

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DU 4-NITRO ET DU 4-AMINO [2.2.2] MÉTACYCLOPHANE.

A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. FLAMMANG et M. FLAMMANG-BARBIEUX⁽¹⁾.

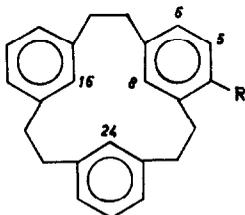
Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de l'Etat, 19, avenue Maistriau, Mons (Belgique).

(Received in France 1 March 1973; received in UK for publication 8 March 1973)

Des effets d'interaction transannulaire sont couramment invoqués pour expliquer le comportement des [2.2] para^(2,3), [2.2] métapara⁽⁴⁾ et [2.2] métacyclophanes^(5,6) vis à vis de réactions de substitution électrophile. Dans le cas du [2.2] métacyclophane, par exemple, de telles réactions conduisent en général au système tétrahydropyrénique.

Récemment, Tabushi et coll.^(7,8) ont synthétisé quelques dérivés monosubstitués des [2.2.2]- et [2.2.2.2] paracyclophanes afin de mettre en évidence une éventuelle interaction transannulaire entre "noyaux benzéniques plans". A part quelques anomalies, les effets de substituants observés en résonance magnétique nucléaire sont semblables à leurs correspondants benzéniques.

Nous nous sommes intéressés à la réaction de nitration du [2.2.2] métacyclophane (I). Contrairement à son isomère *para*, cet hydrocarbure présente trois positions de nitration possibles : 4, 5 et 8.



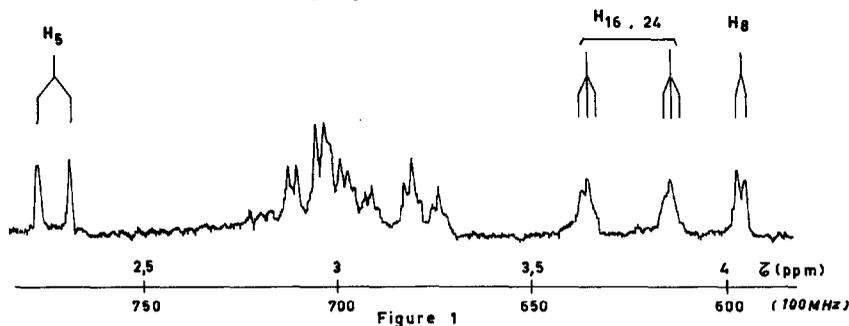
- (I) R = H
 (II) R = NO₂
 (III) R = NH₂

La nitration de 1 g de (I) (synthétisé par une réaction de Wurtz intermoléculaire sur le *m*-dibromoxylylène^(9,10)) est effectuée par l'acide nitrique fumant en milieu acide acétique-anhydride acétique. Par chromatographie sur silice (cyclohexane-benzène 9/1), on isole 236 mg d'un dérivé mononitré (F : 125-126° (EtOH), Masse mol. : 357 (SM), Analyse centésimale^(*) : trouvé : C : 80,7 % ; H : 6,5 % ; N : 3,8 % ; calculé : C : 80,6 % ; H : 6,5 % ; N : 3,9 %).

L'éluition au benzène fournit 145 mg d'une huile jaune, mélange de produits di- et trinitrés. L'examen du spectre de résonance magnétique nucléaire de ce mélange permet de conclure à une mononitration de chacun des noyaux ; les protons intérieurs H₁₆ et/ou H₂₄ apparaissant sous forme de doublet J = 2 Hz.

* L'analyse centésimale a été effectuée dans les laboratoires de microanalyse Bernhardt.

Le spectre de masse montre une dégradation de l'ion moléculaire (m/e 357), par perte de 17 puis de 28 u.m.a. (élimination de OH, puis de CO). Ce schéma de fragmentation est confirmé par des transitions métastables à 323,7 et 272,7 u.m.a. La perte de OH est caractéristique des nitrobenzènes portant un substituant alkylé en position *ortho*⁽¹¹⁾, ce comportement se retrouve dans le cas des 5-NO₂-[3.3] paracyclophane⁽¹²⁾ et 4-NO₂ [2.2.2] paracyclophane⁽⁷⁾. Les spectres de R.M.N. relevés dans le CDCl₃ (Fig. I) et le C₆D₆ démontrent de manière définitive la structure proposée.



Les déplacements chimiques des protons du [2.2.2] métacyclophane et de ses dérivés sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I. (τ en ppm).

R	H ₅	H ₆	H ₈	H ₁₆ , H ₂₄ ou	H ₁₆ , H ₂₄ ou	CH ₂		
<u>Solvant</u> : CDCl ₃								
H (I)	2,91	3,12	3,86	3,86	3,86	7,23 (s;12H)		
NO ₂ (II)	2,27 (d:J=8Hz)	< 3,10	4,04 (d:J=2Hz)	3,86 (t)	3,65 (t)	7,10 (s;4H)	7,20 (s;4H)	6,98 (A ₂ B ₂ ;4H)
NH ₂ (III)	3,53 (d:J=8Hz)	3,30 (dd:J=8 & 2Hz)	3,95 (d:J=2Hz)	3,90 (t)	3,73 (t)	7,32 (s;4H)	7,26 (A ₂ B ₂ ;4H)	7,22 (s;4H)
<u>Solvant</u> : C ₆ D ₆								
H (I)	2,96	3,13	3,85	3,85	3,85	7,36 (s;12H)		
NO ₂ (II)	2,51 (d:J=8Hz)	3,58 (dd:J=2 & 8Hz)	4,25 (d:J=2Hz)	4,03 (t)	3,89 (t)	7,51 (A ₂ B ₂ ;4H)	7,21 (s;4H)	7,10 (A ₂ B ₂ ;4H)
NH ₂ (III)	3,70 (d:J=8Hz)	3,34 (dd:J=2 & 8Hz)	3,90 (d:J=2Hz)	3,87 (t)	3,67 (t)	7,36 (m;12H)		

Les spectres de R.M.N. sont relevés sur un appareil Varian XL 100-15 (100 MHz); référence interne : TMS, s: singulet ; d : doublet ; dd : double doublet ; t : triplet ; m : massif.

Des expériences de découplage de spin confirment l'attribution des protons 5, 6 et 8.

En solution chloroformique, l'hydrogène en *ortho* du groupe nitro (H_5) apparaît déblindé (0,64 ppm) et le proton en *métra* (H_8) blindé (0,18 ppm) par rapport aux protons correspondants dans l'hydrocarbure non substitué (I). Au contraire, dans le 4-nitro-*métra*-xylène, ils sont déplacés vers les fréquences élevées. Les protons intérieurs H_{16} et H_{24} absorbent sous forme de triplets non résolus à $\tau = 3,86$ et $3,65$ ppm ; H_6 n'est pas observable dans le spectre et doit être déblindé de 5 Hz au minimum.

Le blindage spécifique observé pour le proton H_8 (18 Hz) pourrait s'interpréter par une augmentation de la population en une conformation privilégiée dans laquelle le cycle portant le groupe nitro serait presque perpendiculaire à un autre noyau benzénique ; le courant circulaire diamagnétique de ce dernier provoquant alors un abaissement de fréquence d'absorption du proton H_8 .

Les hydrogènes méthyléniques apparaissent sous forme de deux singulets et d'un système A_2B_2 .

En solution benzénique, tous les protons du noyau substitué subissent un effet de blindage par rapport au spectre relevé dans le $CDCl_3$; le proton H_6 sort du massif des hydrogènes aromatiques (dd; $J_o = 8$ Hz, $J_m = 2$ Hz). Les hydrogènes méthyléniques se présentent ici sous la forme d'un singulet et de deux systèmes A_2B_2 .

La réduction de (II) par le mélange hydrate d'hydrazine/palladium sur carbone en solution éthanolique conduit au 4-amino [2.2.2] métacyclophane (III) (F.104-105°; M. 327 (SM)).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire relevés dans $CDCl_3$ (Fig. 2) et C_6D_6 permettent une attribution aisée des protons H_5 , H_6 et H_8 (Tableau I). Celle-ci est confirmée par l'utilisation de $Eu(DPM)_3$.

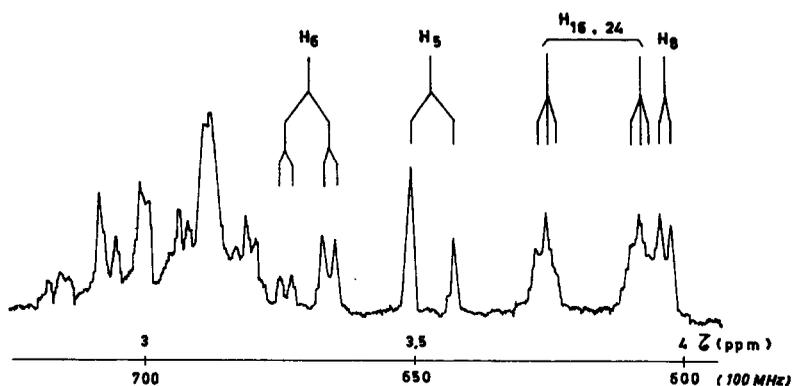


Figure 2

Les effets de substituants *ortho* et *mé*ta du groupe amino sont dans ce cas, analogues à ceux observés en série benzénique (S_o : - 0,62 ppm ; S_m : - 0,18 et - 0,09 ppm).

L'utilisation d'agents chélatants tels que le *tris* (3-(trifluorométhylhydroxyméthylène)-*d*-camphorato) europium^{III} ne nous a pas permis de mettre en évidence une activité optique éventuelle de la molécule de 4-amino [2.2.2] méta-cyclophane^(13,14).

BIBLIOGRAPHIE.

1. Une partie du présent travail a été réalisée avec la collaboration de R. DEMOUSTIER (R. DEMOUSTIER, mémoire de licence, Université de l'Etat à Mons (1972)).
2. D.J. CRAM et N.L. ALLINGER, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6289 (1955).
3. H.J. REICH et D.J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3505 (1969).
4. D.T. HELFINGER et D.J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4754 (1971).
5. N.L. ALLINGER, B.J. GORDON, S.E. HU et R.A. FORD, J. Org. Chem., 32, 2272 (1967).
6. N. FUJIMOTO, T. SATO et K. HATA, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 600 (1967).
7. I. TABUSHI, H. YAMADA, Z. YOSHIDA et R. ODA, Tetrahedron, 27, 4845 (1971).
8. I. TABUSHI, H. YAMADA, K. MATSUSHITA, Z. YOSHIDA, H. KURODA et R. ODA, Tetrahedron, 28, 3381 (1972).
9. R. FLAMMANG, H.P. FIGEYS et R.H. MARTIN, Tetrahedron, 24, 1171 (1968).
10. K. BURRI et W. JENNY, Helv. Chim. Acta, 50, 1978 (1967).
11. S. MEYERSON, I. PUSKAS et E.K. FIELDS, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4974 (1966).
12. M. SHEEHAN et D.J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3544 (1969).
13. G.M. WHITESIDES et D.W. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5914 (1971).
14. H.L. GOERING, J.N. EIKENBERRY et G. KOERMER, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5913 (1971).