Pentan und ließ bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisieren. Erneute Umkristallisation aus Ether/*n*-Pentan (1 : 1), sofern nicht anders angegeben, ergab die reinen  $\alpha$ -Brom-Verbindungen:

**15-Brom-15-phenyl[1.8]paracyclophan (2a):** Ausb. 107 mg (41%), farblose Kristalle, Schmp. 143–145°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{Br}$  (433.4) Ber. C 74.82 H 6.74 Br 18.43 Gef. C 74.99 H 6.58 Br 18.44

**14-Brom-14-phenyl[1.7]paracyclophan (2b):** Ausb. 113 mg (45%), farblose Kristalle, Schmp. 176–177°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{Br}$  (419.4) Ber. C 74.45 H 6.48 Br 19.05 Gef. C 74.51 H 6.29 Br 18.93

**13-Brom-13-phenyl[1.6]paracyclophan (2c):** Ausb. 114 mg (47%), farblose Kristalle, Schmp. 139–141°C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Br}$  (405.4) Ber. C 74.07 H 6.21 Br 19.70 Gef. C 74.02 H 6.39 Br 19.55

**12-Brom-12-phenyl[1.5]paracyclophan (2d):** Ausb. 94 mg (40%), farblose Kristalle, Schmp. 191–192°C (aus Dichlormethan/Ether).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Br}$  (391.4) Ber. C 73.65 H 5.92 Br 20.41 Gef. C 73.78 H 5.99 Br 20.40

**12-Brom-12-(4-tert-butylphenyl)[1.5]paracyclophan (7):** Ausb. 175 mg (65%), farblose Nadeln, Schmp. 192–193°C (aus Ether).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{Br}$  (447.5) Ber. C 75.15 H 6.98 Br 17.85 Gef. C 75.04 H 6.97 Br 18.01

**15-Hydroxy-15-phenyl[1.8]paracyclophan (3a):** Zu einer Lösung von 87 mg (0.20 mmol) **2a** in 50 ml Aceton gab man bei  $20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 500 mg (2.94 mmol) Silbernitrat in 20 ml Wasser und rührte bei Raumtemp. 10 h. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Nach Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan/Cyclohexan (1 : 1) kristallisierte man aus Methanol: 56 mg (76%) **3a**, farblose Kristalle, Schmp. 134–135°C. – MS:  $m/e = 370$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}$  (370.5) Ber. C 87.52 H 8.16 Gef. C 87.68 H 8.40

**14-Hydroxy-14-phenyl[1.7]paracyclophan (3b):** Darstellung [36.6 mg (0.087 mmol) **2b** in 20 ml Aceton, 300 mg (1.76 mmol) Silbernitrat in 20 ml Wasser] und Aufarbeitung wie bei **3a**. Nach Kristallisation aus Methanol 22 mg (70%) **3b**, farblose Kristalle vom Schmp. 150–151°C. – MS:  $m/e = 356$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}$  (356.5) Ber. C 87.60 H 7.92 Gef. C 87.55 H 7.86

**13-Hydroxy-13-phenyl[1.6]paracyclophan (3c):** Darstellung [200 mg (0.50 mmol) **2c** in 50 ml Aceton, 1.0 g Silbernitrat in 20 ml Wasser] und Aufarbeitung wie bei **3a**: 113 mg (66%) **3c**, farblose Kristalle mit Schmp. 115–116°C (aus Methanol). – MS:  $m/e = 342$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}$  (342.5) Ber. C 87.67 H 7.65 Gef. C 87.52 H 7.84

**12-Hydroxy-12-phenyl[1.5]paracyclophan (3d):** Darstellung [67 mg (0.17 mmol) **2d** in 25 ml Aceton, 400 mg (2.35 mmol) Silbernitrat in 20 ml Wasser] und Aufarbeitung wie bei **3a**: 33 mg (50%) **3d**, farblose Kristalle, Schmp. 129–130°C (aus Methanol). – MS:  $m/e = 328$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$  (328.5) Ber. C 87.76 H 7.36 Gef. C 87.97 H 7.47

**15-Chlor-15-phenyl[1.8]paracyclophan (4a):** Zu einer Lösung von 50 mg (0.13 mmol) **3a** in 15 ml Tetrachlormethan gab man nach Zusatz von 3 Tropfen Pyridin bei Raumtemp. innerhalb von 20 min aus einer Mikropipette 0.1 ml Thionylchlorid. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. filtrierte man, wusch das Filtrat mehrfach mit jeweils 15 ml Eiswasser, trocknete und dampfte i.

Vak. ein. Umkristallisation aus *n*-Pentan ergab 40 mg (76%) **4a** in farblosen Kristallen vom Schmp. 129 – 130 °C.

$C_{27}H_{29}Cl$  (389.0) Ber. C 83.37 H 7.51 Cl 9.11 Gef. C 83.03 H 7.21 Cl 9.29

14-Chlor-14-phenyl[1.6]paracyclophan (**4b**): Analog **4a** wurden aus 50 mg (0.14 mmol) **3b** 39 mg (74%) **4b** erhalten: farblose Kristalle, Schmp. 178 – 179 °C (aus *n*-Pentan).

$C_{26}H_{27}Cl$  (374.9) Ber. C 83.28 H 7.26 Cl 9.47 Gef. C 83.38 H 7.46 Cl 9.40

13-Chlor-13-phenyl[1.6]paracyclophan (**4c**): Analog **4a** wurden aus 50 mg (0.15 mmol) **3c** 30 mg (57%) **4c** erhalten: farblose Kristalle, Schmp. 147 – 148 °C (aus *n*-Pentan).

$C_{25}H_{25}Cl$  (360.9) Ber. C 83.19 H 6.98 Cl 9.82 Gef. C 83.46 H 7.27 Cl 10.09

12-Chlor-12-phenyl[1.5]paracyclophan (**4d**): In Analogie zur **4a**-Darstellung gab man innerhalb 30 min zur Lösung von 50 mg (0.15 mmol) **3d** in 15 ml Tetrachlormethan nach Zusatz von 4 Tropfen Pyridin aus einer Mikropipette 0.4 ml Thionylchlorid und hielt unter Rühren weitere 3 h bei Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung wie bei **4a** wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol) und Umkristallisieren aus *n*-Pentan gereinigt: 22 mg (41%) **4d**, Schmp. 202 – 203 °C.

$C_{24}H_{23}Cl$  (346.9) Ber. C 83.10 H 6.68 Cl 10.22 Gef. C 82.94 H 6.90 Cl 10.00

15-Fluor-15-phenyl[1.8]paracyclophan (**5a**): In einem Polyethylen-Kolben wurden bei Raumtemp. zu 33.4 mg (0.090 mmol) **3a** 8 ml Fluorwasserstoff/Pyridin (70 bzw. 30 Gew.-%)<sup>4</sup> gegeben. Es wurde 2 h gerührt, dann mit 8 ml Ether versetzt, in 20 ml Eiswasser gegossen und zweimal mit 15 ml Ether extrahiert. Den Ether-Extrakt wusch man mit 3 × 20 ml gekühlter 5proz. Kalilauge und anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen der Lösung über Natriumsulfat und Abdampfen des Ethers erhielt man einen gelben Rückstand, der aus Ether kristallisiert wurde: 23.5 mg (70%), gelbliche Kristalle, Schmp. 158 – 159 °C.

$C_{27}H_{29}F$  (372.5) Ber. C 87.05 H 7.84 Gef. C 87.33 H 8.02

14-Fluor-14-phenyl[1.7]paracyclophan (**5b**): Entsprechend der Darstellung von **5a** wurden aus 31 mg (0.090 mmol) **3b** 18 mg (56%) **5b** erhalten: gelbliche Kristalle vom Schmp. 118 – 119 °C (aus Ether).

$C_{26}H_{27}F$  (358.5) Ber. C 87.11 H 7.59 Gef. C 87.19 H 7.69

- 1) III. Mittel.: H. A. Staab, A. Ruland und Chi Kuo-chen, Chem. Ber. **115**, 1755 (1982), vorstehend.
- 2) D. J. Cram und M. F. Antar, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3103 (1958).
- 3) D. J. Cram und L. A. Singer, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1084 (1963).
- 4) G. A. Olah, M. Nojima und I. Kerekes, Synthesis **1973**, 786.
- 5) Vgl. hierzu u. a. W. D. Hounshell, D. A. Daugherty, J. P. Hummel und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1916 (1977); Ch. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980); dort weitere Literaturhinweise.
- 6) Siehe z. B. H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970); H. A. Staab, K. Sudarsana Rao und H. Brunner, ebenda **104**, 2634 (1971).
- 7) C. E. Castro und W. C. Kray jr., J. Am. Chem. Soc. **85**, 2768 (1963); s. a. T.-L. Ho, Synthesis **1979**, 1.
- 8) G. A. Olah und G. K. S. Prakash, Synthesis **1976**, 607.
- 9) Vgl. hierzu C. G. Swain und M. M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1122 (1955); E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Patai und Y. Pocker, J. Chem. Soc. **1957**, 1256; s. auch C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Kap. 7, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1969.
- 10) Vgl. E. M. Arnett und R. D. Bushick, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1564 (1964); dort weitere Literaturhinweise.
- 11) K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami und Y. Inoue, Org. Magn. Reson. **6**, 580 (1974); dort weitere Literaturangaben.

[347/81]