

DAS VERDÜNNUNGSPRINZIP - NEUE ASPEKTE UND ANWENDUNGEN, II <sup>1)</sup>:  
SYNTHESE NEUARTIGER MITTELGLIEDRIGER UND MAKROCYCLISCHER OLIGOÄTHER

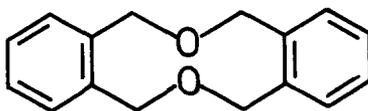
*Fritz Vögtle und Michael Zuber*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

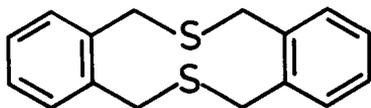
(Received in Germany 21 December 1971; received in UK for publication 10 January 1972)

Vielgliedrige cyclische Äther, die mehrere Sauerstoffatome in bestimmter geometrischer Anordnung enthalten, haben wegen ihrer Fähigkeit zur spezifischen Kation-Einlagerung <sup>2)</sup> insbesondere als Modelle für "Carrier-Substanzen" <sup>3)</sup> starke Beachtung gefunden. In diesem Zusammenhang interessieren uns jene cyclischen Äther, deren Sauerstoffatome beidseitig von -CH<sub>2</sub>-Aryl(en) flankiert, d. h. doppelt benzylartig gebunden sind. In solchen Verbindungen sollten die Sauerstoffatome leicht in Konformationen gelangen können, in denen sie, ins Innere des Cyclus gekehrt, zur Koordination für Kationen zur Verfügung stehen.

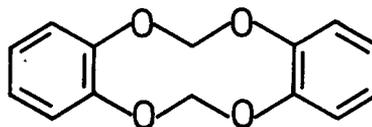
Während nun cyclische Äther mit direkt, d. h. phenolisch, oder über eine längere aliphatische Kette an aromatische Kerne gebundenen Sauerstofffunktionen in großer Zahl bekannt sind <sup>4,2)</sup>, findet man bemerkenswerterweise praktisch keine Angaben über die Synthese *benzylverknüpfter cyclischer Äther* in der Literatur. Offenbar sind experimentelle Schwierigkeiten auch als Grund dafür anzusehen, daß bisher nicht einmal einer der einfachsten Vertreter dieses Verbindungstyps, der zehngliedrige Di-Äther I synthetisiert wurde. Dies, obwohl die entsprechende Dithia-Verbindung II schon im Jahre 1903 <sup>5)</sup> und der Brenzkatechin-Äther III bereits 1953 <sup>6)</sup> dargestellt werden konnten.



I



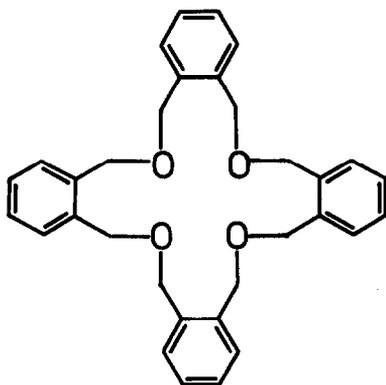
II



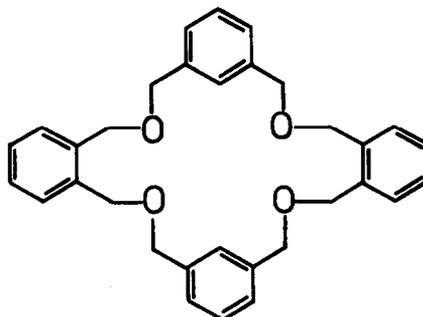
III

Beim Versuch zur Synthese von I durch Umsetzung des Dinatrium-Salzes von 1,2-Bis-hydroxymethyl-benzol mit 1,2-Bis-brommethyl-benzol in vergleichsweise verdünnter Lösung erhielten wir als Hauptprodukt (Ausb. 40 %) das I-Dimere 2,11,20,29-Tetraoxa[3.3.3.3]orthocyclo-4-phan <sup>7)</sup> IV (Schmp. 194°C). Durch fraktionierte Kristallisation der in der Mutterlauge verbliebenen Produkte konnte jedoch auch das 2,11-Dioxa[3.3]orthocyclo-2-phan <sup>7)</sup> I (Schmp. 139 - 140°C) in 15-proz. Ausbeute erstmals gewonnen werden.

Zur gezielten Darstellung von I ließen wir unter strenger Beachtung des *Verdünnungsprinzips* äquimolare Mengen verdünnter Lösungen von 1,2-Bis-hydroxymethyl-benzol und 1,2-Bis-brommethyl-benzol simultan in einer besonderen "Verdünnungsprinzip-Apparatur" <sup>8)</sup> zu einer Suspension von Natriumhydrid in inertem Lösungsmittel tropfen ("2C,2F-DP-Reaktion" <sup>9)</sup>). Bei dieser Versuchsführung erhält man I in 55-proz. Ausbeute neben nur 7 % IV.



IV



V

Elementaranalysen lieferten erwartungsgemäß übereinstimmende Werte für I und IV. Osmometrische Molmassebestimmungen in Chloroform ergaben die Werte 246 für I (theor.: 240) und 476 für IV (theor.: 480). Die massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewichte sind ebenso wie das Fragmentierungsschema mit den Formeln I und IV in guter Übereinstimmung.

Sowohl die IR- als auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cyclen I und IV unterscheiden sich signifikant. In den IR-Spektren findet man deutliche Abweichungen vor allem im Bereich um  $900\text{ cm}^{-1}$ . Während die Methylenprotonen beider Äther bei nahezu gleicher Feldstärke als Singulett erscheinen (I:  $\tau=5.28$ ; II:  $\tau=5.29$ ; in  $\text{CDCl}_3$ ), beobachtet man für die aromatischen Protonen im Falle von IV ein Multiplett ( $\tau= 2.48 - 2.84$ ), für diejenigen von I jedoch lediglich ein Singulett ( $\tau=2.8$ , in  $\text{CDCl}_3$ ).

Bei der zur Synthese von I analogen Umsetzung von 1,2-Bis-hydroxymethylbenzol mit 1,3-Bis-brommethylbenzol nach dem Verdünnungsprinzip konnten wir bisher nur das Dimere V (Schmp.  $142 - 143^\circ\text{C}$ ) in reiner Form isolieren. Das Molekulargewicht wurde osmometrisch (gef. 482; ber. 480) und massenspektrometrisch ermittelt. Im Protonenresonanz-Spektrum findet man - außer dem Multiplett der aromatischen Protonen (zentriert um  $\tau=2.75$ ) - erwartungsgemäß *zwei* Singulett-Absorptionen gleicher Intensität für die Benzylprotonen ( $\tau=5.49$  und  $5.56$ , in  $\text{CDCl}_3$ ).

Untersuchungen über weitere nach dem Verdünnungsprinzip erhältliche vielgliedrige meta- und para-verbrückte Oligoäther, insbesondere solche mit intraanularen Substituenten, sind im Gange.

Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis und Fußnoten:

- 1) I.Mitteil.: F.Vögtle, Chemistry and Industry 1972, im Druck.
- 2) Übersicht: M.R.Truter u. C.J.Pedersen, Endeavour 30, 142 (1971); vgl. auch P.C.L.Birkbeck, D.S.B.Grace u. T.M.Shepherd, Inorg. nucl. chem. Letters 7, 801 (1971); H.K.Frensdorff, J.Amer.chem.Soc. 93, 4684 (1971).

- 3) Übersichten: R.M.Izatt, D.P.Nelson, J.H.Rytting, B.L.Haymore u. J.J. Christensen, *J.Amer.chem.Soc.* *93*, 1619 (1971); F.Lynen in "Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie (Hg.): 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie", Frankfurt 1970, S. 31; L.A.R.Pioda, H.A.Wachter, R.E.Dohner u. W.Simon, *Helv.Chim.Acta* *50*, 1373 (1967); R.Schwyzler, Aung Tun-Kyi, M.Caviezel u. P.Moser, *ibid.* *53*, 15 (1970); dort weitere Literaturhinweise.
- 4) Vgl. z. B. K.Ziegler, A.Lüttringhaus u. K.Wohlgemuth, *Liebigs Ann. Chem.* *528*, 162 (1937); A.Lüttringhaus, *ibid.* *528*, 181 (1937); A.Lüttringhaus u. H.Gralheer, *ibid.* *550*, 67 (1941); R.C.Fuson u. H.O.House, *J.Amer.chem.Soc.* *75*, 1325 (1953); R.Adams u. L.N.Whitehill, *ibid.* *63*, 2073 (1941); C.J.Pedersen, *ibid.* *89*, 7017 (1967), *J.org.Chemistry* *38*, 254 (1971).
- 5) W.Autenrieth u. A.Brüning, *Ber.dtsch.chem.Ges.* *36*, 183 (1903).
- 6) W.J.Gensler u. C.M.Samour, *J.org.Chemistry* *18*, 9 (1953).
- 7) Die zwischen Bindestriche gesetzte Ziffer vor dem Suffix -phan drückt die Gesamtzahl der im Cyclus vorhandenen aromatischen Kerne aus. Zur verbalen Unterscheidung von [n]Phanen und -n-Phanen könnte -n- im letzteren Falle als Präfix bis-, tris-, tetrakis-, pentakis- usw. ausgesprochen werden; vgl. JUPAC-Regel A-2.5 sowie I.Tabushi, H.Yamada, Z. Yoshida u. R.Oda, *Tetrahedron* *27*, 4845 (1971). Für Vorschläge zu diesem Nomenklaturproblem danken wir Herrn Dr. D.R.Eckroth, York College, Committee on Nomenclature, Organic Division, American Chemical Society. Zur Nomenklatur der Phane allgemein vgl. F.Vögtle u. P.Neumann, *Tetrahedron* *26*, 5847 (1970).
- 8) Details dieses zwei Verdünnungsknie enthaltenden neuen Gerätes sind in der I. Mitteilung dieser Reihe <sup>1)</sup> beschrieben.
- 9) Zur Systematik der "Verdünnungsprinzip-Reaktionen" vgl. 1.c. <sup>1)</sup>.