

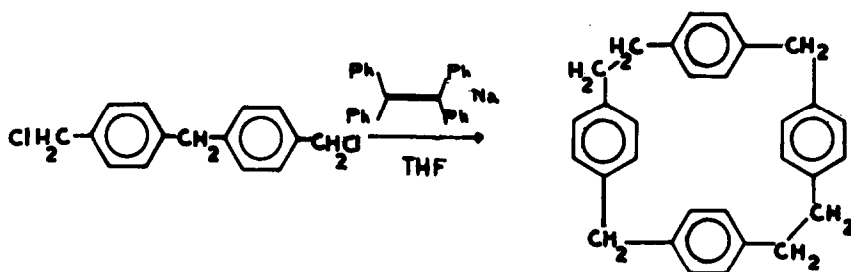
PREPARATION DU [2.1.2.1] PARACYCLOPHANE

C. Sergheraert, P. Marcincal et E. Guingnet

Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie Générale
Rue du Professeur Laguesse - 59045 LILLE (France)

(Received in France 23 May 1977; received in UK for publication 24 June 1977)

La possibilité de former des composés d'inclusion ou des complexes de transfert de charge rend intéressante la préparation de paracyclophanes (PCP). C'est ainsi qu'ont été synthétisés les composés possédant l'enchaînement $(\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2)_n$ avec $n = 2$ (1), $n = 3, 4, 5, 6, 8$ (2,3). Parmi ces macrocycles, ceux possédant 4 noyaux benzéniques semblent particulièrement adaptés aux possibilités d'inclusion. Ce phénomène devrait être facilité par la décroissance du nombre de chaînons méthyléniques diminuant la flexibilité de l'ensemble. Sur cette voie le [2.1.2.1] PCP a été préparé. Son étude se justifie tant sur le plan chimique que physicochimique. En effet l'augmentation escomptée de la réactivité des ponts monométhyléniques, laisse espérer la création de groupements fonctionnels permettant d'associer plusieurs types d'interactions spécifiques. D'autre part, la flexibilité moindre du [2.1.2.1] PCP ainsi que sa symétrie élevée constituent des éléments favorables à l'étude des propriétés physicochimiques.



Dans la présente note, nous décrivons la préparation du [2.1.2.1] PCP par réaction de Würtz modifiée (5,6), appliquée en haute dilution au bis(p.chlorométhylphényl)méthane (7). A une suspension de 7 g de sodium pulvérisé dans 600 ml de THF anhydre on ajoute une quantité catalytique de tétraphényléthylène (2 g). Dès que la solution devient uniformément pourpre foncée, on commence l'addition d'une solution de 20 g de bis(p.chlorométhylphényl)méthane dans 400 ml de THF à raison de 2 ml/h, au moyen d'une pompe à perfusion.

Le [2.1.2.1] PCP est isolé par chromatographie et cristallisation fractionnée ; recristallisé dans le mélange benzène - méthanol il se présente sous la forme de cristaux blancs.

Obtenu : 2,05 g ; Rendement : 14 % ; F = 199° C.

SM : 388 (M+), 193, 179, 104

IR (KBr, ν cm⁻¹) 3000, 2950, 2915, 1500, 1430, 1410, 1100, 840, 800, 600

RMN (CDCl₃, 60 MHz, δ , TMS) 2,80s (CH₂-CH₂) ; 3,80s (CH₂) ; 6,67 et 6,70 protons benzéniques

Analyse : calculé pour C₃₀H₂₈ (388) C : 92,74 ; H : 7,26 % Trouvé C : 92,5 ; H : 7,2 %

Le [2.1.2.1] PCP est obtenu avec un rendement élevé pour la série et supérieur à celui obtenu par Tabushi (3) pour le [2.2.2.2] PCP. Cette différence doit s'expliquer par une plus forte dilution des réactifs avec, pour corollaire, l'absence dans le milieu réactionnel des PCP supérieurs (6 et 8 noyaux benzéniques). Les produits secondaires de réaction correspondent à la réduction et à la polycondensation du chlorure de départ.

REFERENCES

1. D.J. Cram et H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 73, 5691 (1951).
2. L.A. Errede, R.S. Gregorian et J.M. Hoyt, J. Am. Chem. Soc. 82, 5218 (1960).
3. I. Tabushi, H. Yamada et Y. Kuroda, J. Org. Chem. 40, 1946 (1975).
4. T. Kawato, T. Inazu et T. Yoshino, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 200 (1971).
5. E. Müller et G. Röscheisen, Chem. Ber. 90, 453 (1957).
6. W.S. Lindsay, P. Stokes, L.G. Humber, H.J. Reich et D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 83, 943 (1961).
7. Le bis(p.chlorométhylphényl)méthane est préparé par acétylation du diphenylméthane puis oxydation par l'hypochlorite en acide diphenylméthane 4,4'-dicarboxylique (8). L'ester méthylique de cet acide est réduit par l'hydruure de lithium et d'aluminium, et l'alcool transformé en dérivé halogéné par action du chlorure de thionyle. La chlorométhylation effectuée directement sur le diphenylméthane et décrite par Dashevskii (8) donne un rendement trop faible pour être retenue comme moyen de préparation du bis(p.chlorométhylphényl)méthane. Il en est de même pour la réaction chlorure de benzyle - paraformaldéhyde décrite par Connerade (9).
8. M.M. Dashevskii et G.I. Golivets, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Tekhnol. 10, 1, 61 (1967). CA 67-32370 v.
9. M. Connerade, Bull. Soc. Chim. Belg. 41, 337 (1932)
10. G.J. Sloan et W.R. Vaughan, J. Org. Chem. 22, 750 (1957).