

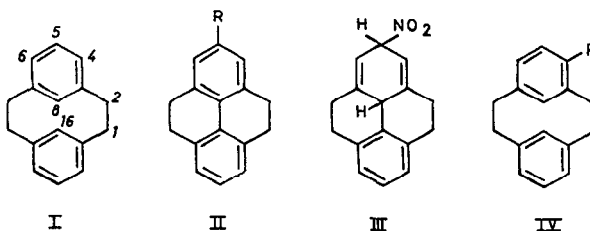
SUBSTITUTION ELECTROPHILE DU [2.2] METACYCLOPHANE.

A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. FLAMMANG, M. FLAMMANG-BARBIEUX et N. CLERBOIS.

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

(Received in France 4 July 1973; received in UK for publication 13 July 1973)

Des travaux récents ^(1,2,3), nous incitent à publier les résultats obtenus dans notre laboratoire concernant les dérivés substitués du [2.2] métacyclophane. Les auteurs mentionnent *l'impossibilité* d'obtenir des dérivés monosubstitués du [2.2] métacyclophane par substitution électrophile directe, cette réaction conduisant dans tous les cas à des dérivés substitués en position 2 du 4,5,9,10-tétrahydropyrène [III]. Ainsi, la nitration de [I] par le nitrate de benzoyle ⁽⁴⁾ fournit le 2-nitro-4,5,9,10-tétrahydropyrène [II ; R=NO₂] accompagnée de tétrahydropyrène [II ; R=H] et par l'acide nitrique en milieu acide acétique ^(4,5), *exclusivement* le 2-nitro-tétrahydropyrène. Le mécanisme proposé par Sato ⁽⁴⁾ est basé sur la formation de l'intermédiaire [III] qui peut subir soit une réaction d'oxydation (+ II ; R=NO₂), soit une élimination de HNO₂ (+ II ; R=H). Le 2,7-diméthyl-4,5,9,10-tétrahydropyrène étant isolé lors de la nitration du 5,13-diméthyl [2.2] métacyclophane ⁽⁶⁾, il semble logique d'admettre que l'oxydation du cyclophane en tétrahydropyrène précède dans tous les cas l'attaque électrophile (les substitutions électrophiles sur [II ; R=H] fournissent toujours des dérivés substitués en position 2 ^(7,8)).



L'emploi d'agents électrophiles à caractère oxydant étant prohibé pour les raisons mentionnées ci-dessus, nous nous sommes intéressés au comportement du [2.2] métacyclophane [I] vis-à-vis des réactions du type Friedel-Crafts.

La formylation de [I] (2,08 g) par l'éther dichlorométhylbutylique en présence de $TiCl_4$ ^(9,10) (méthode de Rieche et coll.⁽¹¹⁾) fournit une huile qui est chromatographiée sur colonne de silice. L'élution au benzène permet d'isoler un solide jaune (1,0 g) fondant à 98-100° (100-105⁽¹⁾) Masse mol. : 236 (SM).

Le spectre de R.M.N. permet de lui attribuer la structure 4-formyl [2.2] métacyclophane [IV ; R=CHO] (Fig. 1).

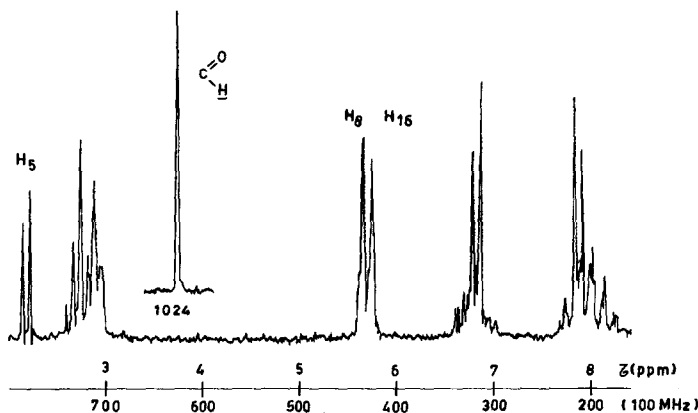


FIG. 1

L'hydrogène en *ortho* du groupe formyle (H_5) apparaît sous forme d'un doublet ($J_o = 7,8$ Hz) à 781 Hz. Les protons H_8 et H_{16} se trouvent respectivement sous forme de doublet et de triplet ($J = 1,6$ Hz) à 433 et 424 Hz. Ces attributions sont confirmées par INDOR ; cette technique permet également le dépouillement complet du massif aromatique. Tous ces renseignements sont en parfait accord avec la structure proposée.

Ce résultat doit être rapproché de celui de Boekelheide et coll.⁽¹²⁾ qui, lors de la formylation du 5,13-diméthoxy [2.2] métacyclophane en 8-formyl-5,13-diméthoxy [2.2] métacyclophane ont isolé une faible quantité de dérivé formylé en position 4.

Le groupe formyle a été transformé par une série de réactions " classiques " en divers substituants.

Les déplacements chimiques des protons H_5 , H_8 et H_{16} pour ces différents composés sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I (τ en ppm).

IV R=	νH_5	νH_8	νH_{16}
H	2.75 (d)	5.74 (t)	5.74 (t)
CHO	2.19 (d)	5.67 (d)	5.76 (t)
COOCH ₃	2.10 (d)	5.70	5.70
CH ₂ OH	(a)	5.76 (d)	5.72 (t)
CH ₂ Cl	(a)	5.79 (d)	5.63 (t)
CH ₃	(a)	5.77 (d)	5.73 (t)
CH=NOH	2.31 (d)	5.70 (d)	5.67 (t)
CN	2.40 (d)	5.69 (d)	5.72 (t)

Les spectres de R.M.N. sont relevés sur un appareil VARIAN XL 100-15 (100 MHz); solvant : CDCl₃ ; référence interne : TMS ; d : doublet ; t = triplet.

(a) se trouvent dans le massif des aromatiques.

On observe dans ces dérivés un déblindage plus ou moins important du proton méthylénique équatorial proche du substituant.

L'étude par spectrométrie de masse montre que toutes ces substances (IV, R=CHO, COOH, COOCH₃, CH₂OH, CH₂Cl, CH₃) se dégradent par perte du substituant pour donner un pic très intense à 207 u.m.a (seul le dérivé cyano fait exception).

Cette élimination à partir de l'ion moléculaire est confirmée dans tous les cas par une transition métastable.

Ce comportement est totalement différent de celui des dérivés benzéniques correspondants qui subissent en général des dégradations spécifiques au niveau des substituants⁽¹³⁾.

Une description complète des spectres de R.M.N. et de masse fera l'objet d'une publication ultérieure.

En conclusion, il apparaît qu'en l'absence de réactifs oxydants, il n'y a pas formation de dérivés du 4,5,9,10-tétrahydropyrène et que la position d'attaque électrophile de I se situe au niveau du carbone 4.

REFERENCES.

- (1) B. KAINARDT, E. LANGER, H. LEHNER et K. SCHLOGL, *Liebigs Ann. Chem.*, 766, 16 (1972).
- (2) E. LANGER et H. LEHNER, *Tetrahedron*, 29, 375 (1973).
- (3) T. SATO et K. NISHIYAMA, *J. Chem. Soc. (D)* 220 (1973).
- (4) M. FUJIMOTO, T. SATO et K. HATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 600 (1967).
- (5) N.L. ALLINGER, M.A. DE ROOGE et R.B. HERMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1974 (1961).
- (6) N.L. ALLINGER, B.J. GORDON, S.E. HU et R.A. FORD, *J. Org. Chem.*, 32, 2272 (1967).
- (7) R. BOLTON, *J. Chem. Soc.*, 4367 (1965).
- (8) P.B.D. De la MARE, E.A. JOHNSON et J.S. LOMAS, *J. Chem. Soc.*, 6893 (1965).
- (9) W. BAKER, J.F.W. McOMIE et J.M. NORMAN, *J. Chem. Soc.*, 1114 (1951).
- (10) T. SATO, K. NISHIYAMA et A. MURAI, *J. Chem. Soc.*, (D) 163 (1972).
- (11) A. RIECHE, H. GROSS et E. HOFT, *Ber.*, 93, 88 (1960).
- (12) V. BOEKELHEIDE, C. RAMEY, E. STURM, T. MIYASAKA et B.A. HESS Jr., *J. Org. Chem.*, 34, 1956 (1969).
- (13) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS, "Mass Spectrometry of Organic Compounds" - Holden-Day, Inc., 1967.