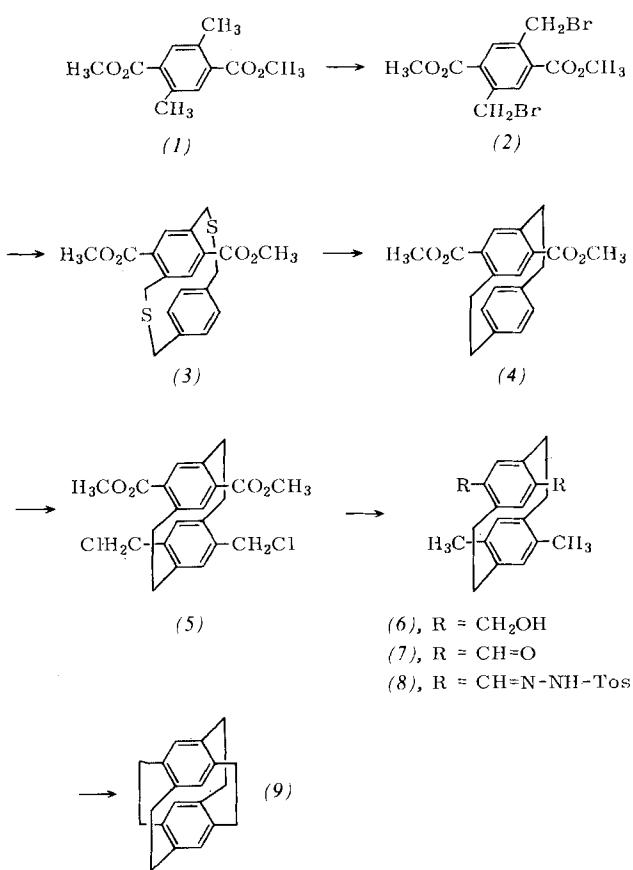


- [3] E. B. Kearney, J. I. Salach, W. H. Walker, R. Seng u. T. P. Singer, Biochem. Biophys. Res. Commun. 42, 490 (1971).
- [4] S. Ghisla u. P. Hemmerich, FEBS Lett. 16, 229 (1971).
- [5] E. A. Zeller, Ann. N. Y. Acad. Sci. 107, 811 (1963); L. R. Swett, W. B. Martin, J. D. Taylor, G. M. Everett, A. A. Wykes u. Y. C. Gladish, ibid. 107, 891 (1963).
- [6] H. Y. K. Chuang, D. R. Patek u. L. Hellerman, J. Biol. Chem. 249, 2381 (1974); vgl. auch: L. Orelan, H. Kinemuchi u. B. Y. Yoo, Life Sci. 13, 1533 (1973).
- [7] E. A. Zeller, B. Gärtner u. P. Hemmerich, Z. Naturforsch. 27b, 1050 (1972). Die damals zunächst vermutete cyclische Addukt-Struktur ist zugunsten der isomeren Cyanin-Struktur (3) zu korrigieren. Nach Abschluß dieser Arbeit [1] (als Dissertation angenommen am 18. 11. 1974) teilte uns am 26. 11. 1974 Dr. Maycock, Brandeis University, mit, daß er mit von uns zu enzymologischen Vergleichszwecken überlassener Substanz [(3), $R^1=R^3=CH_3$, $R^2=R^4=H$] die Cyaninstruktur unabhängig verifiziert habe.
- [8] G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz u. H. J. Springer, Tetrahedron Lett. 1966, 5053.
- [9] E. Daltrozzo, persönliche Mitteilung.
- [10] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, Angew. Chem. 73, 383 (1961).
- [11] P. Hemmerich, Helv. Chim. Acta 47, 464 (1964).

[2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophane^{***}

Von Richard Gray und V. Boekelheide^{*}

Mehrach überbrückte Cyclophane, die drei oder mehr Atome in jeder Brücke enthalten, sind bekannt^[1]; vor kurzem wurden



[*] R. Gray und Prof. Dr. V. Boekelheide^{**}
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, Oregon 97403 (USA)

[**] Z. Zt. Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee
V. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Studienaufenthalt im Rahmen des „Sonderprogramms“.
[***] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

auch die dreifach überbrückten Verbindungen [2.2.2](1,3,5)- und [2.2.2](1,2,4)Cyclophan dargestellt^[2]. Die starke transannulare Wechselwirkung der aromatischen π -Elektronenwolken dieser Moleküle, die aus ihren spektralen und chemischen Eigenschaften hervorgeht, legt es nahe, Cyclophane mit einer noch höheren Zahl von Brücken zu untersuchen. Wir berichten hier über die Synthese von [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan (9). Die Behandlung von Dimethyl-2,5-dimethylterephthalat (1)^[3] mit *N*-Bromsuccinimid ergab (2) (farblose Nadeln, $F_p=169\text{--}171^\circ\text{C}$; Vorsicht! (2) ist ein starkes Allergen)^[4]. Bei der Kupplung von (2) mit 1,4-Benzolbis(methanthiol) entstand (3) in 59 % Ausbeute (farblose Prismen, $F_p=158.5\text{--}159.5^\circ\text{C}$). Durch Bestrahlung einer Lösung von (3) in Trimethylphosphit nach der üblichen Prozedur zur Entfernung des Schwefels aus dem Molekül^[5] erhielten wir (4) in 69 % Ausbeute (farblose Schuppen, $F_p=144\text{--}145^\circ\text{C}$). Aus den Arbeiten von Reich und Cram^[6] ist bekannt, daß Carbonylgruppen, die sich an einem Benzolring eines [2.2]Paracyclophans befinden, einen neuen Substituenten bei der elektrophilen Substitution in die pseudogeminale Position des anderen Benzolrings lenken. Wie erwartet führte die Chlormethylierung von (4) mit Chlormethyl-methyläther und Aluminiumchlorid zu (5) in 72 % Ausbeute (farblose Schuppen, $F_p=189\text{--}192^\circ\text{C}$ (Zers.)). Durch Oxidation von (6) mit aktiviertem Mangandioxid^[7] erhielten wir den Dialdehyd (7) in 85 % Ausbeute (feine gelbe Nadeln, $F_p>240^\circ\text{C}$ (Zers.)).

Transannulare Carbenoid-Einschiebungsreaktionen an [2.2]Paracyclophanen wurden bereits von Cram beobachtet; sie eignen sich vorzüglich zur Einführung von Brücken, die aus zwei Kohlenstoffatomen bestehen^[8]. Die Umsetzung von (7) zum Bis(tosylhydrazone) (8) und dessen Behandlung mit Natriummethanolat in THF und anschließende Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe ergaben den gewünschten Kohlenwasserstoff (9) in 49 % Ausbeute.

[2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan (9) sublimiert schnell bei 250°C zu farblosen Plättchen vom $F_p=350^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): ein Singulett bei $\tau=4.04$ (4H), ein A_2B_2 -System bei 6.50–7.40 (16H); λ_{max} (Cyclohexan)=248 ($\epsilon=3610$), 294 (Schulter, 660), 303 nm (1050). Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome von (9) treten bei tieferem Feld auf als diejenigen des symmetrischen [2.2.2](1,3,5)Cyclophans ($\tau=4.27$); dies legt nahe, daß die Benzolringe von (9) bootförmig verzerrt sind, so daß die CH-Gruppierungen nach außen hervorstehen können.

Eingegangen am 26. November 1974 [Z 131]

[1] A. J. Hubert, J. Chem. Soc. 1965, 3160; J. Chem. Soc. C 1967, 6, 11, 13; R. D. Stephens, J. Org. Chem. 38, 2260 (1973).

[2] V. Boekelheide u. R. A. Hollins, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3201 (1973); E. A. Truesdale u. D. J. Cram, ibid. 95, 5825 (1973).

[3] M. Cachia u. H. Wahl, Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, 1418.

[4] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Ferner sind die UV-, IR-, NMR- und Massenspektren im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

[5] V. Boekelheide, I. D. Reingold u. M. Tuttle, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 406; J. Brushin u. W. Jenny, Tetrahedron Lett. 1973, 1215.

[6] H. J. Reich u. D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3505, 3517, 3527 (1969).

[7] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen u. T. Walker, J. Chem. Soc. 1952, 1094.

[8] D. J. Cram, R. B. Hornsby, E. A. Truesdale, H. J. Reich, M. H. Delton u. J. M. Cram, Tetrahedron 30, 1757 (1974).