

ÜBER EINE SAUREKATALYSIERTE METHYLWANDERUNG IN [2.2]PARACYCLOPHANEN ¹⁾

Jürgen Kleinschroth, Sayed El-tamany und Henning Hopf ★

Institut für Organische Chemie, Universität Braunschweig, Schleinitzstrasse
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

Jürg Bruhin, Physikalisch-chemisches Institut, Universität Basel, Klingelberg-
strasse 80, CH-4056 Basel, Schweiz

Abstract: A novel methyl rearrangement for [2.2]paracyclophanes has been discovered in which methyl substituents move intramolecularly from one benzene deck to another.

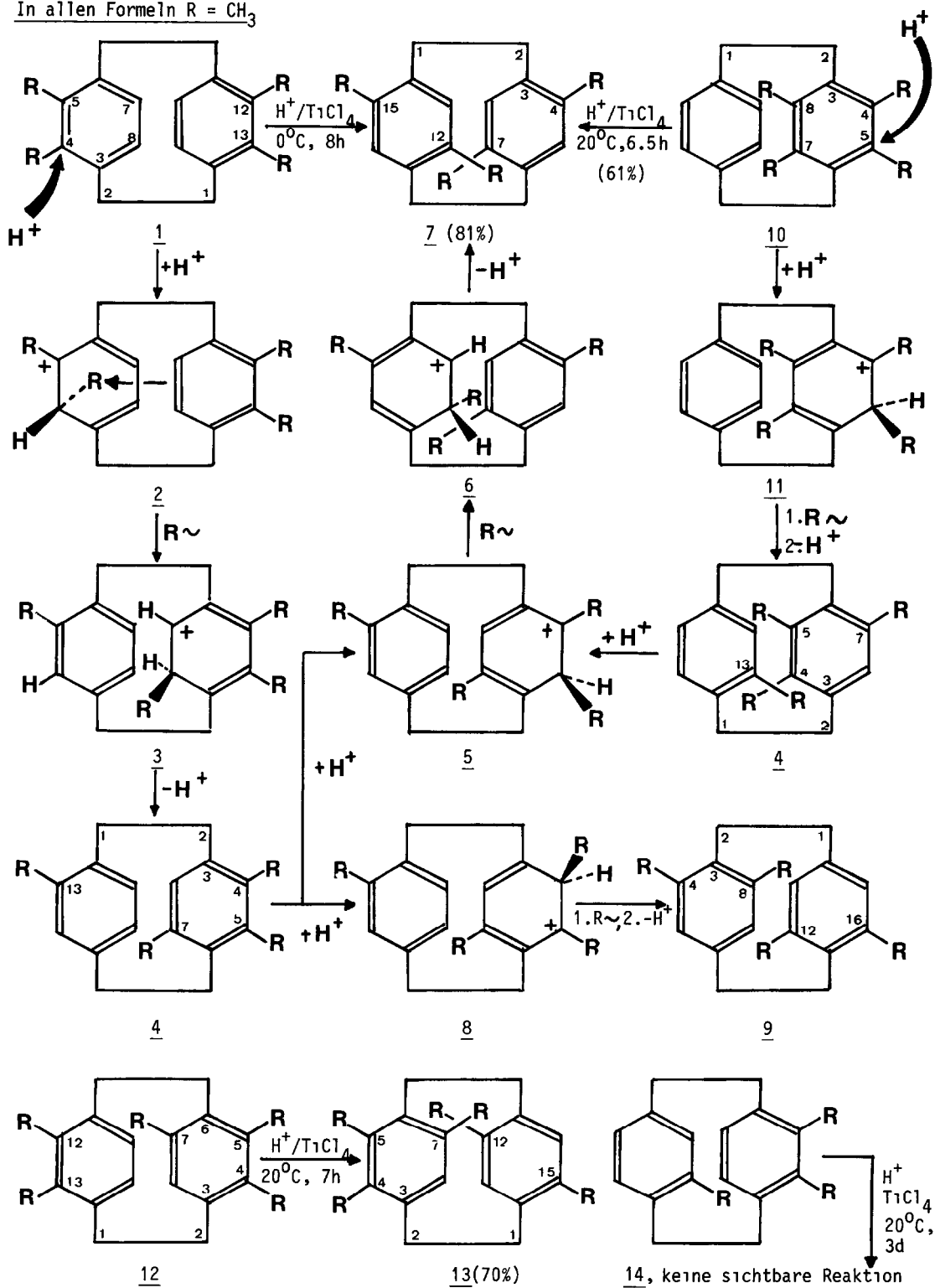
Die Addition von aktivierten Dreifachbindungsdienophilen an 1,2,4,5-Hexatetraen stellt zwar einen präparativ besonders ergiebigen Weg zu Derivaten des [2.2]Paracyclophans dar ²⁾, ist aber in der Anwendungsbreite begrenzt, da auf diesem Wege - bei Verwendung symmetrischer Dienophile ³⁾ - nur 4,5,12,13-substituierte Addukte erhalten werden können.

Wie wir nun an einer Verbindung dieses Typs, dem Tetramethylderivat 1 beobachteten, läßt sich ein ganz anderes Substitutionsmuster gewinnen, wenn man das anti-konfigurierte Substrat 1 in Methylenchlorid bei 0°C 8h mit TiCl₄/HCl behandelt. Resultat ist nunmehr 4,7,12,-15-Tetramethyl [2.2]paracyclophan (7, 81%) mit gekreuzter Anordnung der Methylreste ⁴⁾. Für diese, in der Cyclophanchemie bislang noch nicht bekannte Methylwanderung schlagen wir den im Formelschema wiedergegebenen Reaktionsmechanismus vor.

Externer Angriff eines Protons auf eines der beiden äquivalenten aromatischen Systeme von 1 liefert zunächst den σ -Komplex 2, in dem die Methylgruppe am attackierten Kohlenstoffatom bereits zum nichtprotonierten Benzolkern hin verlagert ist. Dieser fungiert im Folgeschritt als inneres Nucleophil und übernimmt unter Rearomatisierung des "oberen" Benzolkerns dessen Methylsubstituenten (Bildung des isomeren σ -Komplexes 3). Durch diesen Schritt wird die sterische Wechselwirkung zwischen den orthoständigen Methylresten in 1 verringert. Deprotonierung von 3 führt erneut zu einem Aromaten, 4, der jedoch im Gegensatz zu 1 nunmehr über zwei nichtäquivalente Benzolkerne verfügt. Das erneut angreifende Proton wird den hothersubstituierten, basischeren Aromaten bevorzugen und -via 5 und 6 - das isolierte Isomer 7 liefern. Für diesen schrittweisen Verlauf spricht ein Isomerisierungsexperiment, in dem 1 den obigen Bedingungen nur 2.5h ausgesetzt wurde. Laut ¹H-NMR-Analyse ⁵⁾ besteht das Produktgemisch nunmehr aus 15-20% 1, 30-40% 7 sowie ca. 50% des 4,5,7,13-Tetramethyl[2.2]-paracyclophans (4). Außerdem wird in Spuren ein viertes Isomer beobachtet, dem wir aufgrund der Kernresonanzspektren ⁵⁾ Struktur 9 zuordnen. Seine Bildung läßt sich zwanglos über 8, ein zu 5 regioisomeres Kation, erklären. Kohlenwasserstoff 7 ist unter den Umlagerungsbedingungen stabil und verändert sich auch nach 4d bei 0°C oder 8h bei 20°C nicht ⁶⁾.

Wenn vicinale Methylgruppen Voraussetzung für die Methylwanderung sind, sollten

In allen Formeln $R = CH_3$

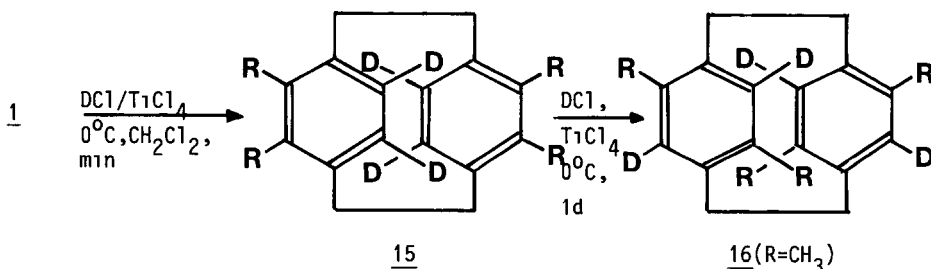


auch andere [2.2]Paracyclophane, die dieses Strukturmerkmal besitzen, in Gegenwart von Lewis-sauren isomerisieren. Erste Experimente bestätigen diese Vermutung. So lagert sich 4,5,7,8-Tetramethyl [2.2]paracyclophan (10) in das gekreuzte Isomer 7 um (6.5h, 20°C, 61%), vermutlich über den σ -Komplex 11, aus dem durch Deprotonierung wiederum 4 (das allerdings in diesem Experiment nicht direkt beobachtet wurde) hervorgehen konnte. Entsprechend liefert 4,5,7,12,13-Pentamethyl [2.2] paracyclophan (12) nach 7h bei 20°C das 4,5,7,12,15-Isomere 13 (70%). Zum Abbau des verbleibenden Paares orthoständiger Methylgruppen kann es hier nicht mehr kommen, da jede der möglichen Methylverschiebungen diese energetisch ungünstige Substituentenanordnung erneut erzeugt. Die Stabilität von 4,5,12-Trimethyl [2.2]paracyclophan (14) unter den obigen Bedingungen ist vermutlich scheinbarer Natur, da die Isomerisierung für dieses Molekül degeneriert ist. Andererseits verändert sich 4,7-Dimethyl [2.2] paracyclophan, in dem ein Benzolkern zwei paraständige Methylgruppen trägt, in Gegenwart von HCl/TiCl₄ tatsächlich nicht.

Die massenspektrometrische Analyse der jeweiligen Isomerisierungsgemische lieferte keinen Hinweis auf hoher oder niedriger methylierte Produkte, was für den intramolekularen Verlauf der Methylverschiebung spricht. Bestätigt wurde diese Annahme durch Kreuzungsexperimente, in denen beispielsweise aus einer Mischung von 1 und einem zehnfachen Überschuß von [2.2]Paracyclophan nach Umlagerung lediglich 7 und der unveränderte Stammkohlenwasserstoff zurückerhalten wurden.

Von vornherein ist nicht selbstverständlich, daß das Proton im ersten Reaktionsschritt ein methylsubstituiertes Kohlenstoffatom, z.B. C-4 in 1, angreift. Als Reaktionsorte stehen auch Brückenkopfkohlenstoffatome (z.B. C-3) oder unsubstituierte aromatische Positionen (C-7) zur Verfügung. Tatsächlich treten beide Reaktionen auch auf. Die Brückenkopfprotonierung löst die bekannte saurekatalysierte Isomerisierung von [2.2] Para - zu [2.2]Metaparacyclophanen aus ⁷⁾ und konnte auch an 1 beobachtet werden ⁸⁾. Sie erfordert allerdings den Einsatz der reaktiveren Lewisäure Aluminiumtrichlorid (HCl/CH₂Cl₂, 0°C).

Um einen Hinweis auf die Protonierung der unsubstituierten Kohlenstoffatome zu erhalten, wurde 1 bei 0°C mit DC1/TiCl₄ behandelt. Schon nach wenigen Minuten waren die Aromatensignale im Kernresonanzspektrum des Ausgangsmaterials verschwunden, und es hatte sich quantitativ das Tetradeuterioderivat 15 gebildet ⁸⁾



Kohlenwasserstoff 15 isomerisiert dann erwartungsgemäß zu dem "gekreuzten" Tetradeuterioderivat 16 weiter.

Da sich 7 beispielsweise (je nach Reaktionsbedingungen) mit NBS zu einem Mono - bzw. Tetrabromderivat funktionalisieren läßt ⁹⁾, vergrößert die hier beschriebene Methylverschie-

bung den präparativen Wert der ursprünglichen [2.2]Paracyclophan-Synthese^{2,3)} beträchtlich.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und der Stiftung Volkswagenwerk für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) Cyclophane, 18. Mitteilung. 17. Mitteilung. M.Psiorz und H.Hopf, Angew.Chem., im Druck.
- 2) H.Hopf, J.Kleinschroth und I.Bohm, Org.Synth., 60, 41 (1981) .
- 3) H.Hopf, I.Bohm, H.Herrmann und K.Menke, Chem.Ber., 111, 523 (1978) und dort zitierte Lit.
- 4) Zur Darstellung von 7 durch Dimerisierung von 2,5-Dimethyl-p-xylylen siehe D.T.Longone und F.P.Boettcher, J.Amer.Chem.Soc., 85, 3436 (1963) ; vgl. D.T.Longone und H.S.Chow, J.Amer.Chem.Soc., 92, 994 (1974). Präparativ ist dieser Weg (wie auch eine weitere Methode zur Darstellung von 7 H.J.Reich und D.J.Cram, J.Amer.Chem.Soc., 91, 3527 (1969) aufwendiger als die in dieser Arbeit vorgestellte Methode. Kohlenwasserstoff 7 stimmt in den spektroskopischen und physikalischen Daten mit den Angaben der Literatur überein.
- 5) Über die ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren von 1, 4, 7, 9 und zahlreichen weiteren polymethylierten [2.2] Paracyclophanen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden (L.Ernst, S.El-tamany und H.Hopf, unveröffentlicht). Datenauswahl siehe 10).
- 6) Bei längerem Stehenlassen von 7 bei 20°C tritt allerdings Addition von Chlorwasserstoff an die Benzolkerne ein (K.Broschinski und S.El-tamany, unveröffentlichte Versuche).
- 7) M.H.Delton, R.E.Gilman und D.J.Cram, J.Amer.Chem.Soc., 93, 2329 (1971), vgl. J.Kleinschroth, A.F.Mourad und H.Hopf, Israel J. Chem., 20, 291 (1980).
- 8) K.Broschinski, gepl.Dissertation, Braunschweig, 1982.
- 9) F.W.Raulfs, Diplomarbeit, Braunschweig, 1982; D.Wüllbrandt, unveröffentlicht.
- 10) 4: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) δ = 6.52 -6.32 (m,4H), 3.20-2.62(m,4H), 2.05(s,3H), 2.04(s,3H), 2.03(ps-s,6H); ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) δ = 139.12, 137.63, 137.48, 137.07, 136.85, 133.71, 133.65 (alle s), 130.22, 128.85, 128.38, 125.18 (alle d), 32.21, 31.77, 31.49, 27.79 (alle t), 20.68, 20.45, 19.80, 17.22 (alle q). Besonders charakteristisch sind im Massenspektrum von 4 die Fragmente bei m/e=146 und 118, die durch "vertikale" Spaltung des Moleküls gebildet werden. In 1 und 7 werden durch diesen Prozess gleich große Fragmente gebildet (m/e= 132).
- 7: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) δ = 6.35(s,4H), 3.10(m,4H), 2.67(m,4H), 2.02(s,12H); ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) δ = 137.71(s), 134.51(s), 131.19(d), 30.95(t), 19.27(q). 13: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS) δ = 6.39(s,1H), 6.34(s,1H), 6.28(s,1H), 3.20-2.57(m,8H), 2.09(s,3H), 2.07(s,3H), 2.03(s,6H), 1.96(s,3H), ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) δ = 137.44, 137.26, 136.59, 136.56, 135.62, 134.56, 133.95, 133.87, 133.25 (alle s), 130.95, 130.49, 128.75 (alle d), 31.51, 31.43, 30.45, 27.25 (alle t), 20.29, 19.70, 19.26, 17.15, 16.21 (alle q).

(Received in Germany 10 May 1982)