

CYCLOPHANE, VII ¹⁾

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON [2.2] PARACYCLOPHANEN MIT
LINEAR ANELLIERTEN RINGEN

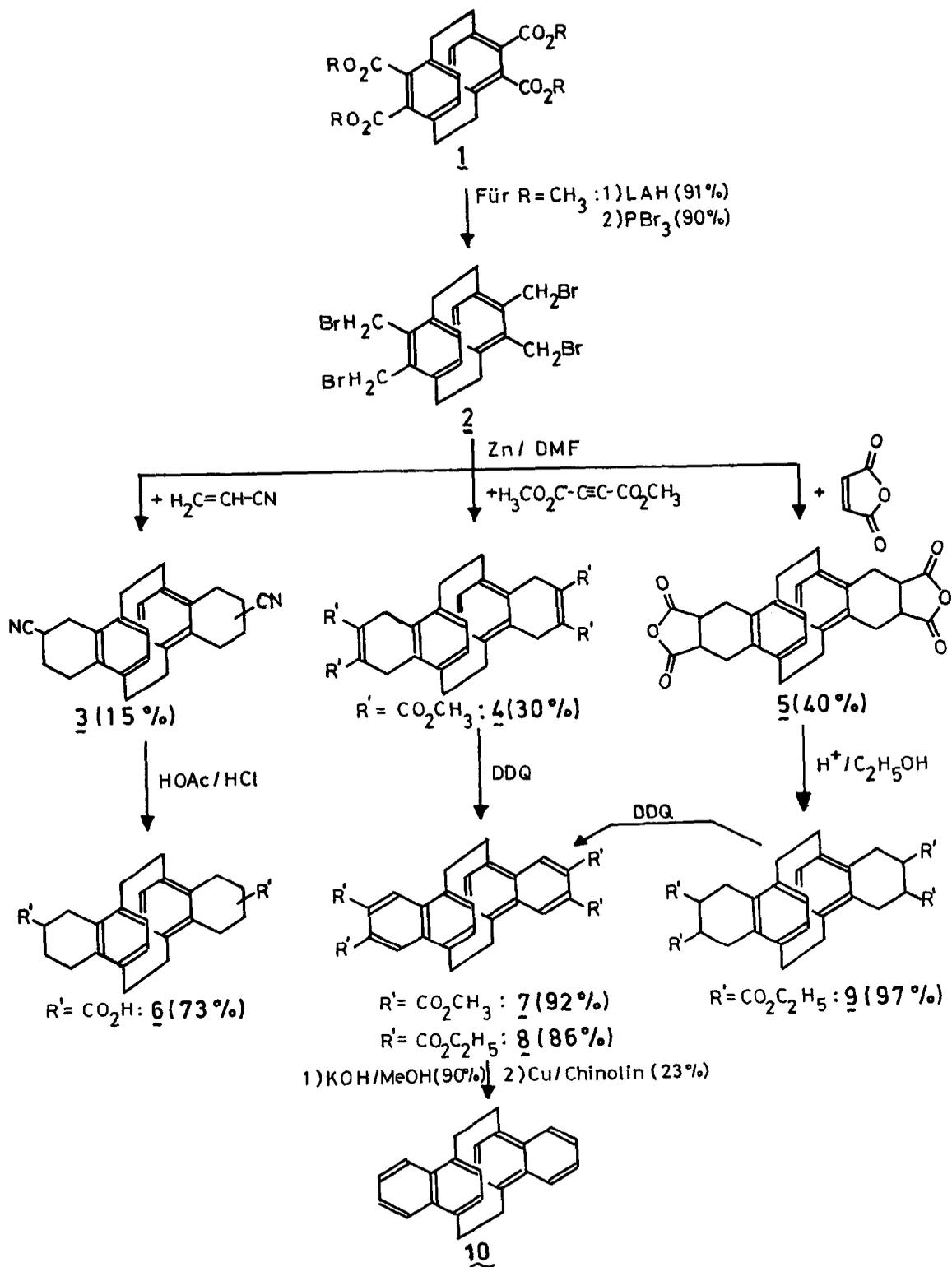
Jürgen Kleinschroth und Henning Hopf *

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, BRD

(Received in Germany 4 January 1978; received in UK for publication 24 January 1978)

4,5,12,13-Tetrakis(alkoxycarbonyl)-[2.2]paracyclophane (1) sind durch Addition von Acetylendicarbonsäuredialkylestern an 1,2,4,5-Hexatetraen leicht zugänglich ²⁾. Nachdem vor kurzem u.a. die Umwandlung von 1 in Imide und Anhydride und die Verwendung dieser Substanzen bei verschiedenen Phan-Synthesen beschrieben wurde ¹⁾, soll in der vorliegenden Mitteilung die Nutzung des Tetramethylesters (1, R = CH₃) in einer neuen Synthese von anti-[2.2](1,4)-Naphthalinophan (10) und einigen seiner Derivate vorgestellt werden.

Reduktion von 1 (R = CH₃) mit Lithiumaluminiumhydrid/Tetrahydrofuran führte zu dem entsprechenden Alkohol ³⁾ (91%), der mit Phosphortribromid/Methylenchlorid in das Tetrabromid 2 übergeführt wurde ³⁾ (90%). Wird dieses nach einer Vorschrift von Alder und Fremery ⁴⁾ bei 40°C mit Zink in Dimethylformamid enthalogeniert, so entsteht eine reaktive Zwischenverbindung (s.u.), die sich durch verschiedene Dienophile unter Bildung von [2+4] Cycloaddukten abfangen läßt (Reaktionsschema). So führt die Anlagerung von Acrylnitril zu einem Gemisch isomerer Dinitrile 3, die sich durch Kochen mit Eisessig/konz. Salzsäure (Verh.1:1) zu den Dicarbonensäuren 6 hydrolysieren lassen. Unter den gleichen Bedingungen reagiert 2 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bzw. Maleinsäureanhydrid zu dem Tetraester 4 bzw. dem Bis-anhydrid 5. Aromatisierung des ersteren mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) in Chlorbenzol bei 140°C liefert in sehr guten Ausbeuten anti-8,9,18,19-Tetrakis(methoxycarbonyl)-[2.2](1,4)naphthalinophan (7). Der analoge Tetraethylester 8 ist durch Dehydrierung von 9 (DDQ, Chlorbenzol, 140°C) zugänglich, das seinerseits durch Ethanolyse von 5 erhalten wird. In einem abschließenden Experiment wurde aus 7



und 8 zunächst die Tetracarbonsäure hergestellt (KOH/Methanol/Wasser) und diese dann mit Elektrolyt-Kupferpulver (Merck) und Chinolin zu anti-[2.2](1,4)-Naphthalinophan (10) decarboxyliert. Der Kohlenwasserstoff 10 stimmte im Schmp. (297-300°C, Lit. 299-301°C⁵) und den spektroskopischen Eigenschaften mit den Angaben der Literatur überein^{5,6}). Die Strukturen der Vor- und Zwischenprodukte 3-9 ergeben sich einerseits aus den Synthesewegen, andererseits der Elementaranalyse und den üblichen spektroskopischen Daten, von denen die wichtigsten in der umseitigen Tabelle zusammengefaßt sind.

Die obigen Cycloadditionen verlaufen vermutlich über eine o-chinodimethanoide Spezies, wobei die gleichzeitige Eliminierung aller vier Bromatome (zu einem "o-Xylylenophan") unwahrscheinlich ist.

Die Reaktionen demonstrieren erneut die Nützlichkeit von Verbindungen des Typs 1 bei Phan-Synthesen; da 7 und 8 überdies die gleichen funktionellen Gruppen wie das Ausgangsmaterial besitzen, bietet sich eine Wiederholung der obigen Schritte mit diesen Estern an, so daß prinzipiell eine allgemeine Methode zum Aufbau von linear anellierten, anti-konfigurierten [2.2] Cyclophanen zur Verfügung steht.

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, Herrn cand.chem. G. Stoll (Universität Karlsruhe) für die Hilfe bei der Darstellung einiger Ausgangsmaterialien.

Literatur:

- 1) Teil VI: I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, Chem. Ber., im Druck.
- 2) F. Th. Lenich und H. Hopf, Chem. Ber., 107, 1891 (1974) und dort zit. Literatur.
- 3) Die neuen Substanzen ergaben korrekte Elementaranalysen.
- 4) K. Alder und M. Fremery, Tetrahedron, 14, 190 (1961).
- 5) G. W. Brown und F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7116 (1967) und dort zit. Literatur.
- 6) Herrn Doz. Dr. G. Kaupp (Universität Freiburg) danken wir für die Überlassung des Kernresonanz-Spektrums von authentischem anti-[2.2](1,4)Naphthalinophan (10).

Die spektroskopischen Daten der Cyclophane 3 - 9 ³⁾

Verb.	NMR (CDCl ₃ /int. TMS, δ).	IR (KBr, cm ⁻¹).	UV (nm, ϵ).
<u>3</u>	6.56 (m, 4H, Ar-H) 3.5-1.1 (mehrere überlappende Multipletts, 22H, CH und CH ₂).	2940 (vs), 2870 (m), 2240 (m, CN), 1460 (s), 1450 (m), 1140 (s), 780 (m), 720 (m).	228 (8500) 248 (sh, 6300) in Ethanol.
<u>4</u>	6.49 (s, 4H, Ar-H) 3.87 (s, 12H, CH ₃ O-CO-) 3.37 (m, 8H, CH ₂ im Sechsring) 3.3-2.6 (m, 8H, CH ₂ in den Brücken).	2940 (s), 1735 (vs) und 1715 (vs, CO ₂ R), 1670 (s), 1440 (s), 1270 (vs), 1245 (s), 1235 (s), 1070 (s), 1055 (s), 715 (m).	225 (19200) in Ethanol.
<u>5</u>	unlöslich in CHCl ₃ , DMSO, Aceton, CF ₃ CO ₂ H u.a.	2980 (m), 2950 (m), 1840 (s) und 1780 (vs, Anhydrid), 1480 (m), 1440 (m), 1245 (s) 1200 (s), 1100 (s), 930 (vs), 735 (m).	220 (sh, 16800) in Acetonitril.
<u>6</u>	in NaOD/D ₂ O: 6.85-6.15 (m, 4H, Ar-H) 3.4-1.7 (mehrere überlappende Multipletts, 22H, CH und CH ₂).	3600-2400 (vs, CO ₂ H), 2940 (s), 2870 (m), 1705 (vs, CO), 1460 (m), 1140 (m), 775 (w), 720 (w).	----
<u>7</u>	8.10 (s, 4H, Ar-H in Ring B) 5.93 (s, 4H, Ar-H in Ring A) 3.97 (s, 12H, CH ₃ O-CO-) 3.84 (m, 4H) und 3.10 (m, 4H, CH ₂ in den Brücken).	2940 (m), 1740 (vs) und 1715 (vs, CO ₂ CH ₃), 1450 (s), 1290 (vs), 1270 (vs), 1235 (vs), 1210 (s), 1135 (s), 1125 (s), 1085 (s).	253 (55000) in Ethanol.
<u>8</u>	8.11 (s, 4H, Ar-H in Ring B) 5.94 (s, 4H, Ar-H in Ring A) 4.44 (q, J=7.5Hz, 8H, -CH ₂ -O-) 3.71 (m, 4H) und 3.11 (m, 4H, CH ₂ in den Brücken). 1.41 (t, J=7.5Hz, 12H, CH ₃ -).	2870 (w), 1735 (vs) und 1720 (vs, CO ₂ R), 1290 (vs) 1240 (vs), 1220 (m), 1085 (s), 1025 (s), 715 (w)	230 (sh, 48800) 253 (67600) 345 (6850) in Ethanol.
<u>9</u>	6.41 (s, 4H, Ar-H) 4.07 (q, J=7.5Hz, 8H, -CH ₂ -O-) 3.4 - 2.3 (m, 2OH, CH und CH ₂) 1.17 (t, J=7.5Hz, 12H, CH ₃ -).	2980 (m), 2940 (m), 1720 (vs, CO ₂ R), 1235 (s), 1190 (s), 1175 (s), 1045 (s), 715 (m).	228 (8960) in Ethanol.