

204. Höhere, kondensierte Ringsysteme

4. Mitteilung¹⁾

Grosse Ringe der [2ⁿ]Metacyclophanreihe

von R. Paioni und W. Jenny²⁾

Institut für organische Chemie der Universität Bern
und Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel, Farbstoffabteilung

(30. VIII. 69)

Summary. [2⁷] Metacyclophane, [2⁸] metacyclophane, and [2¹⁰] metacyclophane with a 50-membered ring are isolated in the pure state from the crude product of a WURTZ reaction with *m*-xylylene dibromide, thus providing for the first time a complete series of cyclophanes with two to ten sub-units. The structure of the new ring systems is determined from their UV., IR., NMR. and mass spectra. The physical constants of these large carbocyclic systems are compared with those of the well-known smaller metacyclophanes, particularly with respect to conformation.

Einleitung. – Im Rahmen einer grösseren Untersuchung, welche die Synthese einer neuartigen Klasse höherer, katakondensierter Ringsysteme [2] [1] zum Ziele hat, stellten wir vor einiger Zeit [2ⁿ] Metacyclophane³⁾ mit 2, 3, 4, 5, 6 und 8 Xylylenuntereinheiten dar [5]. Dabei wurde eine interessante, gesetzmässige Abhängigkeit gewisser physikalischer Eigenschaften von der Ringgrösse festgestellt. Die auf Grund der NMR.-Spektren und vor allem der Schmelzpunkte gemachten Aussagen über die vermutliche Konformation dieser Makrocyclen liessen eine Vervollständigung und Erweiterung der [2ⁿ] Metacyclophanreihe als wünschenswert erscheinen. Wir berichten hier über die Reindarstellung des noch fehlenden Zwischengliedes [2⁷] Metacyclophan, des 45-gliedrigen cyclischen Nonameren und des 50-gliedrigen cyclischen Decameren [6]. Unsere früher geäusserte Vermutung [5], dass das cyclische Heptamere einen relativ tiefen Schmelzpunkt besitzt und gewissermassen das Übergangsglied zwischen ringförmigen und schlaufenförmigen Konformationen bildet, hat sich bestätigt. Mit der erfolgreichen Reindarstellung der drei neuen Makrocyclen liegt erstmals eine lückenlose Reihe von Cyclophanen mit 2 bis 10 Untereinheiten vor.

Synthesen. – Es wurde in früheren Arbeiten gezeigt [5], dass sich von den verschiedenen Varianten der WURTZ-Reaktion die durch Tetraphenyläthylen katalysierte, von MUELLER & ROESCHEISEN beschriebene [7] zur Synthese von [2ⁿ] Metacyclophanen besonders gut eignet. Wir haben auch im vorliegenden Fall nach diesem

¹⁾ Als 3. bzw. 2. Mitteilung gelten: K. BURRI & W. JENNY, Helv. 50, 2542 bzw. 1978 (1967); erste Mitteilung: [1].

²⁾ Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA, 4000 Basel 7.

³⁾ Wir übernehmen hier die kürzlich von KATZ *et al.* [3] in der Ferrocenophanreihe vorgeschlagene, vereinfachte Nomenklatur. Bei höheren Cyclophanen mit mehreren gleichen Brückengliedern wird durch die hochgestellte Ziffer die Anzahl der im Ringsystem enthaltenen Brückenglieder angegeben. In der Reihe der [2.2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophane ([2ⁿ]Metacyclophan) wird also z.B. das Decamere ([2.2.2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan) als [2¹⁰]Metacyclophan bezeichnet. Zur Nomenklatur überbrückter Aromaten vgl. auch das Kapitel «Nomenclature» in [4].

Verfahren gearbeitet, wobei α, α' -Dibrom-*m*-xylol mit Natrium in Tetrahydrofuran bei -75 bis -80° umgesetzt wurde.

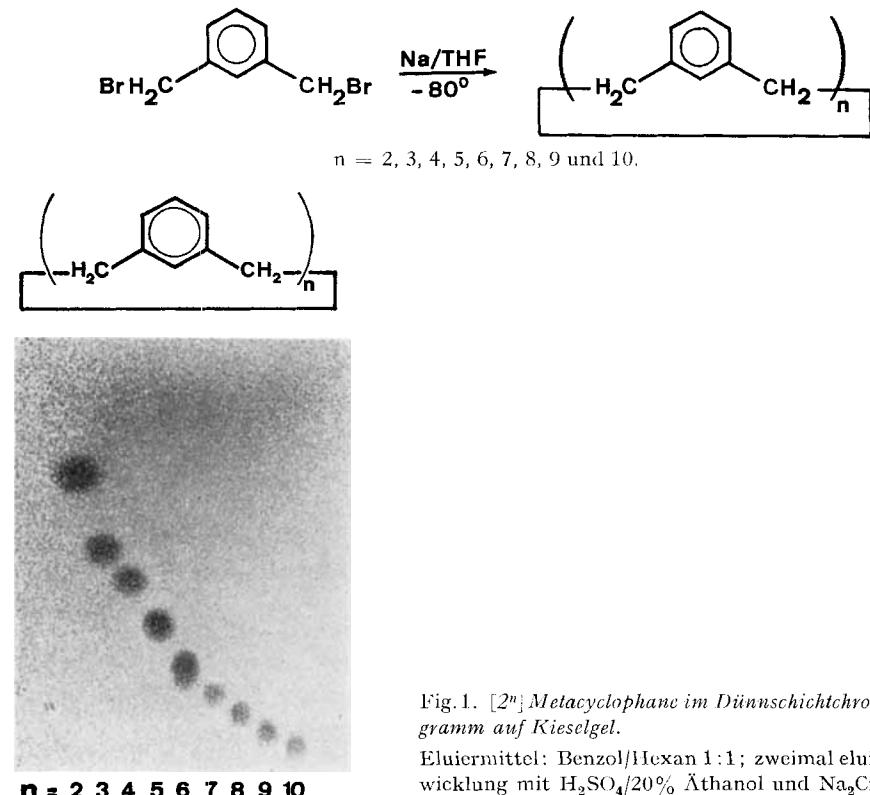


Fig. 1. $[2^n]$ Metacyclophane im Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel.

Eluiermittel: Benzol/Hexan 1:1; zweimal eluiert; Entwicklung mit $H_2SO_4/20\%$ Äthanol und $Na_2Cr_2O_7$.

n = 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Der Gehalt des Rohproduktes an cyclischen Verbindungen nimmt mit zunehmender Ringgrösse stark ab. Es war also zu erwarten, dass die Gewinnung grösserer Ringe wegen der sich zusehends verkleinernden Ausbeuten mit Schwierigkeiten verbunden sein wird. Eine zusätzliche Erschwerung der Isolierung ergab sich aus der Tatsache, dass auch die Unterschiede in den Rf-Werten mit zunehmender Ringgrösse kleiner wurden (vgl. Figur 1).

Durch Verfeinerung des von uns früher [5] entwickelten chromatographischen Verfahrens konnten die drei erwähnten Makrocyclen in reiner Form isoliert werden. Nach der Abtrennung von $[2^2]$ -, $[2^3]$ - und $[2^4]$ Metacyclophan (gemeinsam mit Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen) durch Eluieren mit Hexan, wurde das Gemisch der übrigbleibenden höheren Metacyclophane mit Tetrahydrofuran und CH_2Cl_2 von der Alox-Säule extrahiert und nochmals auf eine gleich grosse Säule aufgetragen. Bei der anschliessenden zweiten Auf trennung wird mit Hexan, welches kleine Anteile Essigester enthält, eluiert. Die in Tabelle 1 enthaltenen Werte für die Ausbeuten sind nach säulen- und dünnschichtchromatographischem Befund abgeschätzt worden. Nachträgliche Verluste bei der Reindarstellung der Verbindungen durch Säulen- und präparative Dünnschichtchromatographie gelten aus dem experimentellen Teil hervor.

Tabelle 1. Gehalt des Rohproduktes an höheren Metacyclophanen und ihre Schmelzpunkte.

$[2^n]$ Metacyclophan	% Gehalt		Smp. °C
	Ansatz 1	Ansatz 2	
[2 ⁵]	4,8	5,1	96– 96,5°
[2 ⁶]	3,4	4,4	128–129°
[2 ⁷]	–	0,5	0– 5°
[2 ⁸]	0,6	0,6	100–102°
[2 ⁹]	0,5	0,4	37– 40°
[2 ¹⁰]	0,3	0,3	98–100°

Physikalische Eigenschaften. – *Schmelzpunkte und Konformation.* In Figur 2 sind die Schmelztemperaturen aller dargestellten $[2^n]$ Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgrösse dargestellt. Es ergeben sich eindeutig nachfolgende Tatsachen:

- a) In der Reihe der geradzahligen Metacyclophane ist eine sehr *geringe* Abnahme der Schmelzpunkte von $n = 2$ zu $n = 6$ und von $n = 8$ zu $n = 10$ festzustellen.
- β) Die Schmelzpunkte der ungeradzahligen Metacyclophane liegen immer tiefer als diejenigen der unmittelbar benachbarten geradzahligen Glieder. Die Schmelz-

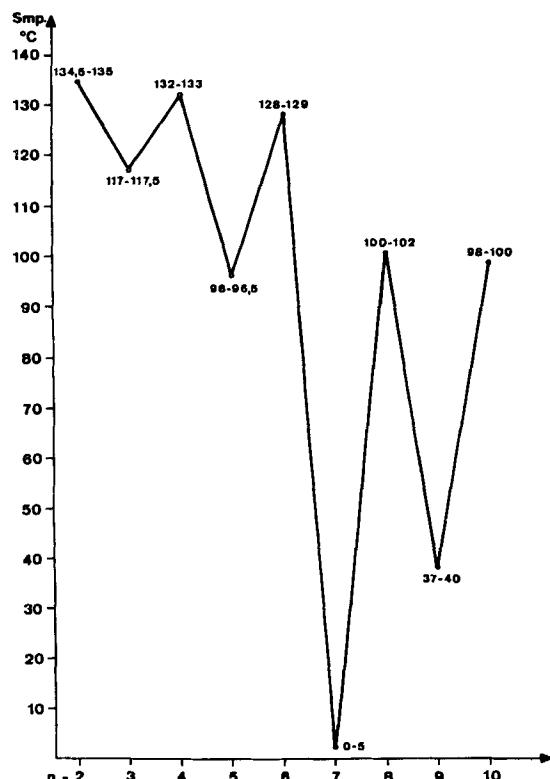


Fig. 2. Schmelzpunkte der $[2^n]$ -Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgrösse.

n = Anzahl m-Xylyleneinheiten.

punkte der ungeradzahligen Reihe nehmen mit grösser werdendem n von n = 3 zu n = 7 stark ab.

γ) Die Schmelzpunkte der [2ⁿ] Metacyclophane durchlaufen bei n = 7 ein Minimum.

Aus diesen Gesetzmässigkeiten und unter Berücksichtigung der Arbeiten von DALE [8] über konformative Effekte bei flexiblen makrocyclischen Systemen, können gewisse Rückschlüsse auf die vermutliche Konformation der [2ⁿ] Metacyclophane gezogen werden. Die gefundenen Regeln bestätigen und ergänzen unsere früheren Ausführungen zur Konformation der höheren Metacyclophane. Es soll darum hier nur noch auf die Bedeutung des extrem tiefen Smp. des Heptameren eingegangen werden.

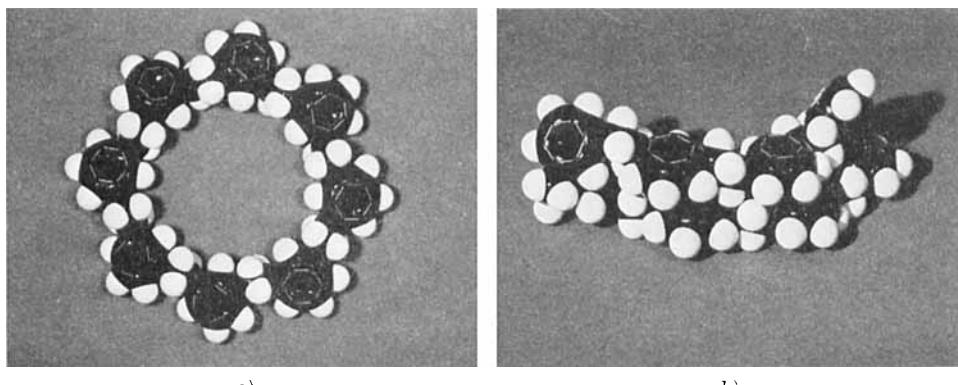


Fig. 3. *Ringförmige (a) und kompakte, schlaufenförmige (b) Konformation eines [2ⁿ] Metacyclophans (n = 8).*

Aus Betrachtungen an Modellen mit Atomkalotten nach STUART/BRIEGLEB geht hervor, dass [2ⁿ] Metacyclophane mit n = 3 bis 6 – trotz der relativ freien Beweglichkeit der aliphatischen C–C-Bindungen – *nur* in ringförmigen Konformationen vorliegen können. Grössere Ringe (n ≥ 8) können, ohne dass BAYER-Spannungen auftreten, in kompaktere, schlaufenförmige Konformationen übergehen. Figur 3 zeigt am Beispiel des Octameren diese zwei extremen Möglichkeiten der Konformation.

Der Übergang von ringförmigen zu möglichen schlaufenförmigen Konformationen kommt im Schmelzpunktendiagramm sehr auffallend im tiefen Schmelzpunkt des Heptameren zum Ausdruck.

Aus Untersuchungen in der Cycloalkanreihe (CH₂)_x [8] geht hervor, dass bei grossen Ringen kompaktere, unter PITZER-Spannungen stehende, Konformationen bevorzugt werden. Solche Konstellationen sind sicher massgebend an einer grossen, konformativen Entropie-Änderung beteiligt, was sich bei den geradzahligen Metacyclophanen im starken Abfall des Schmelzpunktes beim Übergang von n = 6 zu n = 8 ausdrückt. In der Schmelze der ungeradzahligen Metacyclophane scheinen mehrere nicht spannungsfreie Konformationen im Gleichgewicht zu stehen. Die Zahl solcher «gestörter» Konformationen steigt mit wachsendem n, und infolgedessen nimmt auch die konformativen Entropie-Änderung zu, um bei n = 7 ein Maximum zu erreichen.

IR.-Spektren. Mit Ausnahme von [2²] Metacyclophan, welches sich durch seinen besonderen sterischen Bau deutlich von den höheren Metacyclophane unterscheidet,

liefern im IR. alle Glieder der homologen Reihe ein nahezu identisches Absorptionsbild. Sämtliche Spektren wurden in Lösung aufgenommen (CH_2Cl_2 und CS_2) und einzelne ($n = 5, 6, 8$) auch mit der festen Verbindung in KBr. Wie aus Figur 4 hervorgeht, findet man die erwarteten, charakteristischen Absorptionsregionen aromatischer Verbindungen und besonders von *m*-dialkylierten Benzolringen. Speziell interessiert hat der Übergang von Hexa- über Hepta- zu Octa-*m*-xylylen, doch ist weder in der Lage noch in der Intensität der Banden irgendeine Änderung zu beobachten.

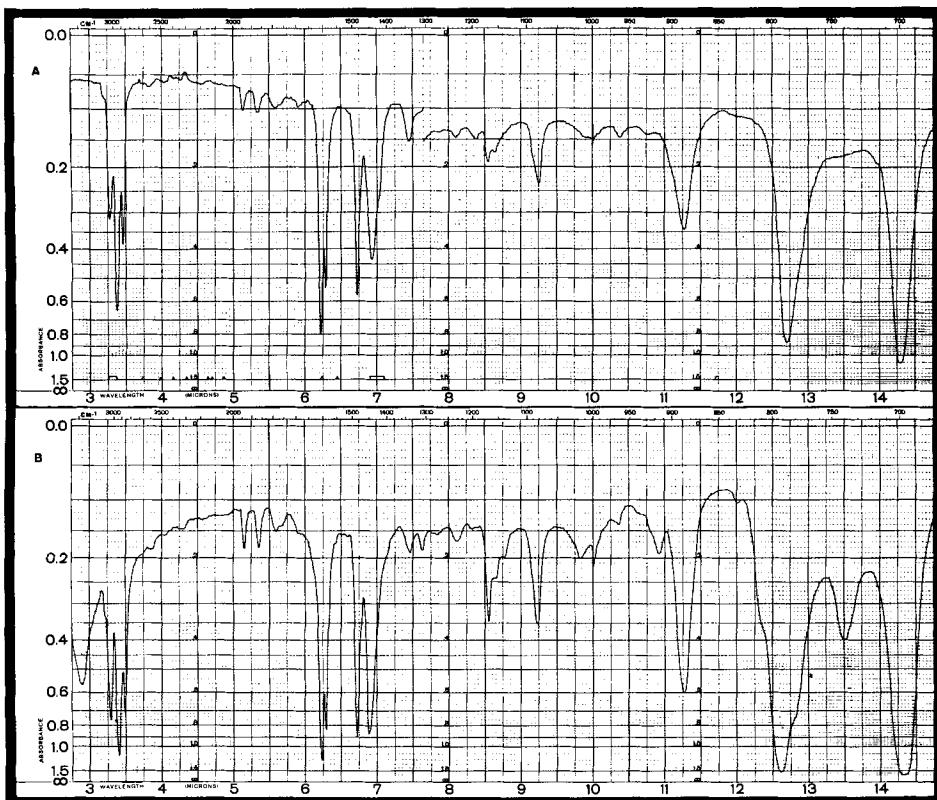


Fig. 4. IR.-Spektrum von $[2^8]$ Metacyclophan.

(A in CH_2Cl_2 und CS_2 , B fest in KBr gepresst.)

UV.-Spektren. Weder die Grösse des Ringes noch die Möglichkeit, kompaktere Konformationen anzunehmen, widerspiegeln sich in den UV.-Spektren der neuen Makrocyclen. In Tabelle 2 werden deren Absorptionsmaxima mit den bekannten Daten von $[2^6]$ - und $[2^8]$ Metacyclophan [5] verglichen.

MARTIN *et al.* stellen in einer Mitteilung über die physikalischen Eigenschaften von $[2^2]$ -, $[2^3]$ - und $[2^4]$ Metacyclophan [9] fest, dass beim Trimeren und Tetrameren eine zusätzliche Absorptionsbande bei ca. 290 nm auftritt. Diese als «bande d'interaction π » interpretierte Absorption können wir bei unseren Präparaten nicht nachweisen.

Tabelle 2. UV.-Absorptionsmaxima der höheren $[2^n]$ Metacyclophane in Isooctan.
(Wellenlänge in nm)

$[2^n]$ Metacyclophan	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
6	259*)	265	268	273
7	258	264	268*)	272
8	258	265	269	273
9	259*)	264	268	272
10	259*)	263	268*)	272

*) Inflexionen.

Massenspektren. Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung lieferte einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung der neuen Ringsysteme. Obwohl der geringe Dampfdruck der Verbindungen zur Aufnahme der Spektren Tiegeltemperaturen bis zu 350°C erforderte, bestätigte sich glücklicherweise die schon festgestellte Stabilität des immer als Basis-Pik auftretenden Moleköl-Ions. Damit war die genaue Auszählung dieser hohen Massenzahlen (Vergleich mit Perfluoralkanen) gewährleistet.

Die ausführlich beschriebene, gesetzmässige Fragmentierung der $[2^n]$ Metacyclophane [5] kommt in den Massenspektren der grossen Ringe besonders auffallend zum Ausdruck. Nach der Aufladung eines Benzolkerns und anschliessender homolytischer Spaltung der benachbarten aliphatischen C-C-Bindung erfolgt eine H-Umlagerung vom geladenen zum ungeladenen Benzylradikal. Im Massenbereich unterhalb des

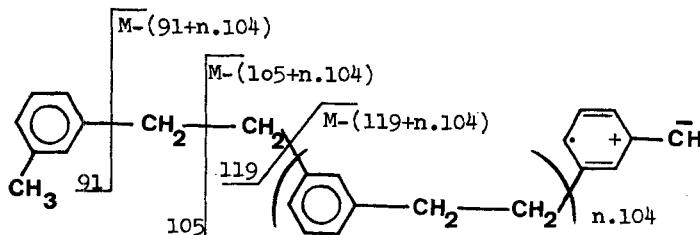


Fig. 5. Fragmentierungsschema für $[2^n]$ Metacyclophane.

Tabelle 3. Massenzahlen der Fragment-Ionen im Massenspektrum von $[2^{10}]$ Metacyclophan.

n	$M - (m + n \cdot 104)$, $m = 91, 105, 119$	$M = 1040$	
0	949	935	921
1	845	831	817
2	741	727	713
3	637	623	609
4	533	519	505
5	429	415	401
6	325	311	297
7	221	207	193
8	117	103	89

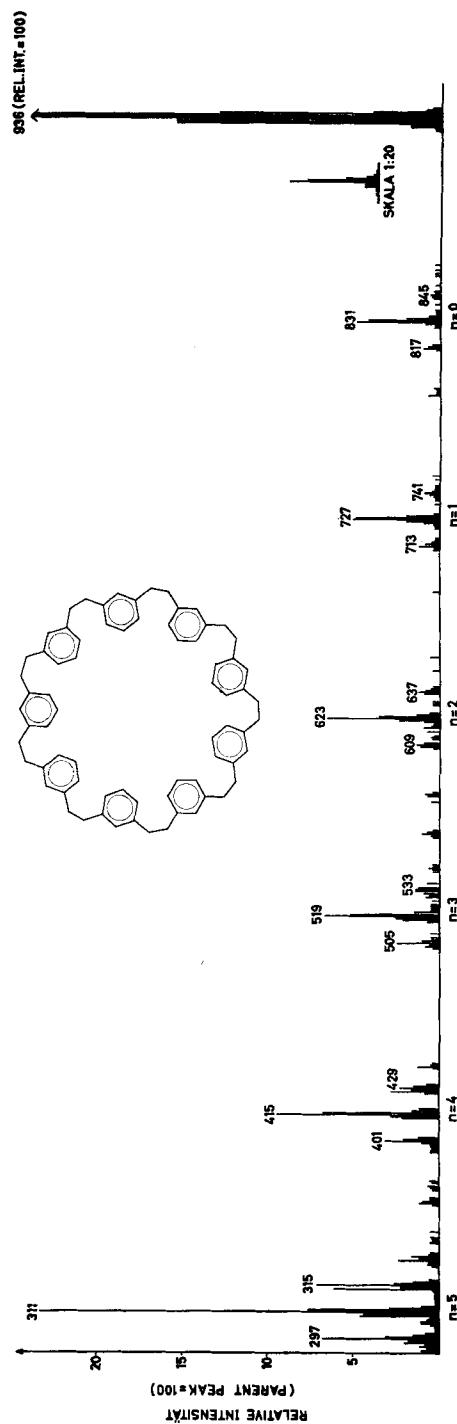


Fig. 6. Massenspektrum von [²⁹-Metacyclophane, $C_{72}H_{72}$.

Moleköl-Ions treten dann Fragment-Ionen in deutlichen Dreiergruppen auf, deren Massenzahlen aus Figur 5 klar hervorgehen.

In Tabelle 3 sind die berechneten und beobachteten Massenzahlen der Fragment-Ionen im Massenspektrum von $[2^{10}]$ Metacyclophan zusammengestellt.

Figur 6 zeigt eine Darstellung des linearisierten Spektrums von $[2^8]$ Metacyclophan. Die m/e -Werte sind gegen die relative Ionenhäufigkeit aufgetragen, wobei der Basis-Pik (gleichzeitig auch Parent-Pik) gleich 100 gesetzt wurde. Auffallend ist, wie der mittlere Pik der Gruppen mit den Massenzahlen $M - (105 + n \cdot 104)$ stets am intensivsten ist, was auf den wahrscheinlichsten Zerfall hindeutet.

Bedingt durch die natürliche Häufigkeit von ^{13}C , nimmt mit wachsender Anzahl C-Atome im Ringsystem der ^{13}C -Satellit neben dem Parent-Pik deutlich zu. Beim Decameren ($\text{C}_{80}\text{H}_{80}$) erreicht die Intensität des $(M + 1)$ -Piks nahezu 90% von M (ber. 88%). Vergleiche dazu auch Figur 6: ^{13}C -Isotopenpik mit Masse 937 \cong 80% von 936 ($\text{C}_{72}\text{H}_{72}$).

NMR-Spektren. Unter den verfügbaren spektroskopischen Daten bieten nur die NMR-Signale gewisse Anhaltspunkte, welche auf eine Wechselwirkung zwischen gegenüberstehenden Benzoleinheiten in gestreckten, schlaufenförmigen Konformationen hinweisen könnten. Eine Untersuchung solcher Effekte wurde vor allem durch CRAM *et al.* [10] in der Reihe der Paracyclophane durchgeführt. Bei der Interpretation der Spektren kann aber meistens die eigentliche π -Wechselwirkung von anderen, die Resonanz beeinflussenden Faktoren, wie Spannung und Abweichung vom ebenen Bau, nicht getrennt werden. Nur wenige Beispiele sind bekannt, bei denen sich Benzolringe spannungsfrei in einem kleineren als dem für π -Wechselwirkungen notwendigen Abstand von 3,4 Å gegenüberstehen. Einen besonders interessanten Fall stellt Janusen dar, in welchem sich zwei Benzolringe in einem Abstand von 2,5 Å gegenüberstehen. Dies führt zu einer dia magnetischen Verschiebung der Resonanzsignale um 0,4 ppm [11].

Bei den Metacyclophänen bilden die aromatischen Protonen ein Spektrum vom AB_2C -Typ, währenddem die aliphatischen, mit Ausnahme derjenigen von $[2^2]$ Metacyclophan, als Singlett erscheinen. Figur 7 zeigt den AB_2C -Teil des NMR-Spektrums von $[2^8]$ Metacyclophan. In den experimentellen Spektren ist eine schwächere Auflösung der H_b - und H_c -Signale zu beobachten als theoretisch erwartet wurde. Dies kann auf eine allylische Kopplung mit den aliphatischen H_d -Protonen zurückgeführt werden.

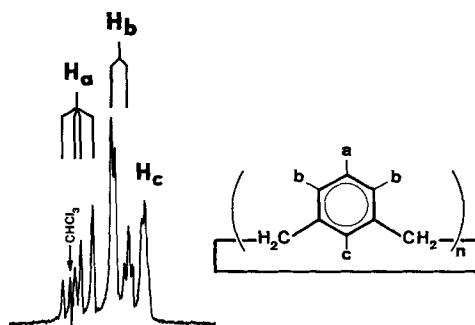


Fig. 7. AB_2C -System der aromatischen Protonen in den $[2^n]$ Metacyclophänen.
(Spektrum von $[2^8]$ Metacyclophan.)

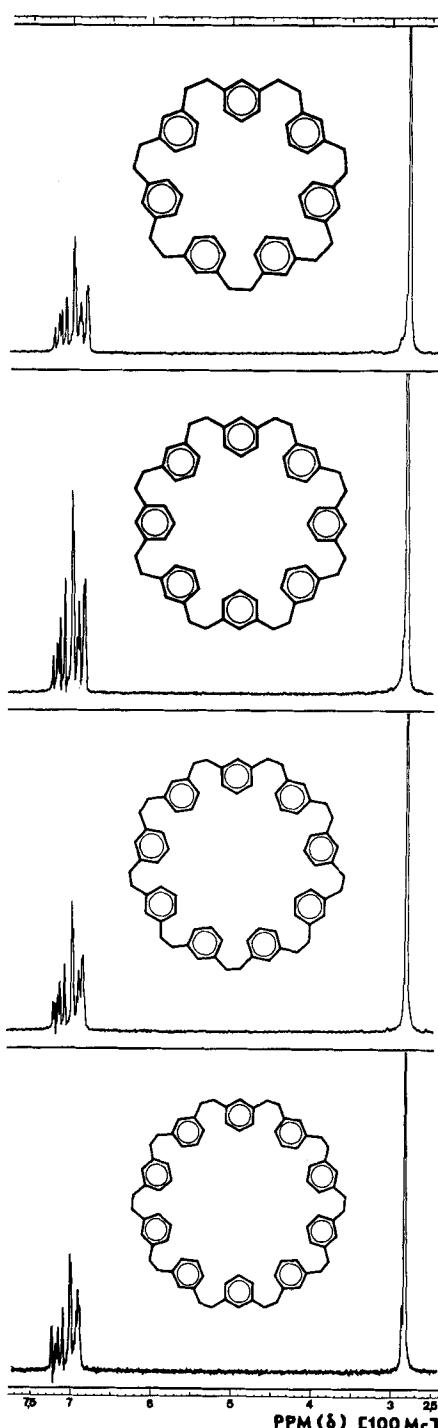


Fig. 8. NMR-Spektren der höheren $[2^n]$ Metacyclophane

$[2^7]$ Metacyclophan

$[2^8]$ Metacyclophan

$[2^9]$ Metacyclophan

$[2^{10}]$ Metacyclophan

Spektren aufgenommen in CDCl_3 bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard (δ in ppm).

Die genauen chemischen Verschiebungen der aromatischen und aliphatischen Protonen sind aus Tabelle 4 zu entnehmen. Als Vergleich wurden wiederum die bekannten Daten von Hexa- und Octamerem mit angeführt. Mit grösser werdendem Ring ist eine deutliche Verschiebung der Resonanzsignale der aromatischen Protonen nach höherem Feld zu beobachten (bis zu 0,1 ppm zwischen dem Hexameren und dem Decameren). Durch den nahezu konstant bleibenden Wert des H_c -Protons kommt diese Verschiebung auch in Figur 8, wo die NMR.-Spektren der grossen Makrocyclen gezeigt werden, deutlich zum Ausdruck. Ausgehend vom Hepta- zum Decameren wird das H_c -Signal allmählich von den H_b -Multiplett überdeckt.

Tabelle 4. *Chemische Verschiebungen der höheren [2ⁿ] Metacyclophane.*

Spektren aufgenommen in CDCl_3 bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard (δ in ppm).

[2 ⁿ] Metacyclophan n	H_a	H_b	H_c	H_d
6	7,21	7,02	6,91	2,81
7	7,16	6,95	6,82	2,78
8	7,14	6,94	6,83	2,78
9	7,12	6,92	6,83	2,78
10	7,10	6,90	6,82	2,78

Zwei grössere Ringsysteme unbestimmter Struktur. – Nach der säulenchromatographischen Abtrennung von [2¹⁰] Metacyclophan konnten, durch Steigerung der Polarität des Eluiermittels (Hexan/1,5% Essigester), zwei weitere Fraktionen gesammelt werden, die als Hauptmenge die Produkte A und B enthielten. Die isolierten Rohprodukte (Ausbeute ca. 0,1%) wurden durch Kristallisation aus Pentan, Hexan und Methanol oder durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt. Mit beiden Methoden gelangten wir zu den gleichen zwei dünnschichtchromatographisch einheitlichen Substanzen, welche scharf bei 73–74° (A) und 90–91° (B) schmelzen.

Die Vermutung lag nahe, den beiden neuen Verbindungen die Strukturen von [2¹¹]- und [2¹²] Metacyclophan zuzuschreiben, besonders da die Schmelzpunkte im erwarteten Bereich liegen. Ein weiterer Hinweis dafür, dass es sich bei A um [2¹¹] Metacyclophan handeln könnte, ergibt sich aus dem UV.-Spektrum. Die Absorptionsbänder im UV.-Spektrum von A entsprechen denjenigen der nächstniederen Homologen (vgl. Tab. 2). Die Extinktionskoeffizienten (vgl. Tab. 5), die ja in der homologen Reihe

Tabelle 5. *UV.-Spektrum der Verbindung A neben [2⁸] Metacyclophan in Isooctan.*

	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_3	ϵ_3
Octa –						
A	258 / 1740		265 / 2200		273 / 1950	
	257 / 2850		264 / 3250		272 / 2800	

als Funktion des Molekulargewichtes erscheinen [5], sind aber viel grösser. Eine lineare Extrapolation ergibt für A ein Molekulargewicht der Grössenordnung 1150 (ber. für [2¹¹] Metacyclophan: 1144).

Überraschenderweise sind aber das chromatographische Verhalten, das NMR.- und das Massenspektrum der Verbindungen A und B mit der Annahme eines 55- bzw. 60-gliedrigen Ringsystems nur schwer vereinbar.

Die Rf-Werte von A und B sind wesentlich kleiner als für die beiden nächstgrößeren Ringe erwartet werden müsste (vgl. Figur 9). Dass diese Eigenschaft mit einer konformativen Besonderheit des Undeca- und Dodecameren zusammenhängt, ist

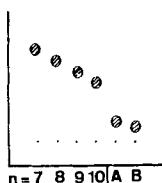


Fig. 9. Dünnenschichtchromatogramm von A und B neben den höheren $[2^n]$ Metacyclophanen.
[Kieselgel, Elution mit Benzol/Hexan (3:1).]

nicht sehr wahrscheinlich, da sich der Übergang von den ringförmigen zu den schlaufenförmigen Konformationen auch nicht in einem anormalen chromatographischen Verhalten ausdrückt (vgl. Figur 1).

Die NMR-Spektren von A und B ähneln sehr stark demjenigen von $[2^{10}]$ Metacyclophan (Fig. 8). Zusätzlich enthalten sie aber drei Signale bei δ 2,28, 3,33 und 4,38 ppm. Eine Integration dieser Signale zusammen mit demjenigen der Methylenprotonen bei δ 2,80 ppm ergibt für aromatische und aliphatische Protonen genau das erwartete Verhältnis 1:1. Weder die Lage noch die Intensität dieser Signale ändern sich bei Aufnahmen nach langer Trocknung der Substanzen oder bei erhöhter Temperatur (bis 180° in Diphenyläther).

Die massenspektrometrische Analyse ergab für beide Verbindungen zwei beständige Parent-Pike:

- A m/e 832 = Masse des cyclischen Octameren
 m/e 728 = Masse des cyclischen Heptameren
- B m/e 936 = Masse des cyclischen Nonameren
 m/e 832 = Masse des cyclischen Octameren

In beiden Spektren treten oberhalb der angegebenen Spitzen (besonders im Bereich m/e 1500–1800) keine Signale auf. Unterhalb der Parent-Pike sind aber die erwarteten Dreiergruppen (siehe Fig. 6) deutlich sichtbar. Umkristallisierte und chromatographierte Präparate ergaben das gleiche Resultat.

Es ergibt sich also die überraschende Tatsache, dass zwei dünnenschichtchromatographisch einheitliche Verbindungen, welche wesentlich kleinere Rf-Werte als $[2^7]$ -, $[2^8]$ - und $[2^9]$ Metacyclophan besitzen, nach der massenspektrometrischen Analyse aus eben diesen Ringsystemen aufgebaut erscheinen. Dieser Sachverhalt könnte in der Annahme, dass es sich bei den Verbindungen A und B um Catenane [12] handelt, eine plausible Erklärung finden. Dass ein Parent-Pik, welcher der Summe der Massen der mechanisch miteinander verknüpften Einzelringe entsprechen würde, nicht nachweisbar ist, spricht nicht gegen eine Catenanstruktur. Wir hoffen, beim Vorliegen etwas größerer Mengen von A und B, durch eine schonendere Methode der Molekulargewichtsbestimmung, einen eindeutigen Strukturbeweis durchführen zu können.

Experimentelles. – 1. Allgemeine Bemerkungen. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: MS.: Doppelfokussierender CEC 21/110 B und (für Massen bis m/e 650) ATLAS

CH₄. NMR.: VARIAN HA 100. Für Spektren sehr kleiner Substanzmengen wurde ein CAT angegeschlossen. IR.: PERKIN-ELMER 221. UV.: CARY 15.

Die Smp. wurden mit einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Für die Säulenchromatographie wurden die Rohprodukte an Alox (CAMAG, Aktivität I, neutral) adsorbiert und über Alox (Aktivität II, hergestellt durch 12 Std. Schütteln von Alox I mit 3% Wasser) chromatographiert. Für die präparative Dünnschichtchromatographie (PDC.) dienten Kieselgelplatten (MERCK PF 254, Schichtdicke 1,5 mm). Identifizierungen erfolgten auf Dünnschicht-Fertigplatten (MERCK Antec-Trägerplatten SL 254).

Alle Lösungsmittel wurden getrocknet und über eine geheizte Kolonne von 100 cm Länge destilliert. Das bei der WURTZ-Reaktion als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran (THF) wurde über CaCl₂ vorgetrocknet, über NaH destilliert und vor Gebrauch mehrmals mit frischem Na-Draht versetzt. Die Elementaranalysen verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. W. PADOWETZ) der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

2. WURTZ-Reaktion mit α, α' -Dibrom-m-xylool. In gut getrocknetem Reaktionsgefäß werden 1 g zerschnittenen, blanker Na-Draht und eine Lösung von 4 g Tetraphenyläthylen in 110 ml abs. THF vorgelegt und bis zum Bestehen der dunkelroten Farbe heftig mit einem Vibromischer unter N₂-Atmosphäre gerührt. Dann fügt man weitere 15 g Na-Draht in 100 ml THF zu, kühlte die Apparatur in einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -80° und beginnt nach etwa 1/2 Std. mit Zutropfen einer Lösung von 93 g Dibrom-m-xylool (FLUKA purum, umkrist. aus Methanol) in 160 ml THF und zwar derart, dass die rot-violette Farbe des Gemisches gerade bestehen bleibt. Die Reaktivität nimmt mit Zunahme des ausgefallenen NaBr langsam ab. Nach 5 und 20 Std. fügt man jeweils ca. 7 g frisch gepressten Na-Draht zu. Nach insgesamt 48 Std. ist das Zutropfen beendet. Das tief blaue Gemisch wird noch einige Std. heftig gerührt, dann mit 3-4 ml Methanol entfärbt und 12 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Filtration des leicht gelben Gemisches durch Hyflo-Supercel werden durch Abdampfen des Lösungsmittels 43 g Rohprodukt erhalten.

Chromatographie. - a) Abtrennung eines Gemisches von [2²]-, [2³]- und [2⁴]Metacyclophan, Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan: Säule: Länge 100 cm, Durchmesser 4 cm; Füllung 825 g Alox II, Füllhöhe 76 cm. Substanz: 43 g Rohprodukt in 600 ml Cyclohexan gelöst und durch Einrotieren an 120 g Alox I adsorbiert. Trocknung bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlvakuum. Füllhöhe 13 cm.

Tabelle 6. Erste Säulenchromatographie

Fr.	Eluiermittel	ml	mg	Aussehen	DS.-Befund
1	Hexan	2000	-	-	-
2	Hexan/0,5% Essigester	3400	-	-	-
3	Hexan/0,5% Essigester	800	1863	ölig, w. f.*)	[2 ⁵] Metacyclophan
4	Hexan/0,5% Essigester	200	18	ölig	?
5	Hexan/0,5% Essigester	610	773	weiss, fest	[2 ⁶] Metacyclophan
6	Hexan/0,5% Essigester	900	515	ölig + fest	[2 ⁶]- und [2 ⁷]-Metacyclophan
7	Hexan/0,5% Essigester	820	219	ölig, w. f.	[2 ⁸] Metacyclophan
8	Hexan/0,5% Essigester	450	23	ölig	?
9	Hexan/1% Essigester	750	116	ölig	[2 ⁹] Metacyclophan
10	Hexan/1% Essigester	450	17	ölig	?
11	Hexan/1% Essigester	750	99	weiss, fest	[2 ¹⁰]-Metacyclophan
12	Hexan/1% Essigester	450	57	ölig	?
13	Hexan/1,5% Essigester	585	47	ölig, w. f.	Produkt A
14	Hexan/1,5% Essigester	345	24	ölig	?
15	Hexan/1,5% Essigester	970	52	ölig, w. f.	Produkt B
16	Hexan/1,5% Essigester	1140	78	ölig	?

*) w. f. = wird nach einiger Zeit Stehenlassen fest.

Bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 240 ml/Std. werden durch 12950 ml Hexan 22,7 g des oben genannten Gemisches eluiert.

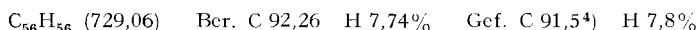
b) Isolierung von [2⁵]- und höheren Metacyclophanen (s. Tab. 6): Säule: wie oben; Füllung 800 g Alox II, Füllhöhe 73 cm. Durchflussgeschwindigkeit 210–240 ml/Std. Substanz: 10,0 g Rohprodukt, erhalten durch Extraktion der Säule unter a) mit THF/10% CH₃OH und CH₂Cl₂/10% CH₃OH. Adsorbiert an 33 g Alox I.

[2⁷] *Metacyclophan*. Die Fraktion 6 aus der obigen Säule zeigt als Hauptkomponenten zwci Verbindungen mit sehr benachbarten Rf-Werten. Sie wird deshalb noch einmal säulenchromatographisch aufgetrennt (s. Tab. 7). Säule: Höhe 20 cm, Durchmesser 17 mm; Füllung 25 g Alox II. Substanz: 515 mg in 25 ml Cyclohexan gelöst und an 2 g Alox I adsorbiert. Eluiermittel: Hexan/0,4% Essigester. Durchflussgeschwindigkeit 40 ml/Std.

Tabelle 7. Zweite Säulenchromatographie

Fr.	ml	mg	Ausschen	DS.-Befund
6.1	100	—	—	—
6.2	20	53	weiss, fest	[2 ⁶] Metacyclophan
6.3	50	207	ölig, farblos	[2 ⁷] Metacyclophan
6.4	20	40	ölig	[2 ⁷]- und [2 ⁶]-Metacyclophan
6.5	70	47	weiss, fest	[2 ⁶] Metacyclophan
6.6	50	—	—	—

Die endgültige Abtrennung der noch kleinen Beimengen an [2⁶] Metacyclophan gelingt durch PDC. (Eluiermittel Benzol/Hexan 1:2). [2⁷] Metacyclophan fällt als farbloses Öl an, das beim Versetzen mit Methanol bei tiefer Temperatur erstarrt (Smp. 0–5°). MS., UV-, NMR- und IR-Spektren vgl. theor. Teil.



[2⁹] *Metacyclophan*. Fraktion 9 der ersten Säulenchromatographie enthält gemäss DS. noch eine Spur eines stark fluoreszierenden Begleitstoffes; sie wird deshalb über eine kleinere Säule nochmals gereinigt. Säule: Höhe 12 cm, Durchmesser 1,1 cm; Füllung 6 g Alox II, Füllhöhe 6,5 cm. Substanz: 116 mg an 500 mg Alox I adsorbiert. Eluiermittel: Hexan/Essigester 1%, Fraktionen von 30 ml. Nach der ersten Fraktion (leer) erhält man aus der zweiten 48 mg [2⁹] Metacyclophan und aus der dritten 3 mg einer unbekannten Substanz (DS.-Befunde) als farblose Öle.

Vor der Aufnahme der verschiedenen Spektren wird die [2⁹]-Verbindung mit PDC. von Spuren am Start verbleibenden Verunreinigungen befreit. [2⁹] Metacyclophan (C₇₂H₇₂, 937,37) wird aus Methanol in farblosen Blättchen vom Smp. 37–40° erhalten. Seine Struktur wurde durch UV-, IR-, MS.- und NMR.-Spektren sichergestellt.

[2¹⁰] *Metacyclophan*. Fraktion 11 (99 mg), dreimal aus Hexan umkristallisiert, enthält noch sehr kleine Mengen von massenspektrometrisch und dünnenschichtchromatographisch identifiziertem, offenkettigem Octa-m-xylylen (M⁺ 834), deren Abtrennung mittels PDC. gelingt. Bei der anschliessenden Kristallisation aus CH₂Cl₂/Cyclohexan erhält man 22 mg feine weisse Nadeln vom Smp. 98–100°. MS., UV-, IR- und NMR.-Spektren vgl. theor. Teil.



Produkt A. Die Hauptkomponente der Fraktion 13 (47 mg) wird durch PDC. isoliert (Eluiermittel Benzol/Hexan 2:1). Aus CH₂Cl₂/CH₃OH fallen kleine Kristalldrusen vom Smp. 73–74° aus. Genau gleich schmilzt das aus Pentan und Methanol erhaltene weisse Kristallisat (12 mg) der entsprechenden Fraktion (82 mg) eines anderen Ansatzes. Diskussion der spektroskopischen Daten vgl. theor. Teil.

⁴⁾ Bei allen Verbindungen, die in der letzten Reinigungsstufe durch PDC. isoliert wurden, war der C-Gehalt meistens etwas zu niedrig. Dies ist wahrscheinlich auf Spuren von beigemengtem Kieselgel zurückzuführen.

Produkt B. Aus der Fraktion 15 (52 mg) wird die Hauptkomponente von kleinen Mengen nicht identifizierter Produkte durch PDC. (Eluiermittel Benzol/Hexan 2:1) abgetrennt. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ erhält man weisse Mikrokristalle vom Smp. 90–91°. Den gleichen Smp. zeigen 8,5 mg weiße Kristalldrusen, die durch Kristallisation (Hexan/Methanol) der entsprechenden Fraktion (25 mg) eines anderen Ansatzes erhalten wurden. Diskussion der spektroskopischen Daten vgl. theoret. Teil.

Den Herren Dr. H. FUHRER, A. BORER (NMR.) und Dr. H. HÜRZELER (Massenspektren) in den physikalischen Laboratorien der CJBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Aufnahme der Spektren und die Beratung bei deren Interpretation. Ferner danken wir Herrn Prof. R. SIGNER (Universität Bern) für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und der CJBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die grosszügige Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. PETER & W. JENNY, *Helv.* **49**, 2123 (1966).
- [2] W. JENNY & R. PETER, *Angew. Chem.* **77**, 1027 (1965); R. PETER & W. JENNY, *Chimia* **19**, 45 (1965).
- [3] TH. J. KATZ, N. ACTON & G. MARTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2804 (1969).
- [4] B. H. SMITH, «Bridged Aromatic Compounds», Academic Press, New York, N. Y., 1964.
- [5] K. BURRI & W. JENNY, *Helv.* **50**, 1978 (1967); K. BURRI, Diss. Universität Bern, 1968.
- [6] W. JENNY & R. PAIONI, *Chimia* **22**, 142 (1968), Kurzmitteilung.
- [7] E. MÜLLER & G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber.* **90**, 543 (1957).
- [8] J. DALE, *J. chem. Soc.* 1963, 93; *Angew. Chem.* **78**, 1070 (1966).
- [9] R. FLAMMANG, H. P. FIGEYS & R. H. MARTIN, *Tetrahedron* **24**, 1171 (1968), mit Erratum.
- [10] D. J. CRAM, N. L. ALLINGER & H. STEINBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6132 (1954).
- [11] S. J. CRISTOL & D. C. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1476 (1967).
- [12] A. LÜTTRINGHAUS *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 185 (1958); G. SCHULL, *Chem. Ber.* **98**, 2906 (1965).

205. Elektromotorisches Verhalten von Glaselektroden in flüssigem Ammoniak

von W. M. BAUMANN¹⁾ und W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. IX. 69)

Summary. Glass electrodes behaving as protodes or alkali cation electrodes in aqueous systems respond to the protonated solvent in liquid ammonia at –38°C and can be used to measure the activity of NH_4^+ . Deviations in the response to the activity of NH_4^+ are shown to be due to an alkali metal function (alkaline error) of the glass electrodes. The selectivity of glass electrodes for different alkali metal cations changes drastically from water to liquid ammonia.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von HEYN & BERGIN [1] konnten wir kürzlich zeigen, dass mittels geeigneter Glaselektrodenmessketten die Aktivität des protonierten Lösungsmittels in flüssigem Ammoniak erfasst werden kann [2]. Diese Resultate sind in der Zwischenzeit von LENGYEL & CSÁKVÁRI, CSÁKVÁRI und Mitarbeitern sowie von SHIURBA & JOLLY bestätigt worden [3]. Auf Grund der geringen Autoprotoolyse von Ammoniak:



¹⁾ TOMS RIVER CHEMICAL CORPORATION, Route 37, P.O. Box 71, Toms River, N.J. 08753, USA.