

MACROCYCLES TETRAAROMATIQUES DERIVES

DU [2.1.2.1] PARACYCLOPHANE

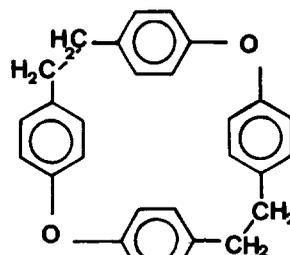
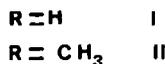
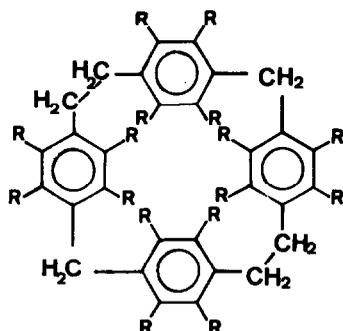
C. Sergheraert, P. Marcincal\* et E. Cuingnet

Université de Lille II, Faculté de Pharmacie

Laboratoire de Chimie Générale

Rue du Professeur Laguesse - 59045 LILLE (France)

Nous avons décrit dans une publication précédente la synthèse du [2.1.2.1] paracyclophane (PCP) (1). Les macrocycles de ce type possèdent des structures pouvant permettre la formation de dérivés d'inclusion et de dérivés organométalliques d'un type nouveau.



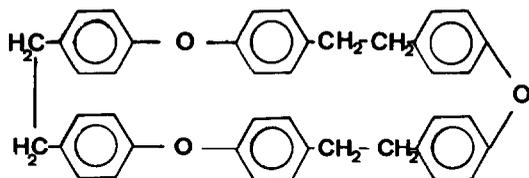
III

Afin de favoriser ces réactions éventuelles, deux modifications ont été apportées à la structure précédente. Ainsi, pour augmenter la densité électronique au niveau de la cavité, nous avons préparé le dérivé II, où chaque noyau benzénique est substitué par quatre groupes méthyle donateurs. L'étude comparée en absorption infrarouge et diffusion Raman (mutuelle exclusion) ainsi qu'en RMN du macrocycle II par rapport à I a permis de mettre en évidence la rigidité accrue de cette molécule et l'augmentation des interactions entre les noyaux benzéniques.

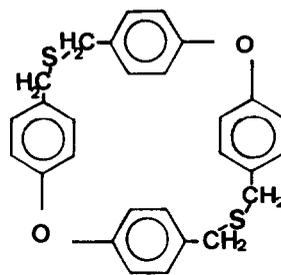
D'autre part, pour améliorer la solubilité, le composé III a été préparé ; il possède une structure très voisine de celle de I et en particulier la taille de la cavité formée par les quatre noyaux aromatiques doit rester sensiblement inchangée. La présence des deux fonctions éther apporte l'amélioration souhaitée en milieu polaire\*. On notera cependant que les doublets non liants des atomes d'oxygène sont nécessairement orientés vers l'exté-

\*Les propriétés de ce dérivé sont en cours d'étude au laboratoire.

rieur de la molécule, ce qui évite leur intervention dans la complexation.



IV



V

#### Techniques de préparation

Le dérivé II a été obtenu par réaction de Würtz modifiée (2,3) appliquée en haute dilution au bis(p.chlorométhyliduryl)méthane selon la technique employée pour le [2.1.2.1] PCP (4,5). Le  $(\text{CH}_3)_{16}$  [2.1.2.1] PCP est isolé par chromatographie et cristallisation fractionnée ; (1,25 g, rdt = 12 %, F = 330°C avec déc. (xylène)). On remarquera le rendement élevé pour la série, malgré l'encombrement stérique qui aurait pu constituer un facteur défavorable.

SM : 613 ( $\text{M}^+$ ), 477, 403, 331, 307, 291, 276, 261

RMN : (toluène  $\text{D}_8$  100°, 60 MHz,  $\delta$ , TMS) : 4,1s ( $\text{CH}_2$ ), 3,1d ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2,4d et 1,6s ( $\text{CH}_3$ )

Le dérivé III a été obtenu de même (2,3) (rdt = 11 %, F = 189°C) à partir du bis(p.chlorométhylphényl)éther.

SM : 392 ( $\text{M}^+$ ), 287, 202

RMN : (acétone  $\text{D}_6$ , 60 MHz,  $\delta$ , TMS) : 6,8d (bz), 2,85s ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ )

L'homologue supérieur IV a été également isolé (rdt = 3 %, F = 225°C).

SM : 588 ( $\text{M}^+$ ), 482, 469

RMN : ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz,  $\delta$ , TMS) : 7m (bz), 2,95s ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ).

Une autre approche de synthèse a été tentée pour le dérivé III : la condensation du bis(p.mercaptométhylphényl)éther et du bis(p.chlorométhylphényl)éther (6) conduit à V. Ce dernier en solution dans le triéthylphosphite (12h,  $\text{N}_2$ , 15-20°C) subit de façon reproductible l'extrusion photochimique du soufre (lampe Hg 450W haute pression) pour conduire à III mais avec des rendements trop faibles pour constituer une méthode de préparation.

#### References

- (1) C. Sergheraert, P. Marcincal et E. Cuingnet, *Tetrahedron Letters* 2879 (1977)
- (2) E. Müller et G. Röscheisen, *Chem. Ber.* **90**, 453 (1957)
- (3) W.S. Lindsay, P. Stokes, L.G. Humber, H.J. Reich et D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 943 (1961)
- (4) C.M. Welch et H.A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4391 (1951)
- (5) G. Montaudo, *J. Polym. Sci. Part A1* **8**, 2453 (1970)
- (6) F. Vögtle, *Tetrahedron* 3231 (1969)
- (7) J. Bruhin et W. Jenny, *Tetrahedron Letters* 1215 (1973)

(Received in France 13 September 1978)