

10,11-Dimethylen[3.2]paracyclophan: Ein Cyclophanobutadien als Synthesebaustein für Benzo-verbrückte [3.2]Paracyclophane

Hans-Friedrich Grützmacher* und Karsten Albrecht

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 16. Mai 1989

Key Words: Cyclophanes, benzo-bridged / Diels-Alder reaction / [3.2]Paracyclophane-10-ene

Das durch Bromierung von 10,11-Dimethyl[3.2]paracyclophan-10-en (1) und anschließende Dehydrobromierung zugängliche 10-Brom-10-methyl-11-methylen[3.2]paracyclophan (3) wird in einer S_N1 -Reaktion mit 1,4-Diaza[2.2.2]bicyclooctan (DABCO) umgesetzt. Das quartäre Ammonium-Salz 4 läßt sich thermisch zum 10,11-Dimethylen[3.2]paracyclophan (5) umformen. Die Reaktivität von 5 bei Diels-Alder-Reaktionen ist deutlich größer als von 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (9) und 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (10) und kann durch Umsetzung mit geeigneten Dienophilen und anschließende Aromatisierung zur Synthese Areno-verbrückter [3.2]Paracyclophanen ausgenutzt werden. Auf analoge Weise gelingt die Darstellung des 10,11-Diethyliden[3.2]paracyclophan (7) aus 10,11-Diethyl[3.2]paracyclophan-10-en (6). 7 reagiert ebenfalls glatt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

In Benzo[2.*n*]paracyclophanen mit $n = 2, 3$ stehen die Phan-Benzol-Ringe und der verbrückende Benzol-Ring orthogonal zueinander. Diese starr angeordnete Terphenyl-Einheit ist ein ungewöhnliches Strukturmerkmal, das den Molekülen auch interessante chemische und physikalische Eigenschaften verleihen sollte. 1978 berichteten Jacobson und Boekelheide über die erste Darstellung des 9,10-Benzo[2.2]paracyclophan¹⁾. Ein „orthogonales“ Phan stellt auch das von Hopf und Psiorz beschriebene Trifoliaphan dar^{2a)}, in dem ein Benzol-Ring die Brücke für insgesamt drei [2.2]-Paracyclophan-Einheiten bildet. Später gelang Chan und Wang die Synthese des zweifach Benzo-verbrückten 1,2:7,8-Dibenzo[2.2]paracyclophan^{2b)}. Ein allgemeiner Zugang zu Benzo-verbrückten [2.2]Paracyclophanen ist von Reiser, Reichow und de Meijere³⁾ beschrieben worden. Wir berichten hier über eine einfache und ausbaufähige Synthese von Areno-verbrückten [3.2]Paracyclophanen.

Synthese von 10,11-Dimethylen[3.2]paracyclophan (5)

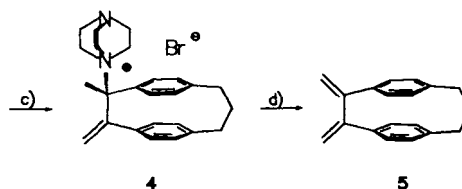
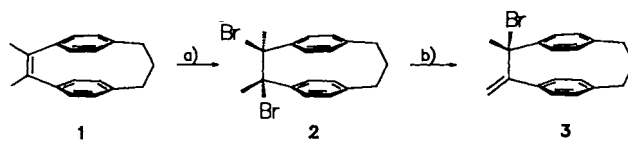
Die [3.2]Cyclophane sind weitaus weniger intensiv untersucht worden als die [2.2]Cyclophane⁴⁾. Das liegt unter anderem am Fehlen einer ergiebigen Synthese für die weniger gespannten und konformativ beweglicheren [3.2]Paracyclophane. Eine allgemeine Synthese von [3.2]Cyclophan-10-enen ist uns⁵⁾ mit einer modifizierten McMurry-Reaktion⁶⁾ gelungen. Ausgehend von 10,11-Dimethyl[3.2]paracyclophan-10-en (1) ergibt sich jetzt auch eine einfache Synthese von Areno-verbrückten [3.2]Paracyclophanen⁷⁾. Dazu wird 1 mit Br_2 bei $-15^\circ C$ zum 10,11-Dibrom-10,11-dimethyl-

10,11-Dimethylene[3.2]paracyclophane: A Cyclophanobutadiene as Building Block for the Preparation of Benzo-Bridged [3.2]Paracyclophanes

10-Bromo-10-methyl-11-methylene[3.2]paracyclophane (3), available by bromination followed by dehydrobromination of 10,11-dimethyl[3.2]paracyclophane-10-ene (1), reacted with 1,4-diaza[2.2.2]bicyclooctane (DABCO) by S_N1 . Thermolysis of the quaternary ammonium salt 4 produced 10,11-dimethylene[3.2]paracyclophane (5). The Diels-Alder reactivity of 5 exceeds that of 1,4-diphenyl-1,3-butadiene (9) and 2,3-diphenyl-1,3-butadiene (10) and can be used in reactions with suitable dienophiles followed by aromatization to prepare areno-bridged [3.2]paracyclophanes. Similarly, 10,11-diethylidene[3.2]paracyclophane (7) was obtained from 10,11-diethyl[3.2]paracyclophane-10-ene (6) and reacted with dimethyl acetylenedicarboxylate.

[3.2]paracyclophan (2) umgesetzt, das bereits bei $0^\circ C$ ein Äquivalent HBr zum 10-Brom-10-methyl-11-methylen[3.2]paracyclophan (3) abspaltet. Die anschließende Reaktion in CCl_4 nach S_N1 mit 1,4-Diaza[2.2.2]bicyclooctan (DABCO) liefert das quartäre Ammonium-Salz 4, das aus der Reaktionsmischung ausfällt und so leicht abgetrennt werden kann.

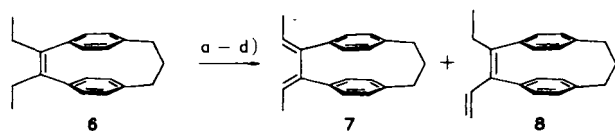
Eine anschließende thermische Hofmann-Eliminierung⁸⁾ von 4 im Hochvakuum bei $400^\circ C$ führt zum 10,11-Dimethylen[3.2]paracyclophan (5), das nach erneuter Sublimation bei $90^\circ C$ in 39proz. Ausbeute [bezogen auf 10,11-Dimethyl[3.2]paracyclophan-10-en (1)] erhalten wird.



a) CCl_4/Br_2 b) $-HBr$ c) DABCO d) $400^\circ C$

In gleicher Weise läßt sich aus 10,11-Diethyl[3.2]paracyclophan-10-en (6) das 10,11-Diethyliden[3.2]paracyclophan

(7) in einer Gesamtausbeute von 28% darstellen. Allerdings bildet sich in diesem Fall neben 7 zu etwa 10% auch das isomere 10-Ethyl-11-vinyl[3.2]paracyclophan-10-en (8), was anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums festgestellt werden kann.



a) CCl_4/Br_2 b) $-\text{HBr}$
c) DABCO d) 400°C

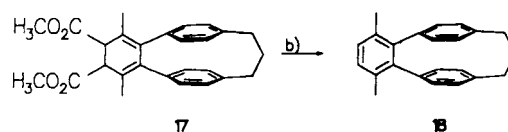
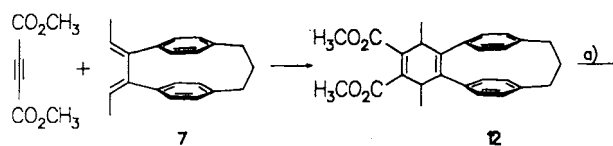
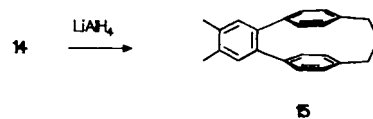
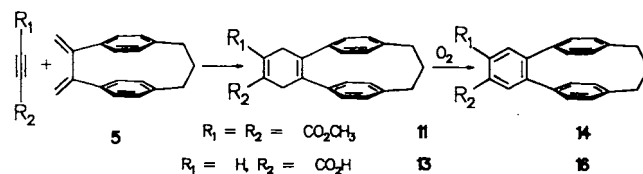
Diels-Alder-Reaktionen

Zur Abschätzung der Diels-Alder-Reaktivität wurde 5 im Gemisch mit den linearen Diphenylbutadienen 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (9) und 2,3-Diphenyl-1,3-butadien⁹⁾ (10) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester umgesetzt. 5 reagiert deutlich schneller als 9 oder 10, denn bei der Umsetzung von gleichen Teilen 5 und 9 bzw. 10 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in CDCl_3 bei 60°C sind nach 10 h die Signale von 5 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vollständig verschwunden, nicht aber die von 9 oder 10. Durch die starre Anordnung der Benzol-Ringe wird den exocyclischen Methylen-Gruppen von 5 eine cisoide Stellung aufgezwungen und erklärt so die erhöhte Diels-Alder-Reaktivität. Im präparativen Maßstab verlaufen die Diels-Alder-Additionen von 10,11-Dimethylen[3.2]paracyclophan (5) und 10,11-Diethyliden[3.2]paracyclophan (7) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Toluol bei 120°C vollständig zu den Cyclohexadien-Derivaten 11 und 12, die nach Säulenchromatographie mit Ausbeuten von 70% (11) bzw. 65% (12) isoliert werden. Ebenso erfolgt eine glatte Reaktion von 5 mit Propiolsäure in Toluol bei 120°C bereits in 4 h in 85proz. Ausbeute zum Addukt 13. Dies ist insofern überraschend, weil nach den umfangreichen Untersuchungen von Sauer¹⁰⁾ Propiolsäure-methylester ein reaktionsträges Dienophil ist, das in der Regel nur noch mit cyclischen Dienen leicht abreagiert. 5 besitzt offenbar eine gesteigerte Diels-Alder-Reaktivität gegenüber Dienophilen mit Dreifachbindung, wie es in einem anderen Fall bereits von Hopf und Mitarb. beobachtet wurde¹¹⁾. Dies zeigt sich auch in einer Testreaktion von 5 mit Maleinsäureanhydrid; unter gleichen Bedingungen erfolgt vollständige Umsetzung zum Diels-Alder-Addukt erst nach 14 h.

Die Diels-Alder-Addukte von 5 werden unter verschiedenen Bedingungen aromatisiert. Bei 11 erfolgt dies bereits bei einer Behandlung mit 2proz. methanolischer KOH-Lösung in Gegenwart von Luftsauerstoff, wobei das Benzo-verbrückte [3.2]Paracyclophan 14 in 95proz. Ausbeute entsteht. Die Reduktion des Dimethylesters 14 mit LiAlH_4 ergibt in 65proz. Ausbeute das 10,11-(4',5'-Dimethylbenzo)-[3.2]paracyclophan (15). Eine Doppelbindungsisomerisierung und anschließende oxidative Decarboxylierung von 11 zum unsubstituierten 10,11-Benzo[3.2]paracyclophan gelingt dagegen nicht. Auch bei 13 gelingt nur eine direkte Aromatisierung durch Luftsauerstoff in 65proz. Ausbeute

zur Benzo-verbrückten [3.2]Paracyclophanmonocarbonsäure 16.

Dagegen wird das 3',6'-Dimethyl-Derivat 12 mit 5proz. methanolischer KOH zum 1,3-Cyclohexadien-Derivat 17 isomerisiert und durch oxidative Decarboxylierung mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ¹²⁾ in 65proz. Ausbeute in das 10,11-(3',6'-Dimethylbenzo)[3.2]paracyclophan (18) übergeführt.



a) MeOH/KOH b) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Aus den vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, daß die Cyclophanobutadiene 5 und 7 geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung Benzo-verbrückter [3.2]Paracyclophane darstellen und eine ungewöhnlich hohe Reaktivität gegenüber Dreifachbindungsdienophilen aufweisen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar. Herrn E. Gärtner, Universität Bielefeld, danken wir für die massenspektrometrischen Masseneinstimmungen, und Herrn P. Mester, Universität Bielefeld, für die Aufnahme der 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrale.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Bruker AM 300, Bruker WP 80; $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.24$ für Chloroform. — IR: Perkin-Elmer M 820. — UV: Beckman M 25. — MS: Finnigan-Mat 311 A und CH 5. Es werden nur die intensivsten Peaks angegeben. Die vollständigen Spektren sind in der Massenspektren-Bibliothek der Universität Bielefeld gespeichert und können bei Bedarf eingesehen werden. — Schmelzpunkte: Büchi 512. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm). — Dünnschichtchromatographie: Merck Kieselgel 60 F_{254} auf Aluminiumfolie.

10-Brom-10-methyl-11-methylen[3.2]paracyclophan (3): 1.100 g (4.44 mmol) **1** werden in 10 ml CCl₄ gelöst und in die auf -18°C abgekühlte Lösung insgesamt 0.685 g (4.28 mmol) Br₂ in 4 ml CCl₄ so zugetropft, daß die Mischung sich jeweils nach wenigen Minuten entfärbt. Nach Ende der Reaktion wird die Lösung i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Ethanol/CHCl₃ (10:1) umkristallisiert. — Ausb. 0.950 g (73%). — Schmp. 121°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.69$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3017 \text{ cm}^{-1}$, 2949, 2839 (C—H), 1585 (C=C), 1462, 1434, 1396, 1082, 1030, 860. — ¹H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\delta = 2.0$ (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.3 (s, 3H, CH₃), 2.7 (m, 4H, benzyl. CH₂), 4.5 (d, 2H, =CH₂), 6.4–6.7 (m, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 328/326 (21/21) [M⁺], 247 (100) [M⁺ - Br], 128 (24), 105 (9), 91 (22).

C₁₉H₁₉Br (327.1) Ber. C 67.72 H 5.81 Gef. C 68.07 H 6.06

10,11-Dimethylen[3.2]paracyclophan (5): 1.34 g (4.21 mmol) **3** werden in 15 ml CCl₄ gelöst und mit 1.13 g (10.1 mmol) 1,4-Diaza-[2.2.2]diazabicyclooctan (DABCO) in 20 ml CCl₄ versetzt. Bereits während der Zugabe fällt **4** als voluminöser weißer Niederschlag aus, der mit DABCO verunreinigt ist. Man erhitzt noch 2 h auf 60°C und filtriert. Das Ammonium-Salz **4** (ca. 2 g) wird in einer Sublimationsapparatur bei 400°C zersetzt. Dabei sublimiert **5** aus der Reaktionsmischung. Zur Reinigung wird erneut bei 90°C sublimiert. — Ausb. 0.57 g (55%). — Schmp. 90–91°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.82$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 3014, 2928, 2912, 2846 (C—H), 1604 (C=C), 1500, 1434, 1401, 1112, 897, 858, 834, 735. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.06$ (quint, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.73 (m, 4H, benzyl. CH₂), 5.30–5.69 (AB, 4H, =CH₂), 6.50–6.67 (AA'BB', 8H, arom. H). — UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 227 nm (4.521). — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (100) [M⁺], 231 (15), 216 (6), 141 (27), 128 (28).

C₁₉H₁₈ (246.4) Ber. C 92.64 H 7.36 Gef. C 92.17 H 7.72

Ber. 246.1403 Gef. 246.1402 (MS)

10,11-Diethyliden[3.2]paracyclophan (7): Zu einer Lösung aus 600 mg (2.17 mmol) **6** in 5 ml CCl₄ werden bei -15°C 350 mg (2.18 mmol) Br₂ in 3 ml CCl₄ so zugetropft, daß sich die Lösung jeweils nach wenigen Minuten entfärbt. Nach 30 min. Rühren bei -15°C wird die rot-braune Lösung auf 0°C erwärmt. Es wird eine Suspension aus 500 mg (4.46 mmol) DABCO in 10 ml CCl₄ zugegeben und 2 h auf 50°C erwärmt, wobei das Ammonium-Salz ausfällt. Der Niederschlag wird abgetrennt und bei 400°C thermolysiert. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 95°C [das Produkt enthält danach weiterhin etwa 10% 10-Ethyl-11-vinyl[3.2]paracyclophan-10-en (**8**)]. — Ausb. 166 mg (28%). — Schmp. 109°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.81$. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.92$ (d, ³J = 6.5 Hz, 6H, =CHCH₃), 2.04 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.74 (m, 4H, benzyl. CH₂), 6.13 (q, ³J = 6.5 Hz, 2H, =CH), 6.44–6.67 (AA'BB', 8H, arom. H). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3016 \text{ cm}^{-1}$, 2912, 2847 (C—H), 1599 (C=C), 1502, 1438, 1404, 1108, 921, 857, 820, 755, 723. — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (100) [M⁺], 259 (7), 245 (11), 156 (13), 128 (12), 91 (8).

C₂₁H₂₂ Ber. 274.1721 Gef. 274.1722 (MS)

10,11-(3',6'-Dihydrobenzo)[3.2]paracyclophan-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (11): 100 mg (0.406 mmol) **5** und 60.2 mg (0.405 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 5 ml Toluol 6 h auf 120°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand über 50 g Kieselgel chromatographiert (Laufmittel CH₂Cl₂) und aus Ethanol umkristallisiert. — Ausb. 105 mg (70%). — Schmp. 164–165°C. — $R_f = 0.45$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3017 \text{ cm}^{-1}$, 2910, 2853 (C—H), 1715, 1664 (C=O), 1597 (C=C), 1502, 1434, 1414, 1268, 1065, 1046, 871, 827. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.03$ (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.71 (m, 4H, benzyl. CH₂), 3.57 (s, 4H, Cyclohexadien-CH₂), 3.84 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.43–6.70

(AA'BB', 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 388 (100) [M⁺], 356 (35), 328 (41), 298 (76), 241 (27), 239 (28).

C₂₅H₂₄O₄ Ber. 388.46351 Gef. 388.46324 (MS)

10,11-Benzo[3.2]paracyclophan-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (14): 0.5 g gepulvertes KOH werden in 20 ml wasserfreies Methanol gegeben, mit 50.4 mg (0.130 mmol) **11** versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit verd. HCl ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. — Ausb. 47.2 mg (95%). — Schmp. 193–194°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.50$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3024 \text{ cm}^{-1}$, 2914, 2854 (C—H), 1738 (C=O), 1597 (C=C), 1434, 1319, 1261, 1124, 965, 831, 782, 720. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.11$ (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.79 (m, 4H, benzyl. CH₂), 3.97 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.52–6.77 (AA'BB', 8H, arom. H), 7.96 (s, 2H, arom. H, Benzo-Brücke). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 227 nm (4.544). — MS (70 eV): m/z (%) = 386 (100) [M⁺], 355 (31), 327 (14), 253 (12), 268 (17).

C₂₅H₂₂O₄ Ber. 386.15181 Gef. 386.15173 (MS)

10,11-(4',5'-Dimethylbenzo)[3.2]paracyclophan (15): 10 ml wasserfreies THF werden mit 10.2 mg (0.212 mmol) LiAlH₄ versetzt und 40.2 mg (0.104 mmol) **14** in 3 ml THF bei 60°C zugetropft. Nach 4 h läßt man abkühlen und hydrolysiert mit 10 ml Wasser. Nach Zugabe von 30 ml Diethylether wird die organische Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Danach wird mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. — Ausb. 20.3 mg (65%). — Schmp. 177°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.85$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3015 \text{ cm}^{-1}$, 2956, 2856 (C—H), 1599 (C=C), 1435, 1102, 897, 820, 769. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.08$ (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.39 (s, 6H, CH₃), 2.77 (m, 4H, benzyl. CH₂), 6.53–6.73 (AA'BB', 8H, arom. H), 7.40 (s, 2H, arom. H, Benzo-Brücke). — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (100) [M⁺], 283 (19), 268 (12), 253 (6).

C₂₃H₂₂ Ber. 298.17215 Gef. 298.17205 (MS)

10,11-(3',6'-Dihydro-3',6'-dimethylbenzo)[3.2]paracyclophan-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (12): 65.2 mg (0.238 mmol) **7** werden zusammen mit 33.4 mg (0.238 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 8 h in 4 ml Toluol auf 120°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand an Kieselgel chromatographiert und aus Ethanol umkristallisiert. — Ausb. 55.8 mg (65%). — Schmp. 192°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.35$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3017 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 2897, 2845 (C—H), 1732 (C=O), 1596 (C=C), 1501, 1439, 1367, 1258, 1228, 1057, 1039, 985, 818, 793, 761. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.50$ (d, 6H, ³J = 7.0 Hz, =CHCH₃), 2.04 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.72 (m, 4H, benzyl. CH₂), 3.61 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, =CH), 3.86 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.41–6.71 (m, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 416 (96) [M⁺], 385 (14), 384 (17), 369 (100), 325 (36), 253 (14).

C₂₇H₂₈O₄ Ber. 416.19876 Gef. 416.19877 (MS)

10,11-(3',6'-Dimethylbenzo)[3.2]paracyclophan (18): 40.2 mg (0.096 mmol) **12** werden mit 0.2 g KOH in Methanol 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wird der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit verd. HCl ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die Säure **15** in 10 ml 1 M Na₂CO₃-Lösung aufgenommen und mit einer Spatelspitze K₃[Fe(CN)₆] versetzt. Nach 4 h bei 60°C wird mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, mit Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. — Ausb. 15.1 mg (56%). — Schmp. 175°C. — $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.82$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3017 \text{ cm}^{-1}$, 2965, 2845 (C—H), 1598

(C=C), 1435, 1423, 1102, 1048, 915, 820, 768. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.09 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.36 (s, 6H, CH₃), 2.79 (m, 4H, benzyl. CH₂), 6.52–6.77 (AA'BB', 8H, arom. H), 7.20 (s, 2H, arom. H, Benzo-Brücke). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 298 (100) [M⁺], 283 (19), 268 (11), 253 (13), 239 (12).

C₂₃H₂₂ Ber. 298.17215 Gef. 298.17205 (MS)

10,11-(3',6'-Dihydrobenzo)[3.2]paracyclophan-4'-carbonsäure (13): 50.4 mg (0.205 mmol) **5** werden zusammen mit 30.2 mg (0.431 mmol) Propiolsäure in 6 ml Toluol 3 h unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. In der Kälte kristallisiert **13** aus. — Ausb. 55.2 mg (88%). — Schmp. 243°C. — *R*_f(CH₂Cl₂) = 0.26. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3017 cm⁻¹, 2898 (C–H), 1682, 1656 (C=O), 1501, 1432, 1278, 1253, 924, 853, 821, 779, 723. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.03 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.35 (m, 4H, Cyclohexadien-CH₂, C-3' + C-6'), 2.73 (m, 4H, benzyl. CH₂), 6.46–6.71 (m, 8H, arom. H), 7.32 (m, Cyclohexadien-CH₂, C-5'). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 316 (100) [M⁺], 314 (19), 271 (15), 243 (14), 239 (14), 117 (25).

C₂₂H₂₀O₂ Ber. 316.14633 Gef. 316.14633 (MS)

10,11-Benz[3.2]paracyclophan-4'-carbonsäure (16): 30.5 mg (0.0965 mmol) **13** werden in 10 ml m Na₂CO₃-Lösung 5 h auf 80°C erhitzt. Die erkaltete Lösung wird neutralisiert, mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. — Ausb. 22.3 mg (75%). — Schmp. 260°C. — *R*_f(CH₂Cl₂) = 0.20. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3014 cm⁻¹, 2918 (C–H), 1682 (C=O), 1609, 1555, 1507, 1426, 1290, 1109, 1003, 927, 854, 828, 778, 720. — ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.11 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.79 (m, 4H, benzyl. CH₂), 6.55–6.79 (m, 8H, arom. H), 7.72–8.18 (AB, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, arom. H, Benzo-Brücke C-5' + C-6'), 8.32 (d, 1H, arom. H, Benzo-Brücke C-3'). — MS

(70 eV): *m/z* (%) = 314 (100) [M⁺], 269 (16), 253 (13), 252 (10), 239 (19).

C₂₂H₁₈O₂ Ber. 314.13068 Gef. 314.13070 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 121732-50-1 / 3: 121732-51-2 / 4: 121732-52-3 / 5: 121732-53-4 / 6: 121732-54-5 / 6-DABCO-Salz: 121732-57-8 / 7: 121732-55-6 / 8: 121732-56-7 / 11: 121732-58-9 / 12: 121732-59-0 / 13: 121732-60-3 / 14: 121732-61-4 / 15: 121732-62-5 / 16: 121732-63-6 / 18: 121732-64-7 / DABCO: 280-57-9 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 / Propiolsäure: 471-25-0

¹⁾ N. Jacobson, V. Boekelheide, *Angew. Chem.* **90** (1978) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 46.

^{2a)} H. Hopf, M. Psiorz, *Angew. Chem.* **99** (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 623. — ^{2b)} C. W. Chan, H. N. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4790.

³⁾ ^{3a)} O. Reiser, S. Reichow, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1277. — ^{3b)} M. Stöbбе, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1667.

⁴⁾ Übersichten hierzu in: ^{4a)} *Cyclophanes I* (F. Vögtle, Hrsg.), *Top. Curr. Chem.* **113**, Springer Verlag, Berlin 1983. — ^{4b)} *Cyclophanes*, Bd. 1 und 2 (P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, Hrsg.), Academic Press, Springer Verlag, New York 1983.

⁵⁾ H.-F. Grützmaker, E. Neumann, F. Ebmeyer, P. Schelenz, K. Albrecht, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2291, voranstehend.

⁶⁾ J. E. McMurry, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3929.

⁷⁾ K. Albrecht, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 1989.

⁸⁾ L. A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 949.

⁹⁾ Die Darstellung von 2,3-Diphenyl-1,3-butadien erfolgt nach I. Iwai, J. Ide, *Org. Syntheses* **50** (1970) 62.

¹⁰⁾ J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97** (1964) 205.

¹¹⁾ J. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* **111** (1978) 523.

¹²⁾ L.-F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, S. 264, Thieme Verlag, Stuttgart 1986.

[152/89]