

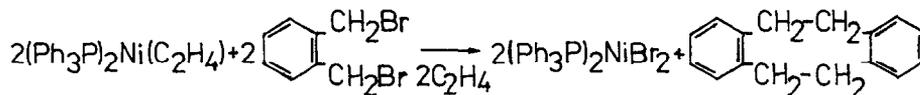
EINE EINFACHE SYNTHESE VON /2_n/CYCLOPHANEN

E. Uhlig^x und B. Hipler

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität
DDR-6900 Jena

Summary: /2_n/cyclophanes are prepared in a one-step process from bromomethyl benzenes and (Ph₃P)₂Ni(C₂H₄).

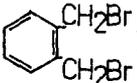
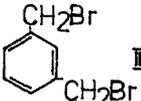
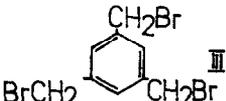
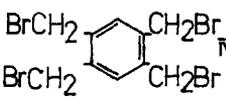
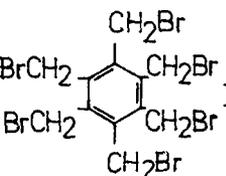
Im Zuge von Untersuchungen zur oxydativen Addition von o-Bis(bromomethyl)-benzen(I) an Nickel(0)-Komplexe erhielten wir nicht die erwartete nickelorganische Verbindung, sondern in einer Stufe /2₂/(1,2)-Cyclophan in 66 %iger Ausbeute.¹ Die



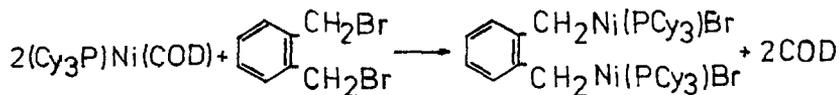
bekanntesten Synthesen von /2_n/-Cyclophanen sind mehrstufig und gehen meist von Halogenmethyl-benzenen aus.² Wir stellten uns daher die Frage nach der Generalisierbarkeit der obigen Reaktion und setzten (Ph₃P)₂Ni(C₂H₄) mit den Verbindungen II, III, IV und V in Benzen bei Raumtemperatur um (Verhältnis Nickel : Brom = 1 : 2). Dabei wurden die /2_n/Cyclophane in z. T. guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 1). V ergab ein Gel; die Aufarbeitung lieferte nur Spuren des /2_n/Cyclophans.

Ein binuklearer Nickel(II)-Komplex XI entsteht, wenn anstelle von (Ph₃P)₂Ni(C₂H₄) ein äquimolares Gemisch von Cy₃P)₂Ni(C₂H₄) und Ni(COD)₂ mit I umgesetzt wird.⁷

Tabelle 1

Edukt	Endprodukt ^{a)}	Ausbeute (%)	Fp. (°C)
	$/2_2/(1,2)-$ Cyclophan (VI)	66	108 (108,5°) ³
	anti- $/2_2/(1,3)-$ Cyclophan (VII)	62	131 (134°) ⁴
	$/2_3/(1,3,5)-$ Cyclophan (VIII)	34	202 (204-206) ⁵
	$/2_4/(1,2,4,5)-$ Cyclophan (IX)	64	350 (Zersetzung) (350) ⁶
	$/2_6/(1,2,3,4,5,6)-$ Cyclophan (X)	Spur	-

^a Reaktionsbedingungen: VII Benzen bei Raumtemperatur, Filtration des $(Ph_3P)_2NiBr_2$, Eindampfen, Sublimation des Rückstandes bei 0,1 Pa und 100 °C. MS (75 eV): m/e 208 $(C_{16}H_{16})M^+$. VIII wie VII, aber Extraktion aus dem Rückstand (nicht näher identifizierte Oligomere) mit n-Hexan. MS (75 eV): m/e 234 $(C_{18}H_{18})M^+$. IX wie VII, Sublimation bei 0,1 Pa und 270 °C. MS (75 eV): m/e 260 $(C_{20}H_{20})M^+$. X wie VII, Sublimation aus dem gelartigen Rückstand bei 0,1 Pa und 270 °C.



XI

Zur Struktur von XI ist folgendes zu sagen. Der o-Xylylidenrest fungiert in Übergangsmetallkomplexen normalerweise als Chelatligand, wobei je nach dem Koordinationspartner der Dicarbanion⁸- oder der $\eta^2 : \eta^2$ -Xylyliden-Charakter⁹ stärker zum Tragen kommt. Als Brückenligand wirkt o-Xylyliden in dem dimeren Komplex $(\text{R}_3\text{As})_2\text{Pt}_2(\text{Me})_4(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Br}_2$ ¹⁰ und in der trimeren Verbindung $/\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{THF})_2/3$. Wir schreiben daher dem C_8H_8 -Liganden eine solche Brückenfunktion auch im Komplex XI zu (vgl. dazu die Ähnlichkeit der Ionenradien von Mg^{2+} und Ni^{2+}).

Rotviolette oligonukleare Nickel(II)-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}_2(-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{Br}_2$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_8\text{Ni}_4/(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2)_2/\text{Br}_4$ entstehen auch, wenn die Halogenverbindungen II bzw. IV mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ nicht in Benzen, sondern in Ether zur Reaktion gebracht werden. Wir nehmen an, daß Komplexe dieser Art als Zwischenprodukte bei der Bildung der $/2_n/\text{Cyclophane}$ (Tabelle 1) eine Rolle spielen. Wahrscheinlich reagieren sie mit einem weiteren Mol des entsprechenden Oligo(brommethyl)-benzens unter mehrfacher C-C-Kopplung und simultaner Bromidübertragung auf das Nickel weiter.¹² Die Synchronisierung von zwei, drei oder gar vier derartigen Schritten, wie sie zur Cyclophanbildung notwendig ist, wird durch die räumliche Kopplung der Zentralatome über den organischen Brückenliganden erreicht. Offenbar kann den Anforderungen an die "Paßfähigkeit" von Substrat und Reagenz im Falle der Bildung von IX noch entsprochen werden, nicht mehr jedoch im Extremfall des "Superphans" X. Hier kommt es dann zur Bildung eines gelartigen Polymeren.

Für die Synthese von $/2_n/\text{-Cyclophanen}$ auf dem eben beschriebenen Weg ist Triphenylphosphin als Steuerligand besser geeignet als Tricyclohexylphosphin (PCy_3).

Literatur

- (1) B. Hipler u. E. Uhlig; J. Organometal. Chem. 199, C27 (1980).
- (2) V. Boekelheide; Topics Curr. Chem. 113, 87 (1983).
- (3) W. Baker, R. Banks, D. Lyon u. F. Mann; J. Chem. Soc. 1945, 27.
- (4) K. Burri u. W. Jenny, Helv. Chim. Acta 50, 1978 (1967).
- (5) V. Boekelheide u. R. Hollins; J. Am. Chem. Soc. 92, 3512 (1970).
- (6) R. Gray u. V. Boekelheide; Angew. Chem. 87, 138 (1975), Int. Ed. 107.
- (7) B. Hipler, E. Uhlig u. J. Vogel; J. Organomet. Chem. 218, C1 (1981).
- (8) M. Lappert, T. Martin, J. Atwood u. W. Honter; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 476.
- (9) S. Chappell, D. Cole-Hamilton, A. Galas u. M. Hursthouse; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1867.
- (10) A. Hutton, B. Shabanzadeh u. B. Shwa; J. Chem., Soc. Chem. Commun. 1982, 1345.
- (11) M. Lappert, T. Martin, C. Raston, B. Skelton u. A. White; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1959.
- (12) S. Takahashi, Y. Suzuki, K. Sarogashira u. N. Nagihara; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 839.

(Received in Germany 17 August 1984)