

[3.2] METACYCLOPHANES, I.

Synthèse et étude du N-cyclohexyl-2-aza [3.2] métacyclophane.

A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. FLAMMANG et C. DUBRAY.

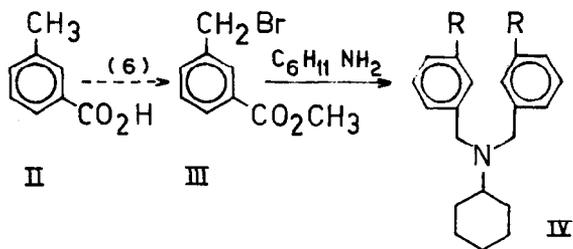
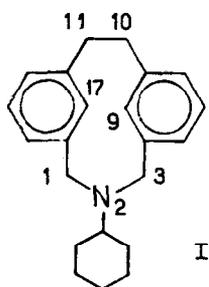
Faculté des Sciences, Centre Universitaire de l'Etat, Mons (Belgique).

(Received in France 1 August 1970; received in UK for publication 5 August 1970)

Les [n] et [m.n] métacyclophanes comportant des hétéroéléments dans le cycle aliphatique ont fait l'objet de plusieurs travaux^(1,2,3). Dans la série du [3.2] métacyclophane, on connaît seulement quelques dérivés substitués en position 2⁽⁴⁾ et des analogues soufrés⁽³⁾.

Dans le cadre de l'étude d'une série de N-alkyl-2-aza [3.2] métacyclophanes, nous rapportons ci-dessous la synthèse et le calcul de l'énergie libre d'activation du N-cyclohexyl-2-aza [3.2] métacyclophane (I).

La réaction du 3,3'-bis(bromométhyl)bibenzyle (obtenu à partir du *m*-bromotoluène⁽⁵⁾) avec la cyclohexylamine donne naissance, dans les conditions utilisées, à un mélange dont il n'a pas été possible de séparer les constituants. Par contre, la N,N-bis(*m*-bromométhylbenzyl)cyclohexylamine (IVc), préparée au départ de l' α -bromo-*m*-toluate de méthyle (III) par une séquence de réactions (III \rightarrow IVa \rightarrow IVb \rightarrow IVc), cyclise par action du phényllithium, en N-cyclohexyl-2-aza [3.2] métacyclophane (I) avec un rendement de 37%.



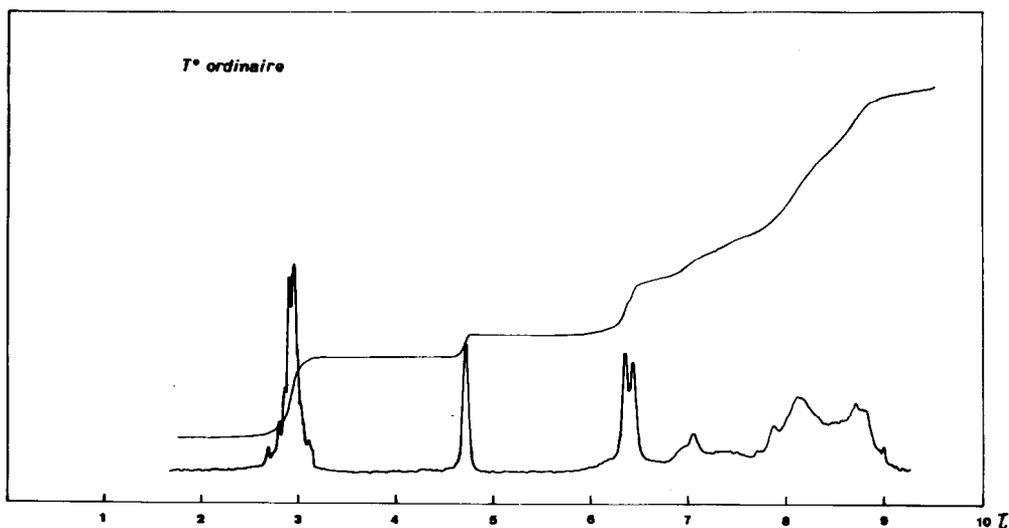
IVa R = CO₂CH₃
 IVb CH₂OH
 IVc CH₂Br

Calculé pour $C_{22}H_{27}N$ ($M=305,214$): C 86,55% H 8,85% N 4,59%;

Trouvé: C 86,76% H 8,92% N 4,64%, Masse: 305,215 (spectométrie de masse).

F.: 114-115°C. U.V.: $\lambda_{\max}^{\text{isooctane}} = 214 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,3$), épaulement à 260 nm (3,1).

Le spectre de R.M.N., relevé dans le chloroforme, sur un spectromètre Bruker 60 MHz, présente l'allure suivante à basse température (-26°C): un multiplet (6H aromatiques) à $\tau = 3$ ppm, un singulet (2H aromatiques, H_9 et H_{17}) à $\tau = 4,65$ ppm, un système AB (4H, méthylènes 1 et 3, $J=13,4$ Hz, $\Delta\nu=15,6$ Hz) centré à $\tau = 6,4$ ppm, un système AA'BB' (4H, méthylènes 10 et 11) centré à $\tau = 7,5$ ppm et un multiplet non résolu (11H, cyclohexyle) centré à $\tau = 8,5$ ppm.



Les systèmes AB et AA'BB' coalescent respectivement à $39,5^\circ\text{C}$ et $43,5^\circ\text{C}$.

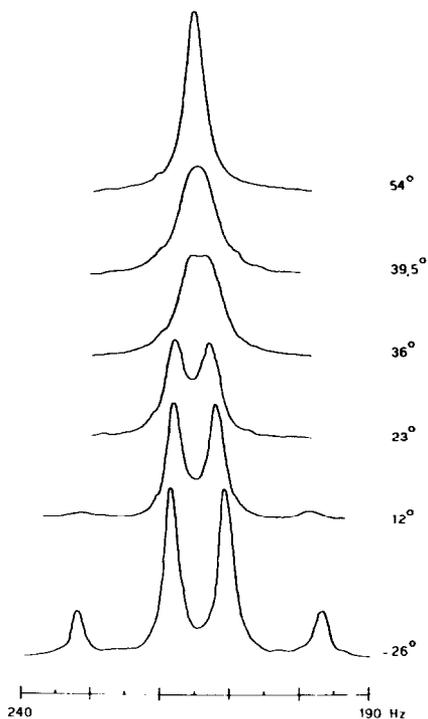
Le calcul de la vitesse d'interconversion et de l'énergie libre d'activation, à la température de coalescence, est effectué avec les paramètres du système AB en utilisant les relations (1) et (2)⁽⁷⁾.

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta\nu^2 + 6J^2} \quad (1)$$

$$k_c = 81,6 \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta G_c^\ddagger = RT_c \ln \frac{k_B T_c}{h k_c} \quad (2)$$

$$\Delta G_c^\ddagger = 15,5 \text{ kcal mole}^{-1}$$



L' application de ces relations au système AA'BB' fournit une énergie libre d' activation identique ($15,4 \text{ kcal mole}^{-1}$). Dans ce cas, les paramètres utilisés ($\Delta\nu$ et J) sont respectivement $62,2 \text{ Hz}$ (écart des centres des 2 multiplets) et 12 Hz (J_{gem} calculée pour le [2.2] métacyclophane⁽⁸⁾).

La synthèse et les résultats obtenus pour une série de N-alkyl-2-aza-[3.2] métacyclophanes feront l' objet d' une prochaine publication.

REFERENCES.

- (1) F. Vögtle et P. Neumann, *Tetrahedron Letters*, 115 (1970) et les articles précédents de la même série.
- (2) R.H. Mitchell et V. Boekelheide, *Tetrahedron Letters*, 2013 (1969).

- (3) T. Sato, M. Wakabayashi, M. Kainosho et K. Hata, Tetrahedron Letters, 4185 (1968).
- (4) R.W. Griffin Jr et R.A. Coburn, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4638 (1967).
- (5) W.S. Lindsay, P. Stokes, L.G. Humber et V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc., 83, 943 (1961).
- (6) R.C. Fuson et H.G. Cooke, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1180 (1940).
- (7) A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle et D. Wild, Chem. Ber., 100, 335 (1967).
- (8) H.S. Gutowsky et C. Juan, Discussions Faraday Soc., 34, 52 (1962).