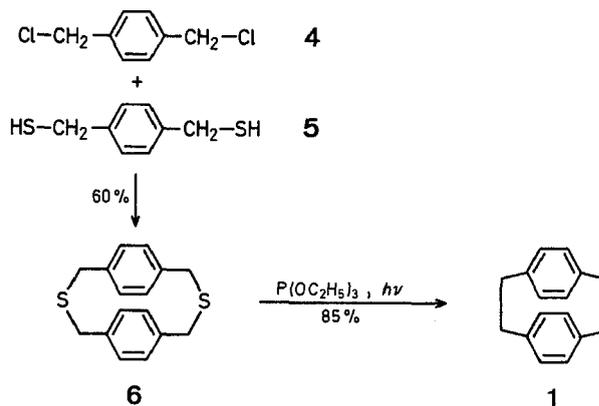


Das Ausgangsmaterial [2.2]Paracyclophan (**1**) wurde mittels der folgenden Zweistufen-Synthese hergestellt.



Das als Ringschluß-Komponente verwendete 1,4-Bis[mercaptomethyl]-benzol (**5**) wurde von Autenrieth et al.³ als Öl in 40–50%iger Ausbeute und von Horn et al.⁴ als feste Substanz mit F: 46–47° (keine Ausbeute-Angabe) erhalten. Nach der unten angegebenen Vorschrift läßt sich **5** mit F: 47° in 93%iger Ausbeute herstellen. Vögtle⁵ erhielt das Cyclophan **6** aus 1,4-Bis[bromomethyl]-benzol und **5** in nur 15%iger Ausbeute. Mit 1,4-Bis[chloromethyl]-benzol (**4**) statt der Brom-Verbindung erhält man nach eigenen Versuchen **6** leicht in 60% Ausbeute. Dieses bedeutet, daß man mit der hier verwendeten Methode [2.2]Paracyclophan (**1**) in einer einfachen, zweistufigen Synthese in ~50%iger Gesamtausbeute erhält, also vierfach besser als aus 1,4-Bis[bromomethyl]-benzol.

Die ¹H-N.M.R.-Spektren wurden mit dem Spektrometer Perkin Elmer R 12 aufgenommen. Die Konzentration der gemessenen Lösungen war ~0.3 M.

1,4-Bis[mercaptomethyl]-benzol (**5**):

Zu einer Lösung von 1,4-Bis[chloromethyl]-benzol (**4**; 87.5 g, 0.5 mol) in 2-Propanol (350 ml) gibt man unter Rühren eine Lösung von Thioharnstoff (95 g, 1.25 mol) in Wasser (150 ml). Nach Beendigung der exothermen Reaktion erhitzt man das Gemisch 30 min unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 21%igem wäßrigen Ammoniak (125 ml), erhitzt nochmals 20 min zum Rückfluß und säuert dann mit 18%iger Salzsäure an. Die erhaltene Kristallmasse wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 79 g (93%); F: 47°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$ ber. S 37.66
(170.3) gef. 37.59

2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**6**):

Die Cyclokondensation zu **6** wird nach den Angaben von Vögtle⁵ durchgeführt, wobei jedoch die Bis-chloromethyl-Verbindung **4** (5.25 g, 0.03 mol) anstatt der Bis-bromomethyl-Verbindung mit 1,4-Bis[mercaptomethyl]-benzol (**5**; 5.1 g, 0.03 mol) umgesetzt wird; Ausbeute: 4.9 g (60%); F: 224° (aus Chloroform).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2$ ber. S 23.54
(272.5) gef. 23.46

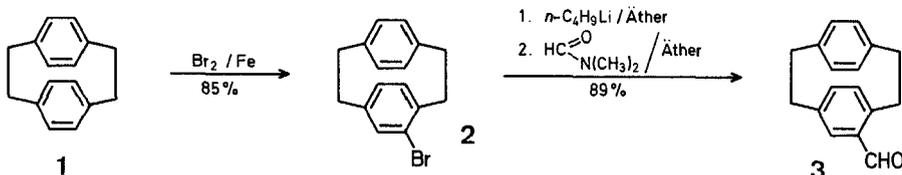
¹H-N.M.R. (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (CH_2), 6.89 ppm (H_{arom}).

Eine verbesserte Synthese von [2.2]Paracyclophan und 4-Formyl-[2.2]paracyclophan

Maud BRINK

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Burger et al.¹ haben 4-Formyl-[2.2]paracyclophan (**3**) aus [2.2]Paracyclophan über 4-Acetyl-[2.2]paracyclophan², 4-Carboxy-[2.2]paracyclophan² und [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäurechlorid hergestellt. Man kann jedoch 4-Formyl-[2.2]paracyclophan (**3**) in einer einfachen, zweistufigen Synthese über das Bromid **2**⁷ erhalten.



[2.2]Paracyclophan (1):

Verbindung **6** (10 g, 36.7 mmol) in Triäthylphosphit (125 ml) wird nach den Angaben von Bruhin et al.⁶ photolysiert; Ausbeute: 6.5 g (85%); F: 284° (aus Eisessig).

C ₁₆ H ₁₆	ber.	C 92.26	H 7.74
(208.3)	gef.	92.21	7.78

¹H-N.M.R. (CDCl₃): δ = 3.08 (CH₂), 6.51 ppm (H_{arom}).

4-Bromo-[2.2]paracyclophan (2):

Die Bromierung von **1** zu **2** wird nach den Angaben von Reich und Cram⁷ durchgeführt; Ausbeute: 85%; F: 138°.

4-Formyl-[2.2]paracyclophan (3):

Zu einer Lösung von 4-Bromo-[2.2]paracyclophan (**2**; 2.87 g, 0.01 mol) in trockenem Äther (50 ml) läßt man unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Butyllithium-Lösung (20%ige Lösung in Hexan; 6.5 g, 0.02 mol) tropfen. Nach 2 h bei Zimmertemperatur läßt man zu dem gerührten Reaktionsgemisch eine Lösung von Dimethylformamid (1.5 g, 0.02 mol) in trockenem Äther (50 ml) tropfen. Nach weiteren 2 h wird das Gemisch mit Wasser (50 ml) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser (3 × 100 ml) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft; Ausbeute: 2.1 g (89%); F: 150° (Lit.¹, F: 140–144°).

C ₁₇ H ₁₆ O	ber.	C 86.40	H 6.83	O 6.77
(236.3)	gef.	86.46	6.88	6.69

¹H-N.M.R. (CDCl₃): δ = 9.97 ppm (—CHO).

Die Firma AB Leo, Helsingborg, stellte das N.M.R.-Gerät zur Verfügung, wofür ich bestens danke. Die Kgl. Physiographische Gesellschaft zu Lund, die Knut und Alice Wallenbergs Stiftung und der Helge Axsson Johnsons Forschungsfonds haben die Arbeit finanziell unterstützt.

Eingang: 25. August 1975

- ¹ A. Burger, D. J. Abraham, J. P. Buckley, W. J. Kinnard, *Monatsh. Chem.* **95**, 1721 (1964).
- ² D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6289 (1955).
- ³ W. Autenrieth, F. Beuttel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 4346 (1909).
- ⁴ C. F. Horn, F. Hostettler, N. R. Eldred, *U.S.-Patent* 2969387 (1961), Union Carbide Corp.; *C.A.* **55**, 27218 (1961).
- ⁵ F. Vögtle, *Chemiker-Ztg.* **94**, 313 (1970).
- ⁶ J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215.
- ⁷ H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3534 (1969).