

Cyclophane, 26¹⁾

Über die Funktionalisierung der Ethanobrücken von [2.2]Paracyclophan

Henning Hopf* und Manfred Psiorz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 29. November 1985

Eine verbesserte Methode zur Herstellung von [2.2]Paracyclophan-1-en (**4**) wird beschrieben. Addition von Halogen an dieses Olefin, anschließende Dehydrohalogenierung und erneute Addition und Eliminierung führt zu einer Vielzahl brückenhalogenerter Cyclophane. Von diesen wurden **6b** und **3** durch Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid in *N*-Methylpyrrolidon in die Nitrile **9** und **12** übergeführt. Diese liefern durch DIBAH-Reduktion die Aldehyde **10** und **13**, welche durch Reduktion ihrer Tosylhydrazone in die Methylcyclophane **11** und **14** umgewandelt werden. Durch Wittig-Reaktion, gefolgt von katalytischer Hydrierung der erzeugten Olefine, können andere Alkylsubstituenten eingeführt werden, wie anhand von 1-Ethyl[2.2]paracyclophan (**16**) demonstriert wird.

Cyclophanes, 26¹⁾

On the Functionalisation of the Ethano Bridges of [2.2]Paracyclophane

An improved procedure for the syntheses of [2.2]paracyclophan-1-ene (**4**) is described. Addition of halogen to this olefin, subsequent dehydrohalogenation, and again addition and elimination provides a wide range of bridge-halogenated cyclophanes. The derivatives **6b** and **3** were converted into the nitriles **9** and **12** by reaction with copper(I) cyanide in *N*-methylpyrrolidone. Subsequent reduction with DIBAH leads to the aldehydes **10** and **13**, respectively, which may be converted into the methylcyclophanes **11** and **14** by reduction of their tosylhydrazones. Wittig reaction of the aldehydes, followed by catalytic hydrogenation of the olefins produced constitutes a method for introducing other alkyl groups as is demonstrated in the case of 1-ethyl[2.2]paracyclophane (**16**).

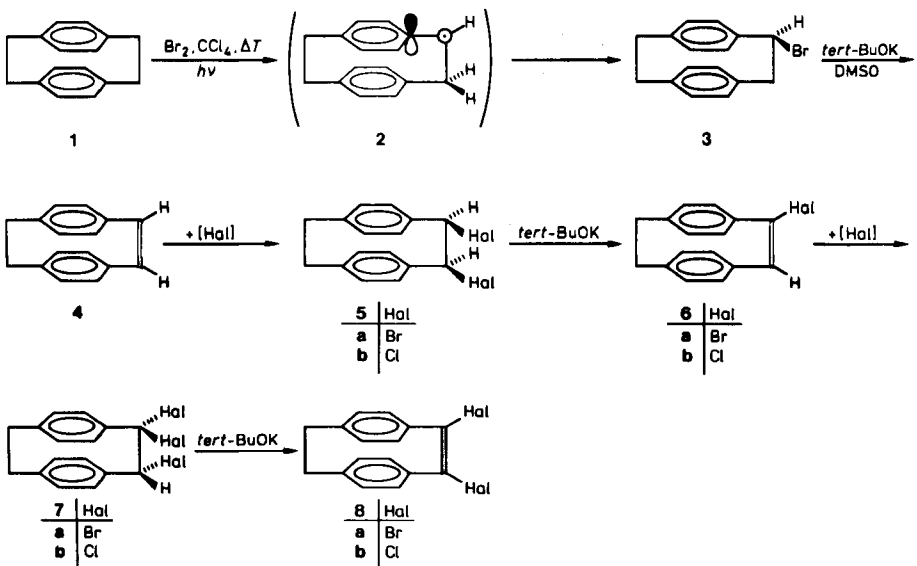
Im Verlaufe der raschen Entwicklung der Chemie der [2_n]Cyclophane während der letzten beiden Jahrzehnte^{2a-c)} sind zwar zahlreiche Methoden zur Funktionalisierung dieser überbrückten aromatischen Verbindungen entwickelt worden, die entsprechenden Reaktionen wurden aber fast ausschließlich an den Benzolringen durchgeführt. Hingegen stieß das chemische Verhalten der Ethanobrücken bis heute nur auf sporadisches Interesse^{3a-c)}. Besonders rar sind dabei Methoden, die es gestatten, [2.2]Paracyclophane zu synthetisieren, die nur in einer Brücke funktionalisiert sind^{3a}. Derartige Derivate lassen nicht nur interessante spektroskopische Eigenschaften erwarten^{4a,b)}, sondern stellen auch wichtige Bausteine beim Aufbau komplexer Phansysteme dar.

Für unsere Synthese des Trifoliaphans⁵⁾ benötigten wir brückenfunktionalisierte [2.2]Paracyclophane als Edukte und haben uns deshalb intensiv damit beschäftigt, diese auf kurzen Reaktionswegen zugänglich zu machen.

Ausgehend von [2.2]Paracyclophan (**1**) stellt dessen radikalische Bromierung nach wie vor den bequemsten Einstieg in diese Substanzklasse dar.

Die Darstellung von 1-Brom[2.2]paracyclophan (**3**) nach *Cram*^{3a)}, durch Bromierung von **1** mit *N*-Bromsuccinimid ist jedoch als Startreaktion ungeeignet, da hiermit nur Ausbeuten von ca. 25% zu erreichen sind. Auch der Einsatz von elementarem Brom unter Belichtung steigert die Ausbeute kaum. Vielmehr erhält man bei gleich niedrigem Umsatz nun leicht höher bromierte Produkte (Schema 1):

Schema 1. Einführung von Halogensubstituenten in die Ethanobrücke von [2.2]Paracyclophan (**1**)



Die im Vergleich zur normalen Benzylposition auffällige Reaktionsträgheit der Methylengruppen in **1** ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß in dem durch Wasserstoffabstraktion gebildeten Radikal **2** der übliche stabilisierende Effekt der Benzolkerne⁶⁾ wegen der Orthogonalität der p-Orbitale des π -Systems und am Radikalzentrum nicht zum Zuge kommen kann.

Diese mäßige Reaktionsbereitschaft läßt sich jedoch durch drastische Verschärfung der Versuchsbedingungen überwinden; wird überdies in großer Verdünnung gearbeitet, so läßt sich auch die Zweitbromierung hintanhaltend. So liefert die Reaktion von **1** mit elementarem Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung mit einer 2000-W-Tageslichtlampe das Monobromid **3** in Ausbeuten von über 50% bei einem Gesamtumsatz von ca. 70%. Das nicht umgesetzte **1** läßt sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff leicht zurückgewinnen; höher bromierte Produkte entstehen nur in geringem Maße (<5%)⁷⁾.

Wie Schema 1 zeigt, läßt sich aus **3** eine ganze Palette brückenhalogenierter [2.2]Paracyclophane herstellen, die ihrerseits nützliche Edukte für die Einführung weiterer funktioneller Gruppen darstellen (s. u.).

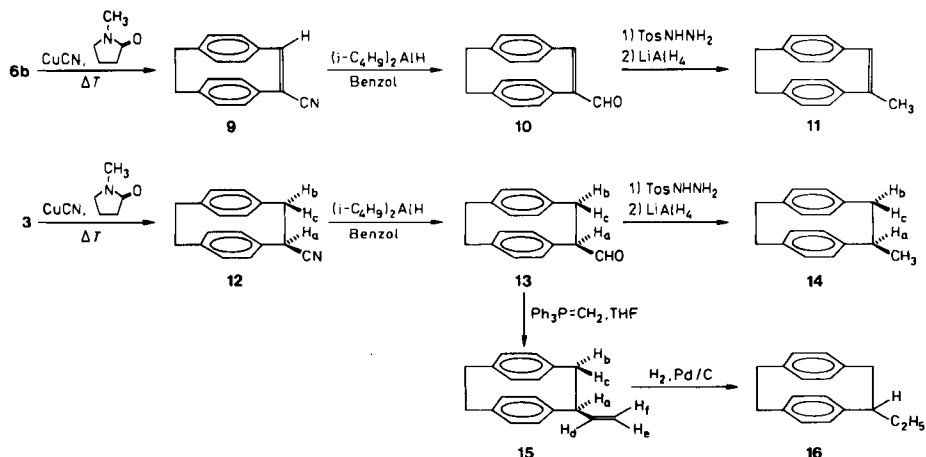
Die Synthese des literaturbekannten^{3a,b)} [2.2]Paracyclophan-1-ens (**4**) gelingt in guten Ausbeuten (86%) durch Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid. Das Olefin addiert sehr leicht Brom zu **5a**^{3b)}, während die Chloraddition zu **5b** mit elementarem Chlor nicht zu erreichen war. Das Dichlorid ist jedoch durch Reaktion von **4** mit Phosphorpentachlorid in siedendem Toluol erhältlich (89%). Die Bromanlagerung wurde bereits früher als *cis*-Addition erkannt^{3b)}. Auch **5b** ist vermutlich *cis*-konfiguriert: dafür spricht nicht nur sein ¹H-Kernresonanzspektrum, das demjenigen von **5a** sehr ähnlich ist, sondern auch seine Dehydrochlorierung unter relativ milden Bedingungen.

Bereits nach einstündigem Kochen von **5b** in einer 1 M Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol hatte sich das Chlorolefin **6b** mit sehr guter Ausbeute gebildet (94%). Entsprechend geht **5a** in **6a** über (80%).

Die Trihalogenide **7a** und **b** lassen sich analog durch direkte Umsetzung von **6a** mit Brom bzw. Kochen von **6b** in Toluol in Gegenwart von Phosphorpen-tachlorid erhalten. Sie sind thermisch stabil und zeigen im Gegensatz zu dreifach brückenhalogenierten Acenaphthenen⁸⁾ keine Neigung zu spontanem Halogenwasserstoffverlust. Mit der obigen Kalium-*tert*-butylatlösung gehen sie dagegen glatt in die Dihalogenolefine **8a** (68%) und **8b** (90%) über.

Die brückenhalogenierten [2.2]Paracyclophane bieten sich als Ausgangsmaterialien zur Einführung weiterer funktioneller Gruppen in die Ethanobrücke an⁹⁾. Durch Erwärmen mit Kupfer(I)-cyanid in *N*-Methylpyrrolidon können sowohl in **3** als auch in **6b** die Halogenatome gegen Cyangruppen ausgetauscht werden¹⁰⁾. Die gebildeten [2.2]Paracyclophancarbonitrile mit ungesättigter (**9**, 78%) oder gesättigter Ethanobrücke (**12**, 48%) werden von Diisobutylaluminiumhydrid in Benzol zu den Aldehyden **10** (47%) und **13** (55%) reduziert (Schema 2).

Schema 2. C–C-Verknüpfungsreaktionen der Halogenicyclophane **6b** und **3**



Von den zahlreichen präparativen Möglichkeiten, die mit der Formylgruppe erschlossen werden können, interessierte hier ihre Umwandlung in Alkylsubstituenten. Die Methylderivate **11** und **14** sind durch Reduktion der Tosylhydrazone von **10** und **13** mit Lithiumaluminiumhydrid in Dioxan erhältlich (21 bzw. 25%), die Einführung anderer Alkylreste gelingt über die Wittig-Reaktion. Als Beispiel möge die Synthese des 1-Ethyl[2.2]paracyclophans (**16**) dienen: Die Reaktion von **13** mit Methyltriphenylphosphoran in Tetrahydrofuran liefert das Vinylderivat **15** mit 70% Ausbeute. Dieses läßt sich durch katalytische Hydrierung über Palladium auf Aktivkohle in 1-Ethyl[2.2]paracyclophan (**16**, 64%) überführen. Die Darstellung anderer 1-Alkyl[2.2]paracyclophane durch diese Reaktionsfolge sollte keine Schwierigkeiten bereiten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel (Promotionsstipendium für M. P.).

Experimenteller Teil

NMR (CDCl₃, int. TMS): Varian T-60, Bruker WM 250 und WM 400. – IR (KBr): Perkin-Elmer 157 G. – UV (Acetonitril): Beckman UV 5230. – MS: AEI MS 9 und MS 30. – Schmp. (nicht korrigiert): Büchi-Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli. – Chromatographie: DC: DC-Folien Polygram Sil G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel & Co); SC: neutrales Kieselgel, Typ 60, Korngröße <0.063 mm (Merck).

1-Brom[2.2]paracyclophan (3): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr werden 10.0 g (48 mmol) **1** in 1200 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff in der Siedehitze gelöst. Unter dauernder Bestrahlung mit einer 2000-Watt-Halogen-Tageslichtlampe werden innerhalb 1 h 3.0 ml (9.4 g, 59 mmol) Brom zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung weitere 20 min bestrahlt, abgekühlt und auf ca. 100 ml eingengt, wobei das schwer lösliche Edukt **1** (3 g) ausfällt. Dieses wird abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (CCl₄) gereinigt: 7.2 g (53%) **3**, farblose Nadeln, Schmp. 121 °C (Lit.^{3a)} 122 °C).

[2.2]Paracyclophan-1-en (4): 7.2 g (25 mmol) **3** werden unter leichtem Erwärmen in 40 ml DMSO gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40 °C werden 12.5 g (220 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugegeben, wobei sich die Lösung schwarz verfärbt und stark erhitzt. Nach dem Abkühlen zersetzt man überschüssige Base mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und extrahiert im Perforator über Nacht mit 250 ml Toluol. Die Toluolphase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in CCl₄ aufgenommen und über eine mit Aluminiumoxid neutral (Aktivität Super 1) gefüllte Fritte gereinigt: 4.4 g (86%) **4**, farblose Nadeln, Schmp. 196–197 °C (Lit.^{3a)} 195–197 °C).

1,2-Dibrom[2.2]paracyclophan (5a): 500 mg (2.5 mmol) **4** werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. tropfenweise mit Brom versetzt, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand dickschichtchromatographisch gereinigt und aus *n*-Hexan umkristallisiert: 700 mg (79%) **5a**, farblose Nadeln, Schmp. 158–160 °C (Lit.^{3a)} 161–163 °C). – IR (KBr): 2955 (m), 2925 (m), 1590 (m), 1495 (m), 1410 (s), 710 (s), 640 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: δ = 7.26 (dd, 2H, ArH), 6.54 (m, 6H, ArH), 5.68 (s, 2H, –CHBr–), 3.06 (m, 4H, –CH₂–). – ¹³C-NMR: δ = 142.51 (s), 136.84 (s), 133.75 (d), 132.07 (d), 131.22 (d), 130.57 (d), 58.26 (d), 35.60 (t). – UV

(CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 206$ (15000), 225 nm (15200). — MS (70 eV): m/z (%) = 368/366/364 (M⁺, 4/10/4), 287/285(5/5), 206(80), 184/182(92/100), 103(71).

C₁₆H₁₄Br₂ (366.1) Ber. C 52.50 H 3.85 Gef. C 52.24 H 3.78

1,2-Dichlor[2.2]paracyclophan (5b): In einem 1-l-Kolben mit Rückflußkühler und Gasableitungsrohr werden 4.0 g (19.4 mmol) **4** in 330 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden 19.3 g (92.3 mmol) Phosphorpentachlorid gegeben und 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (CCl₄) getrennt: 4.8 g (89%) **5b**, farblose Nadeln, Schmp. 184°C. — IR (KBr): 2955 (m), 2925 (m), 1590 (m), 1490 (m), 1415 (s), 760 (s), 745 (s), 715 (s), 690 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: $\delta = 6.90$ (dd, 2H, ArH), 6.62 (m, 6H, ArH), 5.13 (s, 2H, —CHCl—), 3.26 (m, 2H, —CH₂—), 3.00 (m, 2H, —CH₂—). — ¹³C-NMR: $\delta = 142.91$ (s), 137.12 (s), 134.68 (d), 131.92 (d), 131.82 (d), 130.19 (d), 72.08 (d), 35.60 (t). — UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 201$ (12900), 227 nm (19600). — MS (70 eV): m/z (%) = 278/276 (M⁺, 23/36), 206 (18), 140/138 (71/100), 103 (44).

C₁₆H₁₄Cl₂ (277.2) Ber. C 69.31 H 5.05 Gef. C 69.26 H 4.94

1-Brom[2.2]paracyclophan-1-en (6a): Zur Lösung von 580 mg (1.6 mmol) **5a** in 100 ml *tert*-Butylalkohol werden 5.0 g (44.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben und 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 200 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Rückstand, der dichtsichtchromatographisch gereinigt wird: 364 mg (80%) **6a**, farblose Nadeln, Schmp. 105°C. — IR (KBr): 3005 (m), 2920 (m), 1392 (m), 1290 (s), 1145 (s), 1090 (s), 938 (s), 905 (s), 710 (vs), 660 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: $\delta = 7.55$ (s, 1H, C=CH), 6.56 (AA'BB'-q, 4H, ArH), 6.49 (AA'BB'-q, 4H, ArH), 3.05 (s, 4H, —CH₂—). — ¹³C-NMR: $\delta = 140.77$ (s), 139.45 (s), 138.31 (s), 138.14 (d), 137.03 (s), 132.58 (d), 132.33 (d), 131.57 (d), 131.55 (d), 124.00 (s), 34.86 (t), 34.45 (t). — UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 217$ nm (18800). — MS (70 eV): m/z (%) = 286/284 (M⁺, 80/80), 205(100), 202(70).

C₁₆H₁₃Br Ber. 284.0201 Gef. 284.0200 (MS)

1-Chlor[2.2]paracyclophan-1-en (6b): Herstellung wie im Falle **6a** aus 1.7 g (6.2 mmol) **5b** und 13.6 g (121 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 270 ml *tert*-Butylalkohol: 1.4 g (94%) **6b**, farblose Nadeln, Schmp. 106°C. — IR (KBr): 3000 (m), 2920 (m), 1390 (m), 1295 (m), 1145 (m), 850 (s), 715 (vs), 660 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: $\delta = 7.35$ (s, 1H, C=CH), 6.56 (AA'BB'-q, 4H, ArH), 6.47 (AA'BB'-q, 4H, ArH), 3.03 (s, 4H, —CH₂—). — ¹³C-NMR: $\delta = 140.76$ (s), 139.36 (s), 136.69 (s), 136.24 (s), 135.63 (s), 133.96 (d), 132.53 (d), 132.39 (d), 132.01 (d), 131.90 (d), 34.82 (t), 34.42 (t). — UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 221$ nm (13200). — MS (70 eV): m/z (%) = 242/240 (M⁺, 66/100), 205 (85), 202 (66).

C₁₆H₁₃Cl (240.7) Ber. C 79.83 H 5.41 Gef. C 79.43 H 5.31

1,1,2-Tribrom[2.2]paracyclophan (7a): Herstellung wie im Falle von **5a** aus 135 mg (0.5 mmol) **6a**: 210 mg (100%) **7a**, farblose Nadeln, Schmp. 170°C (Zers). — IR (KBr): 2955 (m), 2925 (m), 1412 (s), 1398 (m), 750 (s), 735 (s), 710 (vs), 660 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: $\delta = 7.64$ (dd, 1H, ArH), 7.06 (m, 2H, ArH), 5.74 (s, 1H, —CHBr—), 3.26 (m, 2H, —CH₂—), 2.88 (m, 2H, —CH₂—). — ¹³C-NMR: $\delta = 143.88$ (s), 142.64 (s), 139.48 (s), 137.31 (s), 134.79 (d), 134.21 (d), 132.92 (d), 131.54 (d), 131.49 (d), 130.68 (d), 129.70 (d), 128.77 (d), 75.24 (s), 70.10 (d), 35.44 (t), 35.17 (t). — UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 202$ (21000), 233 nm (15000). — MS (70 eV): m/z (%) 448/446/444/442 (M⁺, 20/49/49/20), 367/365/363 (42/55/41), 286/284 (71/71), 264/262/260 (65/84/67), 205 (100), 202 (78), 184/182 (67/67).

C₁₆H₁₃Br₃ Ber. 441.8569 Gef. 441.8570 (MS)

1,1,2-Trichlor[2.2]paracyclophan (7b): Herstellung wie im Falle von **5b** aus 500 mg (2.1 mmol) **6b** und 3.0 g (14.4 mmol) PCl_5 ; 390 mg (61%) **7b**, farblose Nadeln, Schmp. 157°C (Zers.). – IR (KBr): 2955 (m), 2925 (m), 1412 (s), 1165 (m), 1098 (m), 750 (vs), 712 (vs), 690 (s), 650 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.43$ (dd, 1H, ArH), 6.92 (m, 2H, ArH), 6.63 (m, 3H, ArH), 6.44 (m, 2H, ArH), 5.43 (s, 1H, $-\text{CHCl}-$), 3.27 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.84 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 143.56$ (s), 142.81 (s), 138.62 (s), 135.99 (s), 134.81 (d), 134.17 (d), 133.39 (d), 131.73 (d), 131.10 (d), 129.87 (d), 129.67 (d), 129.14 (d), 95.80 (s), 77.75 (d), 35.44 (t), 35.16 (t). – UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 203 (12000), 230 nm (16500). – MS (70 eV): m/z (%) = 316/314/312/310 (M^+ , 1/16/49/50), 242/240 (21/54), 205 (45), 202 (57), 176/174/172 (53/92/100), 140/138 (74/100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_3$ Ber. 310.0083 Gef. 310.0083 (MS)

1,2-Dibrom[2.2]paracyclophan-1-en (8a): Herstellung wie im Falle von **6a** aus 200 mg (0.45 mmol) **7a** und 1.2 g (10.7 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 25 ml *tert*-Butylalkohol: 111 mg (68%) **8a**, farblose Nadeln, Schmp. 196°C. – IR (KBr): 2950 (w), 2920 (m), 1535 (m), 1180 (m), 1170 (m), 855 (m), 715 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.58$ (AA'BB'-q, 8H, ArH), 3.06 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 140.74$ (s), 138.29 (s), 132.72 (d), 131.59 (d), 123.97 (s), 34.46 (t). – UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 220 nm (21000). – MS (25 eV): m/z (%) 366/364/362 (M^+ , 48/100/48), 285/283 (11/11), 204 (50).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ Ber. 361.9307 Gef. 361.9305 (MS)

1,2-Dichlor[2.2]paracyclophan-1-en (8b): Herstellung wie im Falle von **6b** aus 120 mg (0.38 mmol) **7b** und 600 mg (5.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 25 ml *tert*-Butylalkohol: 92 mg (90%) **8b**, farblose Nadeln, Schmp. 182°C. – IR (KBr): 2960 (w), 2930 (m), 1550 (s), 1240 (m), 875 (s), 760 (s), 720 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.54$ (AA'BB'-q, 8H, ArH), 3.03 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 140.74$ (s), 135.71 (s), 132.72 (d), 132.45 (d), 130.48 (s), 34.28 (t). – UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 220 nm (15300). – MS (70 eV): m/z (%) = 278/276/274 (M^+ , 38/73/87), 241/239 (58/82), 204 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ Ber. 274.0316 Gef. 274.0315 (MS)

[2.2]Paracyclophan-1-en-1-carbonitril (9): Zu 20 ml *N*-Methylpyrrolidon werden bei 140°C unter N_2 portionsweise 1.5 g (17 mmol) Kupfer(I)-cyanid gegeben. Unter Rühren werden zu dieser Lösung 720 mg (3 mmol) **6b** gegeben. Nach 4 h bei 140°C wird die Lösung abgekühlt, mit 200 ml 4proz. Natriumcyanidlösung versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Der klebrige Niederschlag wird mit Chloroform aus dem Filterpapier gewaschen und die Chloroformlösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dickschichtchromatographisch gereinigt: 540 mg (78%) **9**, farblose Nadeln, Schmp. 118–119°C. – IR (KBr): 3005 (m), 2925 (s), 2200 (s), 1585 (s), 1488 (s), 938 (s), 878 (vs), 715 cm^{-1} (vs). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.09$ (s, 1H, C=CH), 6.58 (AA'BB'-q, 4H, ArH), 6.53 (AA'BB'-q, 4H, ArH), 3.12 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 153.13$ (d), 141.32 (s), 140.52 (s), 134.30 (s), 132.89 (d), 132.60 (d), 132.20 (d), 131.95 (s), 130.58 (d), 121.51 (s), 117.14 (s), 34.79 (t). – UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 218 nm (16500). – MS (70 eV): m/z (%) = 231 (M^+ , 100), 216 (54), 202 (36).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ Ber. 231.1048 Gef. 231.1050 (MS)

[2.2]Paracyclophan-1-carbonitril (12): Herstellung wie im Falle von **9** aus 1.2 g (4 mmol) **3** und 1.9 g (20 mmol) Kupfer(I)-cyanid in 20 ml *N*-Methylpyrrolidon: 447 mg (48%) **12**, farblose Nadeln, Schmp. 131°C. – IR (KBr): 2925 (s), 2855 (m), 2230 (s), 1415 (s), 1092 (m), 810 (s), 718 cm^{-1} (vs). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.93$ (dd, 1H, ArH), 6.56 (m, 7H, ArH), 4.22 (dd, $H_a, J_{ac} = 10.0$ Hz, $J_{ab} = 4.5$ Hz), 3.62 (dd, $H_b, J_{bc} = -14.0$ Hz), 3.38 (dd, H_c), 3.14 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 142.43$ (s), 141.23 (s), 135.15 (s), 133.83 (d), 133.67 (d), 133.48

(d), 133.45 (d), 133.33 (d), 132.98 (d), 132.69 (s), 132.23 (d), 130.70 (d), 121.63 (s), 42.62 (t), 36.14 (d), 35.62 (t). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 203 (9000), 224 nm (15500). — MS (70 eV): m/z (%) = 233 (M⁺, 48), 129 (24), 104 (100).

C₁₇H₁₅N Ber. 233.1204 Gef. 233.1200 (MS)

[2.2]Paracyclophan-1-en-1-carbaldehyd (10): 500 mg (2.2 mmol) **9** werden in 50 ml absolutem Benzol gelöst und unter N₂ auf 3°C abgekühlt. Zu der Lösung werden 2.0 ml DIBAH-Lösung (1.2 M) getropft. Anschließend wird 1 h bei 5°C und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird zu der Lösung 10 ml Wasser gegeben und mit einigen Tropfen 2 N HCl angesäuert. Diese Mischung wird mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dick-schichtchromatographisch gereinigt: 245 mg (49%) **10**, farblose Blättchen, Schmp. 115–117°C. — IR (KBr): 2950 (m), 2920 (s), 1682 (vs), 1080 (s), 742 (m), 718 (m), 672 cm⁻¹ (m). — ¹H-NMR: δ = 9.91 (s, 1H, CHO), 8.15 (s, 1H, C=CH), 6.50 (doppeltes AA'BB'-q, 8H, ArH), 3.06 (s, 4H, —CH₂—). — ¹³C-NMR: δ = 190.89 (d), 155.65 (d), 153.41 (s), 140.15 (s), 139.88 (s), 135.38 (s), 133.04 (s), 132.62 (d), 132.51 (d), 132.40 (d), 129.77 (d), 34.72 (t), 34.67 (t). — UV(CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 208 (12000), 221 nm (16000). — MS (70 eV): m/z (%) = 234 (M⁺, 100), 205 (59), 202 (56), 115 (72).

C₁₇H₁₄O (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 Gef. C 87.43 H 5.87

[2.2]Paracyclophan-1-carbaldehyd (13): Herstellung wie im Falle von **10** aus 500 mg (2.2 mmol) **12**: 275 mg (55%) **13**, farblose Blättchen, Schmp. 104–106°C. — IR (KBr): 2925 (s), 2850 (m), 1722 (vs), 1412 (s), 1090 (m), 1038 (m), 930 (m), 810 (s), 720 cm⁻¹ (vs). — ¹H-NMR: δ = 10.01 (s, 1H, CHO), 6.48 (m, 8H, ArH), 4.16 (dd, H_a, J_{ac} = 9.5 Hz, J_{ab} = 6.0 Hz), 3.56 (dd, H_b, J_{bc} = -13.5 Hz), 3.16 (dd, H_c), 3.08 (m, 4H, —CH₂—). — ¹³C-NMR: δ = 199.58 (d), 141.31 (s), 139.63 (s), 138.12 (s), 134.64 (d), 134.26 (d), 134.25 (s), 133.62 (d), 133.58 (d), 133.34 (d), 133.19 (d), 132.72 (d), 132.17 (d), 60.40 (d), 35.48 (t), 35.38 (t), 34.78 (t). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 204 (10500), 224 nm (15000). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (M⁺, 46), 131 (53), 104 (100).

C₁₇H₁₆O (236.3) Ber. C 86.40 H 6.82 Gef. C 85.40 H 7.55

1-Methyl[2.2]paracyclophan-1-en (11): 500 mg (2.2 mmol) **10** werden in 100 ml THF gelöst, mit 500 mg Tosylhydrazin und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der verbleibende Rückstand dickschichtchromatographisch gereinigt. Man erhält ca. 500 mg (60%) des Tosylhydrazons. Dieses wird in 50 ml absol. Dioxan gelöst, mit 50 mg Lithiumaluminiumhydrid versetzt und 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit 1 N HCl angesäuert und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand dickschichtchromatographisch gereinigt: 100 mg (21%) **11**, farblose Kristalle, Schmp. 111–113°C. — IR (KBr): 2925 (s), 2845 (m), 1585 (m), 1495 (m), 1090 (m), 932 (m), 880 (m), 810 (s), 720 cm⁻¹ (s). — ¹H-NMR: δ = 6.93 (ps-s, 1H, C=CH), 6.40 (m, 8H, ArH), 3.01 (s, 4H, —CH₂—), 2.27 (d, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR: δ = 147.71 (s), 141.91 (s), 139.44 (s), 138.60 (s), 132.14 (d), 132.12 (d), 132.04 (d), 130.92 (d), 130.74 (d), 34.95 (t), 34.88 (t), 23.11 (q). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 219 nm (12600). — MS (70 eV): m/z (%) = 220 (M⁺, 100), 205 (78).

C₁₇H₁₆ Ber. 220.1252 Gef. 220.1250 (MS)

1-Methyl[2.2]paracyclophan (14): Herstellung wie im Falle von **11** aus 500 mg (2.2 mmol) **13**: 120 mg (25%) **14**, farblose Nadeln, Schmp. 110–112°C. — IR (KBr): 2940 (s), 2845 (m), 1588 (m), 1492 (m), 1412 (s), 1090 (m), 930 (m), 804 (vs), 718 cm⁻¹ (vs). — ¹H-NMR: δ =

6.50 (m, 8H, ArH), 3.45 (dd, H_b, J_{ab} = 6.4 Hz, J_{bc} = -13.0 Hz), 3.27 (m, H_a), 3.04 (m, 4H, -CH₂-), 2.40 (dd, H_c, J_{ac} = 9.2 Hz), 1.53 (d, 3H, CH₃, J_{aCH₃} = 7.0 Hz). - ¹³C-NMR: δ = 143.49 (s), 140.02 (s), 139.26 (s), 139.17 (s), 133.44 (d), 133.32 (d), 132.84 (d), 132.83 (d), 132.00 (d), 131.82 (d), 131.78 (d), 128.66 (d), 46.00 (t), 42.58 (d), 35.50 (t), 35.41 (t), 20.63 (q). - UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 207 (10000), 225 nm (15000). - MS (70 eV): m/z (%) = 222 (M⁺, 50), 118 (100), 104 (45).

C₁₇H₁₈ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 91.67 H 8.00

1-Vinyl[2.2]paracyclophan (15): In einem ausgeflämmten Kolben werden unter N₂ 700 mg (2 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 50 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Bei Raumtemp. wird 1 ml *n*-Butyllithium-Lösung (1.9 M) zugetropft, wobei sich die Lösung orange verfärbt. Das Reagens wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf ca. 10°C abgekühlt. Bei dieser Temp. wird eine Lösung von 240 mg (1 mmol) **13** in 5 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das ausgefallene Triphenylphosphanoxid über eine Glasfritte abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne gebracht, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dickschichtchromatographisch gereinigt: 170 mg (71%) **15**, farblose Nadeln, Schmp. 86°C. - IR (KBr): 2920 (s), 2845 (m), 1630 (m), 1590 (m), 1500 (m), 1410 (m), 905 (s), 800 (m), 718 cm⁻¹ (vs). - ¹H-NMR: δ = 6.46 (m, 8H, ArH), 6.33 (dd, H_d, J_{de} = 10.2 Hz, J_{df} = 17.0 Hz), 5.28 (dd, H_e, J_{ef} = 1.8 Hz), 5.18 (dd, H_e), 3.80 (dd, H_a, J_{ab} = 9.5 Hz, J_{ac} = 7.2 Hz), 3.47 (dd, H_b, J_{bc} = -13.5 Hz), 3.05 (m, 4H, -CH₂-), 2.70 (dd, H_c). - ¹³C-NMR: δ = 141.28 (s), 140.85 (d), 139.77 (s), 139.56 (s), 139.26 (s), 134.11 (d), 133.70 (d), 133.27 (d), 133.04 (d), 132.40 (d), 132.21 (d), 132.13 (d), 130.81 (d), 114.00 (t), 52.22 (d), 43.61 (t), 35.70 (t), 35.59 (t). - UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 206 (11000), 225 nm (16700). - MS (70 eV): m/z (%) = 234 (M⁺, 47), 220 (26), 208 (43), 130 (100), 129 (90), 115 (73), 104 (90).

C₁₈H₁₈ Ber. 234.1408 Gef. 234.1410 (MS)

1-Ethyl[2.2]paracyclophan (16): 100 mg (0.4 mmol) **15** werden in 50 ml Essigester gelöst, mit einer Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle (10%) versetzt und an einer Mikrohydrierapparatur 5 d hydriert. Danach wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dickschichtchromatographisch gereinigt. Anschließend wird das Produkt bei 50°C/10⁻³ Torr sublimiert: 64 mg (64%) **16**, farblose Nadeln, Schmp. 84-86°C. - IR (KBr): 2925 (s), 2845 (m), 1590 (m), 1495 (m), 1450 (m), 1410 (m), 808 (s), 718 cm⁻¹ (vs). - ¹H-NMR: δ = 6.40 (ps-s, 8H, ArH), 3.43 (m, 1H, CH-Et), 3.03 (m, 4H, -CH₂-), 2.50 (m, 2H, -CH₂-), 1.83 (q, 2H, -CH₂-CH₃), 1.05 (t, 3H, CH₃). - UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 224 nm (14600). - MS (70 eV): m/z (%) = 236 (M⁺, 57), 132 (100), 104 (77).

C₁₈H₂₀ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.21 H 8.40

CAS-Registry-Nummern

1: 1633-22-3 / **3**: 38274-86-1 / **4**: 31297-12-8 / **5a**: 31351-27-6 / **5b**: 16604-12-9 / **6a**: 100703-35-3 / **6b**: 100703-36-4 / **7a**: 100703-37-5 / **7b**: 16604-15-2 / **8a**: 100703-38-6 / **8b**: 100703-39-7 / **9**: 100703-40-0 / **10**: 100703-41-1 / **10** (Hydrazon): 100765-00-2 / **11**: 100703-42-2 / **12**: 100703-43-3 / **13**: 35630-05-8 / **14**: 100703-44-4 / **15**: 35629-92-6 / **16**: 100703-45-5

- ¹⁾ 25. Mittel; H. Hopf, F. W. Raulfs und D. Schomburg, *Tetrahedron* **42**, 1655 (1986).
- ²⁾ Neuere zusammenfassende Literatur: ^{2a)} S. Rosenfeld und P. M. Keehn (Hrsg.), *The Cyclophanes*, Vol. I, II, Academic Press, New York 1983. — ^{2b)} H. Hopf, *Naturwissenschaften* **70**, 349 (1983). — ^{2c)} V. Boekelheide in Th. Lindberg (Hrsg.), *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, S. 1 ff., Academic Press, New York 1984.
- ³⁾ ^{3a)} K. C. Dewhirst und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3115 (1958). — ^{3b)} R. E. Singler, R. C. Helgeson und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7625 (1970). — ^{3c)} R. Näder und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **88**, 153 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 166 (1976); vgl. I. Erden, P. Göllitz, R. Näder und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **93**, 605 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 583 (1981).
- ⁴⁾ ^{4a)} Photoelektronenspektren von [2.2]Paracyclophan-1-en und -1,9-dien: E. Heilbronner, *Top. Curr. Chem.* **115**, 1 (1983). — ^{4b)} Radikalanionen von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien und einigen seiner Derivate: J. Bruhin, F. Gerson, R. Möckel und G. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **68**, 377 (1985).
- ⁵⁾ M. Psiorz und H. Hopf, *Angew. Chem.* **94**, 639 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 623 (1982).
- ⁶⁾ G. A. Russell in J. K. Kochi (Hrsg.), *Free Radicals*, Vol. I, S. 275 ff., J. Wiley and Sons, New York 1973.
- ⁷⁾ Bromierung von **1** in konzentrierten Lösungen führt zu Gemischen von Dibrom- und Tetrabrom[2.2]paracyclophanen, neben unumgesetztem Edukt. Bei entsprechender Versuchsführung können die Tetrabromide in Ausbeuten von über 90% gewonnen werden: A. de Meijere und M. Stöbbe, unveröffentlicht; vgl. M. Stöbbe, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1982, sowie Lit. ^{3b)}
- ⁸⁾ B. Trost und D. Britelli, *J. Org. Chem.* **32**, 2620 (1967).
- ⁹⁾ Das Monochlorolefin **6b** läßt sich durch Lithiierung/Eliminierung zu dem hochreaktiven [2.2]Paracyclophan-1-in dehydrochlorieren, das u. a. zu Trifoliaphan trimerisiert⁵⁾. Auf ähnlichem Wege gelang jüngst die Erzeugung von Benzo[2.2]paracyclophan-1-in, dessen Diels-Alder-Abfangprodukt mit Furan in das lange gesuchte 1,2:7,8-Dibenzo-[2.2]paracyclophan umgewandelt werden konnte: C. W. Chan und H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4790 (1985).
- ¹⁰⁾ Analog der Methode von D. A. Herold und R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **44**, 1359 (1979).

[278/85]