

CYCLOPHANE, XIV<sup>1)</sup>: DARSTELLUNG POLYMETHYLIERTER [2,2]PARACYCLOPHANE

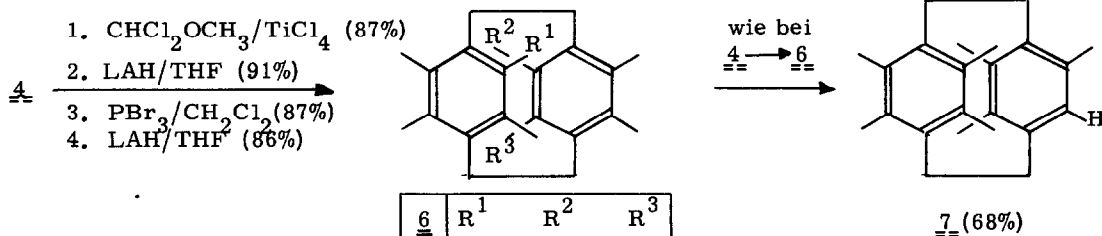
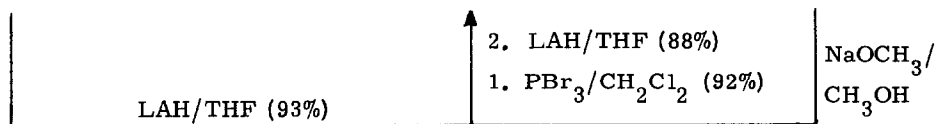
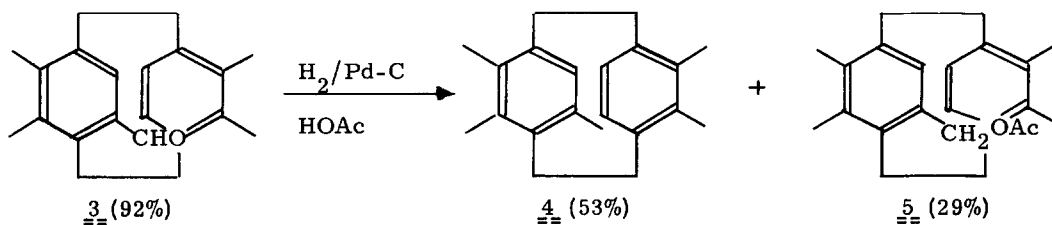
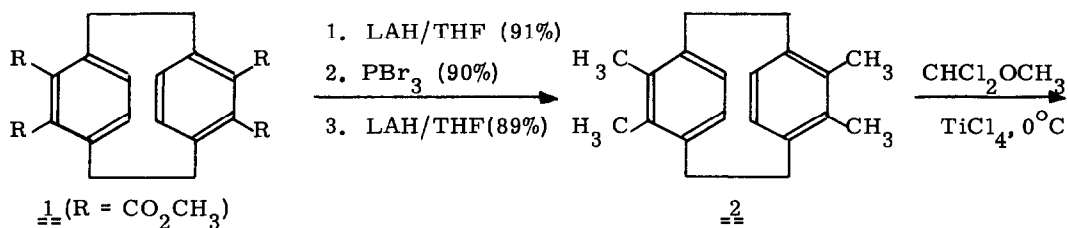
SAYED H. ELTAMANY und HENNING HOPF<sup>+</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig, W.-Germany

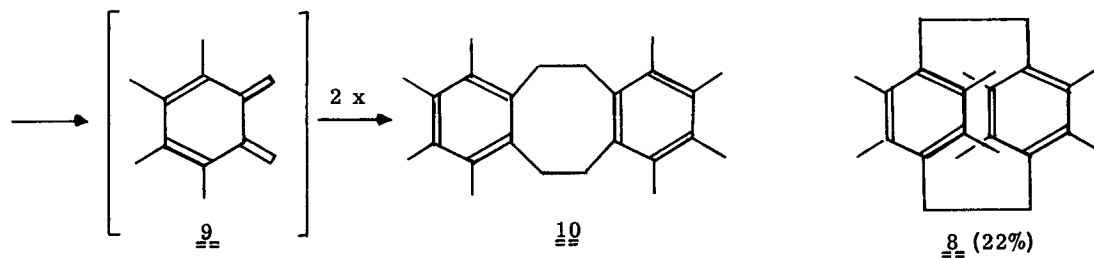
**Summary:** Starting from 4, 5, 12, 13-tetrakis(methoxycarbonyl)[2,2]paracyclophane (1), the penta-(4), hexa-(6a-c), hepta-(7), and octamethyl-(8) derivatives have been prepared by a repetitive formylation-reduction sequence.

In [2,2]Paracyclophanen liegen die aromatischen Wasserstoffatome überraschenderweise nicht mit den sie tragenden Kohlenstoffatomen in einer Ebene, sondern sind deutlich ins Molekülinnere, d. h. zum jeweils gegenüberliegenden Benzolring verlagert<sup>2)</sup>. Ursache dieses Strukturmerkmals ist vermutlich die starke  $\pi - \pi$ -Abstoßung zwischen den beiden Aromatenhälften des Moleküls, die zu einer partiellen Verlagerung der Elektronendichte an die Molekülaufenseite führt. Dieser Elektronenverschiebung ist eine teilweise Rehybridisierung der aromatischen Kohlenstoffatome ( $sp^2$  zu  $sp^3$ ) mit entsprechender Umorientierung der Substituenten äquivalent<sup>3)</sup>. Für den Stammkohlenwasserstoff [2,2]Paracyclophan sind ähnliche strukturelle Eigenschaften zu erwarten<sup>3)</sup>, wengleich dessen Wasserstoffatome wegen molekularer Bewegung im Kristall nicht eindeutig lokalisiert werden konnten<sup>4)</sup>. Es stellt sich die Frage, ob in einem hochsubstituierten Phan, wie z. B. der Octamethylverbindung 8, die Substituenten gleichfalls aufeinander weisen oder ob die für diesen Fall zu erwartende sterische Behinderung und Abstoßung der Methylgruppen (v. d. Waals-Radius des Methylrestes: 2,0 Å; Abstand zwischen den Benzolringen in [2,2]Phanen ca. 3 Å) die Oberhand gewinnt und die Substituentenzentral- und die aromatischen Kohlenstoffatome zurück in eine Ebene zwingt, unter gleichzeitiger Rückverlagerung von Elektronendichte in das Molekülinnere.

Kohlenwasserstoff 8 wurde bereits 1964 als instabiler Feststoff beschrieben, der schon bei Raumtemperatur in Substanz oder in Lösung in ein unlösliches Polymer übergeht<sup>5)</sup>. Die Polymerisation soll durch Homolyse einer Ethanobrücke beginnen und durch Di- bzw. Oligomerisierung der dabei gebildeten benzyllischen Diradikale fortgesetzt werden. Da andere<sup>6)</sup> und wir<sup>7)</sup> beim Arbeiten mit diversen hochsubstituierten [2,2]Paracyclophanen an Reinsubstanzen keine besondere Thermolabilität beobachten konnten, wurde nach einem



$\underline{6}$	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	CH <sub>3</sub>	H	H
b	H	CH <sub>3</sub>	H
c	H	H	CH <sub>3</sub>



neuen Zugang zu 8 und möglichst vielen anderen methylierten [2.2]Paracyclophanen gesucht. Als Ausgangsmaterial bot sich hierzu der bequem zugängliche Tetraester 1 an<sup>8, 9)</sup>, dessen Reduktion zur Tetramethylverbindung 2 auf die übliche Weise gelingt (<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/int. TMS: 6.37 (s, 4H, Ar-H), 3.37 - 2.27 (m, 8H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) und 1.76 (s, 12H, 4CH<sub>3</sub>). Rieche-Formylierung<sup>10)</sup> von 2 liefert den Aldehyd 3, der sich entweder direkt (H<sub>2</sub>/Pd-C/HOAc/92 h) oder über die Folge LAH/THF-PBr<sub>3</sub>-LAH/THF zur Pentamethylverbindung 4 reduzieren läßt. Nachteil der ersten Methode ist die gleichzeitige Bildung des Acetats 5, das erst nach chromatographischer Abtrennung und Verseifung dem zweiten Reduktionsweg zugeführt werden kann (<sup>1</sup>H-NMR von 4: 6.50 (ps-s, 2H, Ar-H), 6.35 (m, 1H, Ar-H), 3.40 - 2.37 (m, 8H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.17, 2.00, 1.97, 1.92, 1.87 (s, je 3H, 5CH<sub>3</sub>). Durch erneute Formylierung und Reduktion wird aus 4 ein Produktgemisch erhalten, das laut Dünnschichtchromatogramm und spektroskopischen Daten aus den drei Hexamethylverbindungen 6a - c besteht. Hieraus läßt sich 6a durch Umkristallisation aus Essigester/Ethanol abtrennen, wobei die angegebene Substituentenverteilung besonders durch das Massenspektrum mit Fragmentpeaks bei m/e = 160 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-) und 132 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) und die Lage des Aromatensignals im Protonenspektrum belegt wird (<sup>1</sup>H-NMR von 6a: 6.48 (s, 2H, Ar-H), 3.44 - 2.54 (m, 8H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) und 2.10, 1.99 und 1.90 (s, je 6H, 6CH<sub>3</sub>). Die Reduktion des aus 6a - c hergestellten Aldehyds liefert als einziges Produkt die Heptamethylverbindung 7; während der Formylierung ist es demnach nicht zu einer Lewisäurekatalysierten Isomerisierung gekommen<sup>11)</sup> (<sup>1</sup>H-NMR von 7: 6.33 (ps-s, 1H, Ar-H), 3.44 - 2.56 (m, 8H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.14, 2.10, 2.06, 2.03, 2.02 und 1.98 (teilweise überlappende Singulets, je 3H, 7CH<sub>3</sub>).

4, 5, 7, 8, 12, 13, 15, 16-Octamethyl[2.2]paracyclophan (8) wird schließlich aus 7 durch letztmalige Wiederholung der obigen Sequenz erhalten, bei der die Teilschritte allerdings mit deutlich schlechterer Ausbeute verlaufen. Der Kohlenwasserstoff sublimiert im Hochvakuum unzersetzt zwischen 150 und 190°C und zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singulets bei 3.20 (8H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) bzw. 2.07 (24H, 8CH<sub>3</sub>) und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei Breitbandentkopplung vier Singulets bei 135.4 und 132.2 (arom. Kohlenstoffatome), 27.9 (CH<sub>2</sub>) bzw. 16.7 (CH<sub>3</sub>). Elektronenspektrum (in Isooctan, λ<sub>max</sub> = 236 (ε = 10200), 266 (sh, 1970) und 310 nm (440) und Schwingungsspektrum (KBr, 2985 (m), 2920 (br, s), 2860 (m, sh), 1465 (m, br), 1420 (s-m), 1380 (m-s) und 720 cm<sup>-1</sup> (s) sind bandenarm, und auch das Massenspektrum weist nur wenige intensive Signale auf (m/e = 320 (relat. Int. = 21%), 306 (4%), 115 (100), 145 (28).

Im Gegensatz zu den Literaturangaben hat sich eine Lösung von 8 in Deuteriochloroform auch nach Monaten bei Raumtemperatur laut NMR-Spektrum nicht verändert.

Desgleichen läßt sich eine Probe von 8 nach dieser Zeit rückstandslos sublimieren, und auch bei 17stdgm. Erhitzen auf 230°C zersetzt sich der Kohlenwasserstoff nicht! Octamethyl-[2.2]paracyclophan unterscheidet sich demnach in seiner thermischen Stabilität nicht von anderen [2.2]Paracyclophanen. Seine scheinbare Instabilität ist vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, die im Verlaufe der ursprünglichen Synthese mitgebildet wurden<sup>5)</sup>. Im Schwingungsspektrum stimmen 8 und der früher erhaltene Kohlenwasserstoff weitgehend überein<sup>12)</sup> - allerdings sind die Absorptionsmaxima der hier erhaltenen Proben deutlich schärfer und feiner strukturiert - im Schmelzverhalten ergeben sich hingegen deutliche Differenzen (Lit. Schmp. 316-318°C, steigender Schmp. gealterter Proben, bis über 350°C<sup>12)</sup>; hier: 273 - 275°C). Verunreinigend könnten sich bei der Originalsynthese das sogenannte ortho-Dimer 10 und andere von dessen Vorstufe 9 abgeleitete Produkte ausgewirkt haben.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung und dem DAAD für die Gewährung eines Promotionsstipendiums; die BASF AG war durch Überlassung von Chemikalien behilflich.

#### Literatur

- 1) XIII. Mitteilung: A. F. Mourad und H. Hopf, Chem. Ber. 113, 2358 (1980).
- 2) C. L. Coulter und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 16, 667 (1963).
- 3) D. J. Cram und J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971).
- 4) K. Lonsdale, H. J. Milledge und K. V. K. Rao, Proc. Royal Soc., Ser. A, 555, 82 (1962) und Ref. 13a in Lit. 3).
- 5) D. T. Longone und L. H. Simanyi, J. Org. Chem. 29, 3245 (1964).
- 6) V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. 13, 65 (1980).
- 7) P. Blickle und H. Hopf, Tetrahedron Lett., 449 (1978).
- 8) I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, Chem. Ber. 111, 523 (1978).
- 9) I. Böhm, J. Kleinschroth und H. Hopf, Org. Synth., zur Veröffentl. angenommen.
- 10) A. Rieche, H. Gross und E. Höft, Chem. Ber. 93, 88 (1960).
- 11) Zusammenfassung bei F. Vögtle und P. Neumann, Synthesis, 85 (1973).
- 12) Privatmitteilung von Prof. Dr. D. T. Longone (University of Michigan). Wir danken Prof. Longone für die Überlassung des IR-Spektrums seiner Probe von 8.

(Received in Germany 2 October 1980)