

- [10] R. ALBRECHT & CH. TAMM, *Helv.* **40**, 2219 (1957); H. B. HENBEST & R. A. L. WILSON, *J. chem. Soc.* **1957**, 1962.
- [11] H. WEHLRI, C. LEHMANN, J. J. BONET, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **49**, 2218 (1966).
- [12] M. LEGRAND, R. VIENNET & J. CAUMARTIN, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **253**, 2378 (1961); P. CRABBÉ, F. MCCAPRA, F. COMER & A. I. SCOTT, *Tetrahedron* **20**, 2455 (1964); C. DJERASSI, W. KLYNE, T. NORIN, G. OHLOFF & E. KLEIN, *ibid.* **21**, 163 (1965).
- [13] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* Nr. 7, 305 (1949).
- [14] G. R. DUNCAN, *J. Chromatography* **8**, 37 (1962).
- [15] Vgl. E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962; K. RANDERATH, *Dünnschichtchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 2. Aufl. 1965.

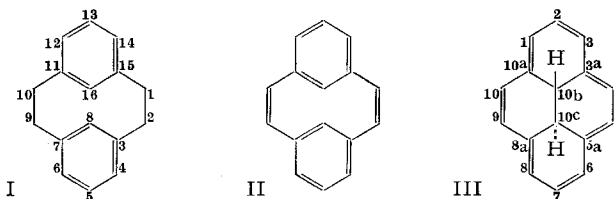
204. [2.2. ...] Metacyclophane¹⁾

von K. Burri und W. Jenny

(5. IX. 67)

Einleitung. – Das erste Glied in der Reihe der [2.2. ...] Metacyclophane wurde schon 1899 von PELLEGRIN [1] dargestellt. Er erhielt seinen als «*m*-dixylylène» bezeichneten Kohlenwasserstoff in schwankenden Ausbeuten durch Einwirkung von Natrium und Brombenzol auf α, α' -Dibrom-*m*-xylol in ätherischer Lösung. Bis heute dienen zur Darstellung von [2.2]Metacyclophan (I) und seinen Derivaten ausschliesslich Variationen dieser WURTZ-Reaktion [2–7]. Höhere Metacyclophane konnten auch in der Folgezeit nicht isoliert werden.

PELLEGRIN erhielt aber als Nebenprodukt ausser Biphenyl einen Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{16}H_{12}$, der in glatter Reaktion zwei Mol Brom addierte. Er schrieb ihm die Struktur eines [2.2]Metacyclophan-1,9-diens (II) zu. Ein späterer Versuch, diese Verbindung aus einem ähnlichen Ansatz zu isolieren, schlug fehl [2]. Ausserdem scheiterte die Synthese von II aus I an der Reaktionsträgheit der α -

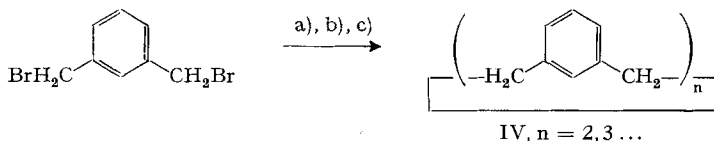


Stellungen von Verbindung I [4] [8], sodass bis heute noch nicht abgeklärt ist, ob PELLEGRIN's Hypothese den Tatsachen entspricht. Sie erscheint eher zweifelhaft, nachdem erkannt wurde, dass das vermutete 8,16-Dimethylderivat von II als *trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihdropyren vorliegt [9]. 10b,10c-Dihdropyren (III, das Valenztautomere von II) stellt vermutlich eine äusserst zersetzliche Verbindung dar [10]. Die Klärung dieses Sachverhaltes war nicht zuletzt eines der Ziele der vorliegenden Arbeit. Ihr Resultat wird Gegenstand einer späteren Mitteilung sein [11].

¹⁾ Teilweise vorgetragen am 3. Internationalen Farbensymposium in Interlaken (16./19. Mai 1967).

Im Zusammenhang mit der Synthese höherer, kondensierter Ringsysteme [12] interessierten wir uns vor allem für die höheren [2.2...]Metacyclophane, da sie uns als potentielle Zwischenprodukte von grossem Wert erschienen. Wir versuchen momentan [2.2.2.2.2]Metacyclophan direkt oder stufenweise in das immer noch unbekannte [12]Coronaphen überzuführen [13]. Aus den physikalischen Daten der [2.2...]Metacyclophane hofften wir ferner, wertvolle Informationen zur Kenntnis der Konformation vielgliedriger Ringsysteme (Übersicht siehe [14]) zu erhalten.

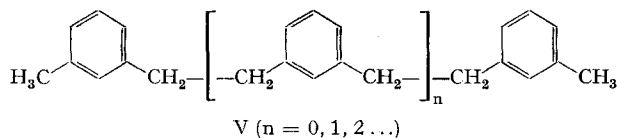
Synthesen. – Da WURTZ-Reaktionen mit Benzylhalogeniden schon oft erfolgreich für Ringschlüsse eingesetzt werden konnten, beschäftigten wir uns vor allem mit diesem Reaktionstyp. Aussichtsreich erschienen zunächst folgende Varianten:



- a) Natrium und katalytische Mengen Brombenzol in Äther [2]
- b) Natrium und katalytische Mengen Tetraphenyläthylen in Tetrahydrofuran [3]
- c) Phenyllithium in Benzol [5]

Alle drei Methoden sind zur Synthese von [2.2]Metacyclophan herangezogen worden. Die Ausbeuten betrugen für a) 12%, für b) 25% und für c) 39%. Trotz der hohen Ausbeute an [2.2]Metacyclophan eignet sich Methode c) weniger zur Synthese höherer Metacyclophane, da Phenyllithium bekanntlich eine beträchtliche Neigung zur Phenylierung und Reduktion der α -Stellungen aufweist [12], was im vorliegenden Fall zur Bildung eines unübersichtlichen Gemisches unerwünschter Nebenprodukte führen müsste.

Methode a) erfordert nur katalytische Mengen Brombenzol und ist daher der Variante mit Phenyllithium vorzuziehen. Die massenspektrometrische Untersuchung eines solchen Rohproduktes bewies zwar die Anwesenheit der gesuchten höheren [2.2...]Metacyclophane, aber auch das Vorhandensein aller denkbaren offenkettigen, phenylierten Produkte [15]. Zur Isolierung von [2.2.2.2]Metacyclophan (IV, $n = 4$) [15] aus diesem Gemisch musste man im Hochvakuum fraktioniert destillieren und die Destillate vor der Kristallisation säulenchromatographisch reinigen. Arbeitet man ohne Brombenzol, so wird die Geschwindigkeit der WURTZ-Reaktion so weit herabgesetzt, dass die sonst langsamer verlaufende Reduktion der Brommethylgruppe in den Vordergrund tritt [16]. Aus einem solchen Rohprodukt konnten ausser [2.2]Metacyclophan nur offenkettige Verbindungen vom Typus V ($n = 3, 4$) gewonnen werden [16].



Brombenzol kann bei der Variante a) auch durch *p*-Bromanisol ersetzt werden. Dessen katalytische Aktivität ist etwas geringer; seine Verwendung erleichtert aber die chromatographische Abtrennung der durch Arylierung der α -Stellung entstandene-

nen offenkettigen Nebenprodukte. Diese weisen dann infolge Anwesenheit zweier Methoxylgruppen gegenüber den [2.2. . . .]Metacyclophanen eine erhöhte Polarität auf. [2.2.2]Metacyclophan (IV, $n = 3$) [17] kann aus einem solchen Ansatz ohne Schwierigkeiten durch Chromatographie an Alox isoliert werden. Das später eluierte [2.2.2.2]-Metacyclophan ist durch offenkettige Verbindungen mit endständigen Methoxylgruppen verunreinigt und erfordert zur Reinigung mehrere Kristallisationen.

Das Arbeiten nach der Methode von MUELLER & ROESCHEISEN [3] (Methode b)) erbrachte schliesslich den gewünschten Erfolg. Wir entwickelten ein säulenchromatographisches Verfahren, welches geeignet ist, alle Glieder der homologen [2.2. . . .]Metacyclophanreihe (IV, $n = 2$ bis 6) unter verhältnismässig geringem experimentellem Aufwand und in annehmbaren Ausbeuten (vgl. Tabelle 1) zu isolieren (vgl. Exp. Teil). Sogar das 40gliedrige Ringsystem [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (IV, $n = 8$) lässt sich auf diese Weise, mit allerdings geringer Ausbeute, darstellen [18] (vgl. Exp. Teil).

Tabelle 1. *Zusammensetzung des Rohproduktes^{a)} der WURTZ-Reaktion mit α, α' -Dibrom-m-xylol und isolierte Mengen analysenreiner Metacyclophane*

[2.2. . . .]Metacyclophan	%-Gehalt des Rohproduktes	effektive Ausbeute an isolierter, analysenreiner Verbindung %
[2.2.]	44	33,0
[2.2.2.]	16	7,5
[2.2.2.2.]	13	1,7
[2.2.2.2.2.]	8	5,1
[2.2.2.2.2.2.]	5,5	3,1
[2.2.2.2.2.2.2.2.]	ca. 1	0,5

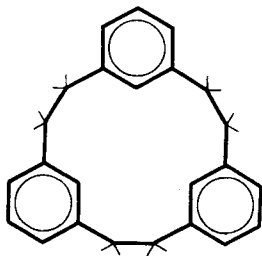
^{a)} Nach säulen- und dünnschicht-chromatographischer Analyse

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sind die Verluste bei der Reindarstellung von [2.2.2]Metacyclophan mässig, bei [2.2.2.2]Metacyclophan aber gross. Während bei den anderen Metacyclophanen zur endgültigen Reinigung des säulenchromatographisch gewonnenen Materials eine bis zwei Kristallisationen genügen, muss [2.2.2]Metacyclophan durch fraktionierte Kristallisation vom begleitenden Tetraphenyläthylen befreit werden. Zur Isolierung von analytisch reinem [2.2.2.2]Metacyclophan musste eine Hochvakuumdestillation über ein Temperaturgefälle eingeschaltet werden (Abtrennung grösserer Mengen Tetraphenyläthan). Zur Darstellung grösserer Mengen [2.2.2.2]Metacyclophan wird vermutlich Methode a) vorzuziehen sein.

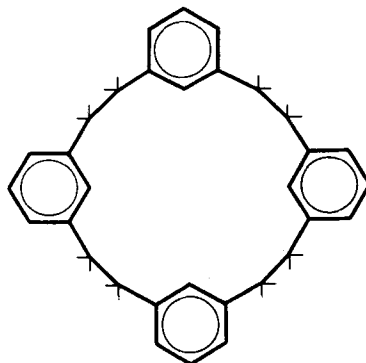
Trotz diesen experimentellen Schwierigkeiten wurde die Eignung von Tetraphenyläthylen als Katalysator bei cyclisierenden WURTZ-Reaktionen erneut unter Beweis gestellt. Es bilden sich ca. 90% Ringverbindungen neben höchstens 10% polymerem Material, gegenüber 50% bei den anderen Verfahren. Für das günstige Verhalten des modifizierten Verfahrens sind zwei Gründe anzuführen:

1. Tetraphenyläthylen wirkt rein katalytisch, Brombenzol hingegen erzwingt durch Arylierung der α -Stellung das Entstehen offenkettiger Polymerer.

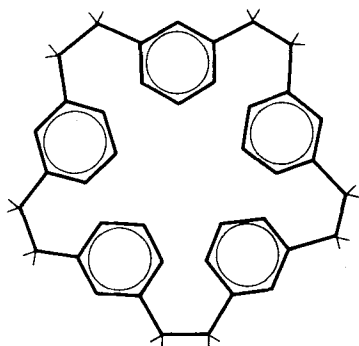
2. Die katalytische Wirkung des Tetraphenyläthylens ermöglicht ein Arbeiten bei tiefer Temperatur (-80° , wodurch Nebenreaktionen (Reduktion) unterbunden werden) und gestattet ein Zutropfen der umzusetzenden Lösung, womit Verhältnisse wie beim Arbeiten in grosser Verdünnung geschaffen werden.



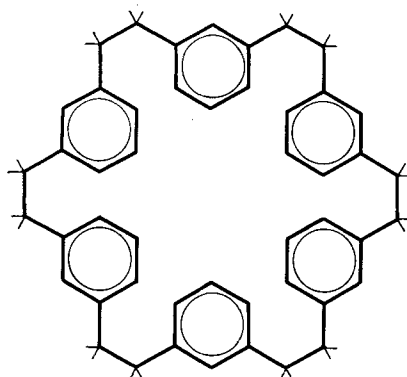
[2.2.2]Metacyclophan



[2.2.2.2]Metacyclophan



[2.2.2.2.2]Metacyclophan



[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan

Physikalische Eigenschaften. – *Schmelzpunkte.* In Figur 1 sind die Schmelzpunkte der [2.2....]Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgrösse aufgetragen. Die offensichtlichen Gesetzmässigkeiten haben ohne Zweifel ihre Ursache im räumlichen Aufbau der neuen Ringsysteme. Die homologen Cycloalkane, welche als lückenlose Reihe mit 3 bis 30 C-Atomen vorliegen, wurden andernorts [19] schon ausführlich behandelt. Bei stereochemischen Betrachtungen in dieser Reihe waren die Schmelzpunkte eines der wesentlichsten Kriterien, da alle anderen leicht verfügbaren physikalischen Daten nur wenig von der Ringgrösse abhängen. Die gegenseitige Lage der Schmelzpunkte in einer homologen Reihe erlaubt oft Rückschlüsse auf die Konformation solcher vielgliedriger Ringsysteme. *m*-Substituierte Benzolringe können – im Gegensatz zu *o*- und *p*-substituierten – praktisch spannungsfrei drei Ringkohlenstoffatome ersetzen. Es ist darum naheliegend, die in der Reihe der mittleren und grossen Cycloalkane und der cyclischen, dimeren Dioldicarbonate [19] mit Erfolg angewandte Betrachtungsweise auch auf die homologen [2.2....]Metacyclophane zu übertragen.

Aus Figur 1 sind folgende Tatsachen zu entnehmen:

a) In der Reihe mit $n = 2, 4, 6$ verschieben sich die Schmelzpunkte mit steigendem n nur sehr wenig nach tieferen Temperaturen.

b) In der Reihe mit $n = 3, 5, (7)$ liegen die Schmelzpunkte merklich tiefer und verschieben sich mit wachsendem n stark nach tieferen Temperaturen.

c) Der Übergang von $n = 6$ nach $n = 8$ ist von einem starken Rückgang der Schmelztemperatur begleitet.

In Anlehnung an die Untersuchungen von DALE [19] erlauben diese Beobachtungen gewisse Rückschlüsse auf die Konformation der neuen Ringsysteme.

[2.2]Metacyclophan ($n = 2$) liegt sowohl im Kristall [20] als auch in Lösung [7] in derselben (starren) Konformation vor. Aus der Tatsache, dass sich die Schmelzpunkte in der Reihe mit $n = 2, 4, 6$ sehr wenig ändern, ist zu schliessen, dass auch die Zunahme der Entropieänderung («conformational entropy change») klein ist. [2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2]Metacyclophan scheinen also im Kristall und in der Schmelze die gleiche Konformation vorzuziehen. Bekanntlich bevorzugen geradzählige Cycloalkane eine Konformation mit nur vier *gauche*-Bindungen, während die übrigen C–C-Bindungen in der *anti*-Konformation vorliegen. Bei unseren Tetra- und Hexameren könnte es sich also um dieselben Konformationen handeln, welche den entsprechenden C_{20} - und C_{30} -Cycloalkanen zugeschrieben werden. Die Protonenresonanzspektren sind qualitativ in Einklang mit einer solchen Annahme (vgl. Kapitel NMR.-Spektren).

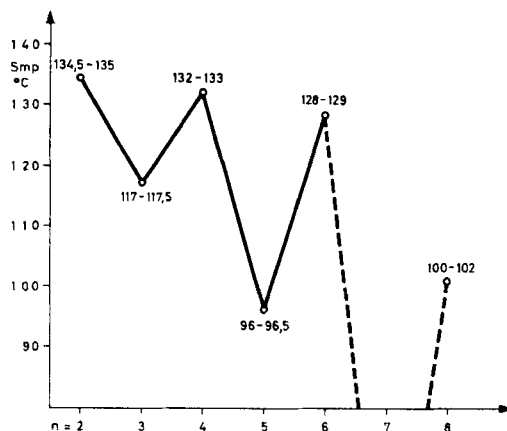


Fig. 1. Schmelzpunkte der [2.2...]*n*Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgrösse
 n = Anzahl von *m*-Xylyleneinheiten

Modellbetrachtungen mit modifizierten STUART-BRIEGLER-Kalotten [19] zeigen, dass ungeradzählige Cycloalkane nie frei von PITZER-Spannungen sind. Eine Übertragung dieser Erkenntnis auf die ungeradzähligen [2.2...]*n*Metacyclophane würde bedeuten, dass diese Ringsysteme in der Schmelze und in Lösung – wegen dem Vorliegen einer «Störstelle» – in vielen äquivalenten, in gleicher Weise gestörten Konformationen vorliegen. Der Schmelzvorgang wird also mit einer relativ grossen Zunahme der Entropieänderung (ΔS_m) verbunden sein. Da sich aber (wie schon in der geradzähligen Reihe vorausgesetzt) die Schmelzwärme (ΔH_m) in einer homologen Reihe nicht stark ändert, muss im vorliegenden Fall (nach der Beziehung $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$) mit einem tieferen Schmelzpunkt (T_m) gerechnet werden. Die Zahl äquivalenter Konformationen wird mit zunehmender Ringgrösse ansteigen, womit auch die starke Abnahme der Schmelzpunkte in der ungeradzähligen Reihe eine Erklärung findet.

Beim C_{40} -Ring äussert sich wahrscheinlich bereits das noch nicht restlos geklärte Phänomen des «*horror vacui*» (vgl. dazu [21]). Die allzu «offene», den Raum nicht dicht genug erfüllende Struktur dieses grossen Ringes wird – besonders im Kristallgitter – das Bestreben haben, in eine kompaktere, mehr raumerfüllende Konformation überzugehen. Es wird sich eine gestrecktere Struktur (vgl. Figur 2) ausbilden, in welcher sich die *m*-Xylylenketten ungefähr im VAN-DER-WAALS-Abstand gegenüber stehen, wobei u. U. zusätzliche PITZER-Spannungen in Kauf genommen werden. Auch dies bedingt beim Schmelzen und Lösen Konformationsänderungen und damit einen tieferen Schmelzpunkt.

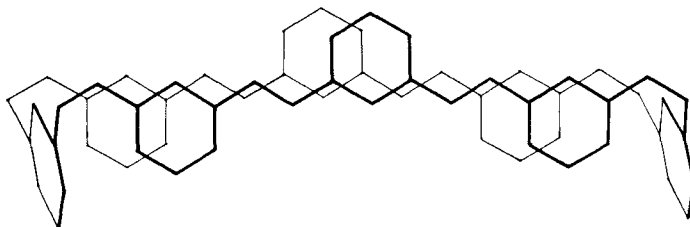


Fig. 2. Eine wahrscheinliche Konformation von [2.2.2.2.2.2.2.2] Metacyclophan

Das Vorliegen einer kompakten, gestreckten Konformation des Oktameren würde den nachgewiesenen Zerfall dieser Verbindung im Massenspektrographen (vgl. Kapitel Massenspektren) als transannulare Reaktion verständlicher machen.

Dass die ungeradzahlgigen Ringe nicht ganz spannungsfrei sind, äussert sich auch in den Ausbeuten. Während in der Reihe der geradzahlgigen Ringe der – auf Grund des Reaktionstyps zu erwartende – exponentielle Abfall der Ausbeuten mit zunehmender Ringgrösse zu beobachten ist, liegen die Ausbeuten der ringgeschlossenen Verbindungen in der ungeradzahlgigen Reihe wesentlich unter den erwarteten Werten. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel vor dem Ringschluss in der für diesen Schritt günstigen Konformation vorliegt, ist grösser, wenn der sich bildende Ring spannungsfrei ist.

UV.-Spektren. ALLINGER & DA ROOGE [5] berechneten nach der SCF-Methode das UV.-Spektrum von [2.2]Metacyclophan unter der Annahme einer Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der Kohlenstoffatome 8 und 16, die wegen der Starrheit des 10-Ringes nur 2,689 Å [20] voneinander entfernt sind. Ihre berechneten Resultate – Verschiebung der vier Banden nach längeren Wellen und Verkleinerung der Extinktion – stimmen zumindest qualitativ mit den experimentellen Befunden überein. Als Vergleichssubstanz diente 3,3'-Dimethylbibenzyl (V, $n = 0$).

Tabelle 2 zeigt das Resultat unserer Ausmessung der UV.-Spektren aller höheren [2.2...]-Metacyclophane neben [2.2]Metacyclophan und den offenkettigen Verbindungen V ($n = 0, 3, 4$). Die Elektronenspektren der grösseren Ringe und der offenkettigen Verbindungen zeigen eine weitgehende Übereinstimmung. Auch der Betrag der Extinktionskoeffizienten erscheint lediglich als Funktion der Molekulargewichte.

Diese Tatsachen sind nicht überraschend, hat doch die Besonderheit des UV.-Spektrums des [2.2]Metacyclophans ihre Ursache im nichtebenen Bau seiner Benzolringe. Nach dem Befund der massenspektrometrischen Untersuchung des [2.2.2.2.2.2.2.2]-Metacyclophans (IV, $n = 8$) hatten wir eigentlich erwartet, dass im UV.-Spektrum

dieser Verbindung das Vorliegen einer besonders gestreckten Konformation zum Ausdruck käme. Diese Erwartung wurde nicht bestätigt.

Tabelle 2. *UV.-Spektren der [2.2. . .] Metacyclophane und der offenkettigen Verbindungen V in Isooctan*

<i>m</i> -Xylylen	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
	nm (log ϵ)	nm (log ϵ)	nm (log ϵ)	nm (log ϵ)
[2.2]-	264* (2,59)	272 (2,64)	275* (2,59)	277* (2,55)
[2.2.2]-	258 (2,71)	264 (2,81)	270 (2,72)	273 (2,63)
[2.2.2.2]-		267 (3,05)	269* (2,98)	274 (2,99)
[2.2.2.2.2]-	259* (3,03)	264 (3,13)	269 (3,03)	273 (3,02)
[2.2.2.2.2.2]-	259* (3,07)	265 (3,17)	268 (3,06)	273 (3,08)
[2.2.2.2.2.2.2]-	258 (3,24)	265 (3,34)	269 (3,24)	273 (3,29)
V, <i>n</i> = 3	259* (3,09)	266 (3,21)	269* (3,08)	273 (3,16)
V, <i>n</i> = 4	259* (3,13)	266 (3,24)	269* (3,12)	273 (3,18)
3,3'-Dimethylbibenzyl [5]	259 (2,74)	265 (2,84)	269 (2,74)	274 (2,78)

* Inflexionen

NMR.-Spektren. Das Protonenresonanzspektrum des [2.2]Metacyclophans wurde in der Literatur ausführlich und wiederholt analysiert [8]. Seine aromatischen Protonen bilden ein Spektrum vom AB_2C -Typ. Die magnetische Anisotropie des benachbarten Benzolrings verursacht eine starke Verschiebung der *c*-Protonen nach höherem Feld ($\delta = 4,25$). Die aliphatischen Protonen erscheinen als $AA'B'B'$ -Spektrum, wie für einen Ring mit fixierten $-CH_2-CH_2-$ -Brücken zu erwarten war. Das Spektrum ist innerhalb weiter Grenzen (-80°C bis $+190^\circ\text{C}$) temperaturunabhängig [7] und lässt sich direkt aus der Konformation der Molekel im Kristall [20] ableiten. Daraus folgt, dass die starre, treppenförmige Konformation auch in Lösung erhalten bleibt.

Die genaue Kenntnis des sterischen Aufbaus von [2.2]Metacyclophan erlaubt uns, die NMR.-Spektroskopie ausser zum Strukturbeweis auch zur Konformationsanalyse

Tabelle 3. *Korrigierte Werte für die chemischen Verschiebungen^{a)} der Protonen in den homologen [2.2. . .] Metacyclophanen und den offenkettigen Verbindungen V, *n* = 3 und 4 (δ in ppm)*

Spektren aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz. Die für die chemischen Verschiebungen gefundenen Werte sind praktisch unabhängig von der Konzentration.

	H_a	H_b	H_c	H_d	CH_3
[2.2]-	7,26	7,03	4,25	3,05/2,05 ^{b)}	
[2.2.2]-	7,07	6,87	6,14	2,77	
[2.2.2.2]-	7,03	6,78	6,51	2,73	
[2.2.2.2.2]-	7,15	6,95	6,72	2,77	
[2.2.2.2.2.2]-	7,21	7,02	6,91	2,81	
[2.2.2.2.2.2.2]-	7,14	6,94	6,83	2,78	
V, <i>n</i> = 3	(7,13) ^{b)}	(6,99) ^{b)}		2,84	2,30
V, <i>n</i> = 4	(7,13) ^{b)}	(6,99) ^{b)}		2,84	2,30

^{a)} Die Integrationen stehen in vollem Einklang mit der vorgeschlagenen Zuordnung.

^{b)} Schwerpunkte der Multiplette.

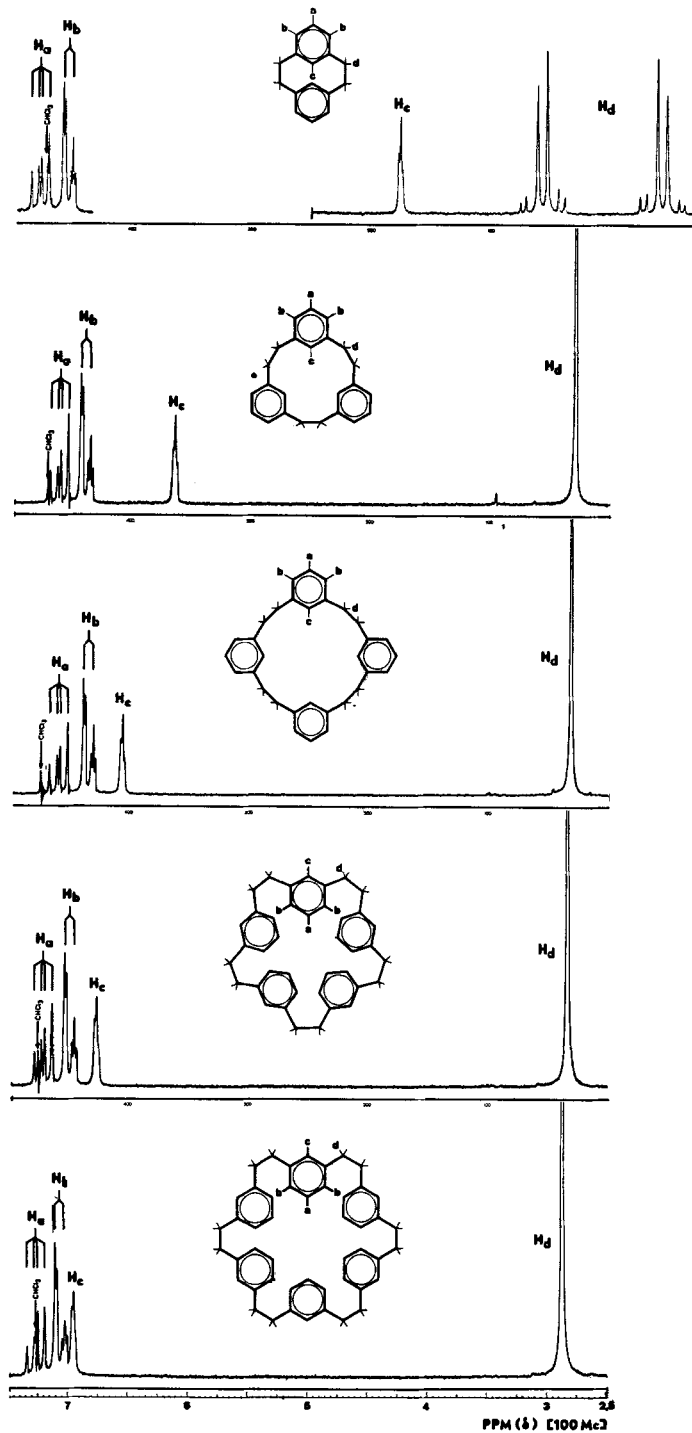


Fig. 3. NMR.-Spektren der [2.2. ...] Metacyclopentane

der neuen [2.2...]Metacyclopheane heranzuziehen. Figur 3 zeigt die Spektren dieser homologen Reihe neben [2.2]Metacyclophean. Die genauen Werte der chemischen Verschiebung sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Das für [2.2]Metacyclophean charakteristische AB_2C -Spektrum im aromatischen Bereich bleibt auch bei den höheren [2.2...]Metacyclopheanen erhalten. Im Gegensatz dazu findet man für 1,3-Diäthylbenzol oder offenkettige Verbindungen des Typs V ($n = 3, 4$) unübersichtliche Multiplette mit Schwerpunkten um $\delta = 7$. Die aus dem Spektrum von [2.2]Metacyclophean errechneten Kopplungskonstanten ($J_{AB} = 7,5$ Hz, $J_{BC} = 1,6$ Hz) [8] gelten innerhalb der Fehlergrenze auch für die höheren [2.2...]Metacyclopheane. Ein gut aufgelöstes AB_2C -System kann in dieser Reihe als Kriterium für das Vorliegen einer Ringverbindung gelten.

Die aliphatischen d -Protonen, welche im [2.2]Metacyclophean als $AA'BB'$ -Spektrum erscheinen, geben schon bei [2.2.2]Metacyclophean Anlass zur Ausbildung eines Singletts, das selbst bei -60°C nicht aufgespalten wird. Trotz der im Abschnitt «Schmelzpunkte» gemachten Feststellungen muss daher den aliphatischen Protonen eine beträchtliche Beweglichkeit zugeschrieben werden, es sei denn, die chemischen Verschiebungen aller d -Protonen wären in einer relativ fixierten Konformation zufällig identisch.

Der besonders ausgeprägte Abschirmungseffekt der c -Protonen in [2.2]Metacyclophean nimmt in gesetzmässiger Weise mit zunehmender Ringgrösse ab. Bei [2.2.2.2.2.2]Metacyclophean und (dem in Figur 3 nicht aufgenommenen) [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophean ist er insofern noch nachweisbar, als im AB_2C -Spektrum die a -Protonen bei tiefstem, die b -Protonen dazwischen und die c -Protonen bei höchstem Feld absorbieren. Dies entspricht einer Umkehrung der Verhältnisse, welche im Spektrum des von STAAB & BINNIG untersuchten Hexa- m -phenylens [22] und eines von uns kürzlich dargestellten Vinylogen dieser Verbindung [13] gefunden wurden.

Die Sichtbarkeit dieses Abschirmungseffektes selbst bei den grossen Ringen ist sehr überraschend. Er wird erklärlich, wenn man annimmt, die Benzolringe seien stark aus der Ringebene herausgedreht oder stünden sogar senkrecht zur Ringebene, wobei die a -Protonen abwechselungsweise nach oben und unten gerichtet wären. Eine solche Konformation ergibt sich, wenn in einer wahrscheinlichen Konformation des entsprechenden Cycloalkans je drei Ringkohlenstoffatome durch einen m -substituierten Benzolring ersetzt werden (vgl. Abschnitt «Schmelzpunkte»).

Das Spektrum von [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophean unterscheidet sich von demjenigen des [2.2.2.2.2.2]Metacyclopheans nur insofern, als die Signale aller aromatischen Protonen um ca. 0,1 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Dies deutet – worauf schon im Abschnitt «Schmelzpunkte» hingewiesen wurde – auf das Vorliegen einer gestreckten Konformation hin.

Zur genauen Kenntnis der Konformationen unserer vielgliedrigen Ringsysteme wären besonders von [2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophean Kristallstrukturanalysen erforderlich. Wir hoffen, dass solche Informationen in naher Zukunft verfügbar sind. Über weitere spektroskopische Daten (IR., RAMAN) und eine Untersuchung der Tetracyanäthylenkomplexe werden wir später berichten.

Massenspektren. Die Massenspektren der [2.2...]Metacyclopheane sind sehr charakteristisch durch folgende drei Gesetzmässigkeiten ausgezeichnet:

1. [2.2....]Metacyclophane und ihre offenkettigen Homologen (V) bilden ein ziemlich beständiges Molekel-Ion M^+ . Die Intensität dieses Piks übertrifft bei weitem die Intensitäten aller von Fragment-Ionen herrührenden Pike. Eine einwandfreie, massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung war daher in allen Fällen gewährleistet.

2. Alle Fragment-Ionen treten in Dreiergruppen bei den Massenzahlen $M - (91 + n \cdot 104)$, $M - (105 + n \cdot 104)$ und $M - (119 + n \cdot 104)$, $n = 0, 1, 2, \dots$ auf; der mittlere Pik der Dreiergruppe mit der Masse $M - (105 + n \cdot 104)$ ist stets am intensivsten.

3. Im unteren Massenbereich sind Fragmente erkennbar, die auf einen parallel zum normalen Zerfallsmechanismus ablaufenden Fragmentierungsvorgang hindeuten. Diese Fragmente erscheinen bei den Massenzahlen $91 + n \cdot 104$, $105 + n \cdot 104$ und $119 + n \cdot 104$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Wiederum überragen die Fragmente der Masse $105 + n \cdot 104$ die beiden anderen an Intensität. Die Fragmente dieser Reihe sind aber höchstens bis $n = 2$ sichtbar, was auf einen gegenüber 2. weniger wahrscheinlichen Zerfallsmechanismus zurückzuführen ist.

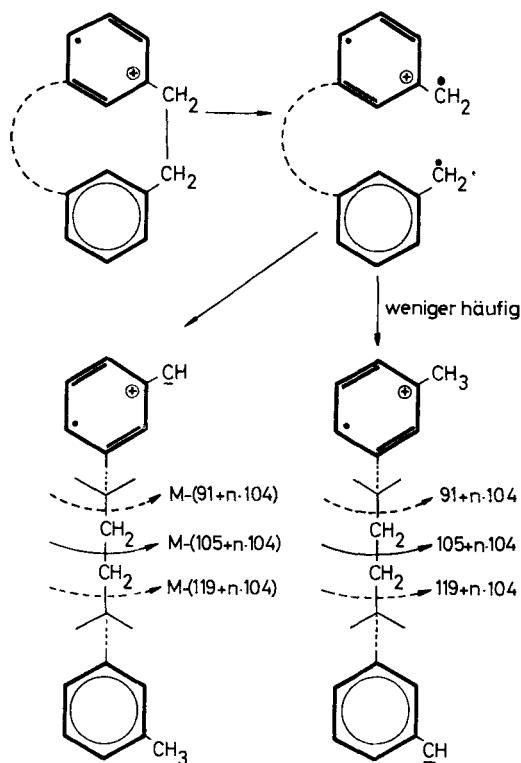


Fig. 4. Fragmentierungsschema für [2.2.]Metacyclophane

Aufbauend bei diesen Beobachtungen können wir ein Fragmentierungsschema zur Diskussion stellen, das alle in unseren Massenspektren ausgezählten Fragmente zu deuten vermag (Fig. 4). Vorerst wird eine dem geladenen Benzolkern benachbarte

C–C-Bindung homolytisch gespalten. Unmittelbar danach (oder synchron?) gibt das geladene Benzylradikal ein H-Atom (intramolekular) an die andere radikalische Benzylgruppe ab. Dieser Vorgang ist offenbar energetisch begünstigt gegenüber einer H-Umlagerung im umgekehrten Sinne (im Schema als «weniger häufig» bezeichnet).

Diese Hypothese stützt sich auf folgende Tatsachen:

a) Obwohl die [2.2....]Metacyclophane keine Methylgruppen enthalten, ist in allen Spektren ein (allerdings wenig intensives) Fragment-Ion der Masse $M - 15$ (CH_3) sichtbar.

b) [2.2]Metacyclophan bildet ein ziemlich intensives Fragment-Ion der Masse $M - 1$ ($\text{H}^\cdot$).

c) Durch die intramolekulare H-Umlagerung werden massenspektrometrisch analoge Verhältnisse geschaffen, wie sie bei den entsprechenden offenkettigen Verbindungen von Anfang an vorliegen. Die Umlagerung erklärt also, warum die cyclischen Verbindungen sich nach demselben Schema wie die offenkettigen (V) fragmentieren.

Die massenspektrometrische Untersuchung von [2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan [18] lieferte bei Tiegeltemperaturen oberhalb 400°C ein Spektrum, wie es gemäss dem Fragmentierungsschema erwartet wurde. Bei weniger hoher Temperatur (ca. 180°C) wird überraschenderweise ein genaues Abbild des Spektrums von [2.2]Metacyclophan registriert, erkennbar an den besonders charakteristischen Fragmenten $M - 28$ (C_2H_4) und $M - 1$ ($\text{H}^\cdot$). Im gleichen Präparat konnte weder chromatographisch noch spektroskopisch [2.2]Metacyclophan nachgewiesen werden. Wir prüfen daher momentan die Frage, ob [2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan infolge konformativer Besonderheiten unter den Bedingungen, welche bei der massenspektrometrischen Analyse vorherrschen, tatsächlich in [2.2]Metacyclophan zerfallen kann.

Den Herren PD Dr. R. F. ZÜRCHER (NMR.), Dr. F. STUBER (NMR.) und Dr. H. HÜRZELER (Massenspektren) in den physikalischen Laboratorien der CIBA 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 CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die grosszügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

1) *Allgemeine Bemerkungen.* Die *Smp.* wurden mit einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. *UV.-Spektren* aufgenommen in 10^{-3}M Lösung in Isooctan (FLUKA, für UV.-Spektroskopie). *NMR.-Spektren* aufgenommen auf einem VARIAN-HA-100-Gerät. Zur Aufnahme der *Massenspektren* diente ein Atlas Massenspektrometer CH 4 mit Ofen-Ionenquelle und SEV-Ionen-auffänger. Die Proben wurden direkt in der Ionenquelle verdampft. Die *Mol.-Gew.* wurden massenspektrometrisch bestimmt. Die *Elementaranalysen* verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. W. PADOWETZ) der CIBA Aktiengesellschaft, Basel. Alle *Lösungsmittel* wurden getrocknet und über eine geheizte Kolonne von 100 cm Länge destilliert. Das für die Säulenchromatographie verwendete *Hexan* (Sdp. $68-69^\circ$) setzte sich gemäss gas-chromatographischer Analyse wie folgt zusammen: Hexan 76,6%, 2-Methylpentan 1,7%, 3-Methylpentan 5,3%, Methylcyclopentan 13,3%, Benzol 2,9%, Cyclohexan 0,03%, unbekannt 0,14%. *Dünnschichtchromatographie:* Kieselgelplatten (MERCK GF 254). Dünnschichtchromatographische Identifizierung von [2.2]-, [2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophan mit dem System Hexan gesättigt mit Dimethylformamid, von [2.2.2.2.2]-, [2.2.2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan mit dem System Hexan/Benzol (3:1).

2) *WURTZ-Reaktion mit Tetraphenyläthylen als Katalysator.* 3 g Tetraphenyläthylen²⁾ werden in 90 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 1 g zerschnittenem, blankem Na-Draht

²⁾ Dargestellt nach der Methode von MOREAU [23].

wird mit dem Vibromischer geführt bis die Lösung dunkelrot wird. Dann werden weitere 15 g Na als zerkleinerter, blanker Draht zusammen mit 90 ml abs. Tetrahydrofuran hinzugefügt und die Apparatur sofort an 99,99-proz. N_2 angeschlossen und auf -80° gekühlt. Unter ständigem Kühlen und guter Durchmischung mit dem Vibromischer wird eine Lösung von 39 g α, α' -Dibrom-*m*-xylol (FLUKA *purum*, umkristallisiert aus Methanol) in 75 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft, derart, dass die rote Farbe des Reaktionsgemisches gerade erhalten bleibt und die Temperatur nicht über -60° steigt (ca. 8 Std.). Nach Beendigung des Zutropfens wird über Nacht bei -80° unter N_2 weitergerührt, anderntags mit 2–3 ml Methanol entfärbt, das milchigweisse Gemisch vom überschüssigen Na abdekantiert und nach einigen Std. Stehen über viel Hyflo-Supercel abfiltriert. Das Filtrat, bis zur beginnenden Sublimation im Rotationsverdampfer eingedampft, ergibt ca. 19 g weisses, grösstenteils kristallines Rohprodukt. Man löst in 300 ml Cyclohexan, gibt 60 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral) zu, dampft auf gleiche Weise ein und trocknet im Vakuum/ 30° .

Chromatographie

Säule: 720 g Alox (CAMAG, Akt. II, neutral). Säulendurchmesser: 5 cm. Füllhöhe Alox: 33 cm.
 Substanz: adsorbiert an Alox (s.o.) auf Säule aufgetragen.
 Eluiermittel: 1. Hexan, 2. Hexan/Aethylacetat (200:1). Durchflussgeschwindigkeit 350 ml/Std.

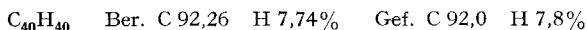
Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatograph. Befund
1. Hexan				
1	700	–		
2	635	6580	weiss, krist.	[2.2] Metacyclophan
3	200	412	weiss, fest	[2.2]- und [2.2.2] Metacyclophan, Tetraphenyläthylen
4	800	2109	weiss, fest	[2.2.2] Metacyclophan, Tetraphenyläthylen
5	1215	306	weiss, fest	[2.2.2]- und [2.2.2.2] Metacyclophan, Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan
6	5115	4217	weiss, fest	[2.2.2.2] Metacyclophan, Tetraphenyläthan
7	2960	94	weiss, krist.	Tetraphenyläthan
2. Hexan/Aethylacetat (200:1)				
8	2500	–		
9	256	13	farbl. Öl	?
10	950	1145	krist. beim Stehen	[2.2.2.2.2] Metacyclophan
11	50	26	farbl. Öl	[2.2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan
12	1010	877	weiss, krist.	[2.2.2.2.2.2] Metacyclophan
13	500	207	farbl. Öl	[2.2.2.2.2.2] Metacyclophan, verunreinigt
			krist. teilw.	

[2.2] Metacyclophan (IV, $n = 2$). Fraktion 2 aus 120 ml abs. Alkohol umkristallisiert: 5,04 g (33%) analysenreine Substanz in prachtvollen Säulen vom Smp. $134,5-135^\circ$. Mol.-Gew. 208,29. NMR.- und UV.-Spektren s. theoret. Teil.

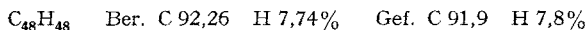
[2.2.2] Metacyclophan (IV, $n = 3$). Fraktion 4 aus 100 ml Pentan umkristallisiert: zuerst farblose Säulen von Tetraphenyläthylen, Smp. $218-223^\circ$. Filtrat zur Trockene eingedampft und aus 150 ml Methanol umkristallisiert: 660 mg Kristalle von [2.2.2] Metacyclophan, Smp. $116-117^\circ$. Filtrat zur Trockene eingengt und aus Pentan kristallisiert, wobei wiederum Tetraphenyläthylen ausfällt. Filtrat ergibt nach dem Einengen aus Methanol eine weitere Menge [2.2.2] Metacyclophan. Man fährt so fort, bis total ca. 1,5 g [2.2.2] Metacyclophan vorliegen. Diese werden aus 150 ml Methanol umkristallisiert: 1,15 g (7,5%) analysenreines [2.2.2] Metacyclophan in derben, farblosen Kristallaggregaten, Smp. $117-117,5^\circ$. Keine Smp.-Depression mit [2.2.2] Metacyclophan, dargestellt mit Hilfe der WURTZ-Reaktion mit *p*-Bromanisol als Katalysator (Analyse vgl. unten).

[2.2.2.2] *Metacyclophan* (IV, $n = 4$). 289 mg der Fraktion 6 werden während 12 Std. bei 170°/0,01 Torr in einem 25 cm langen Rohr mit einem Temperaturgefälle von 7°/cm destilliert. [2.2.2.2]-*Metacyclophan* schlägt sich dabei in farblosen Kristallen vom Smp. 132–133° (21,2 mg) dicht hinter Tetraphenyläthan nieder. Kristallisation aus 8 ml Methanol ergibt 17 mg (1,7%) farblose Nadeln von [2.2.2.2] *Metacyclophan*, Smp. 131–131,5°. Keine Smp.-Depression mit [2.2.2.2] *Metacyclophan*, dargestellt mit Hilfe der WURTZ-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator (Analyse vgl. unten).

[2.2.2.2.2] *Metacyclophan* (IV, $n = 5$). Fraktion 10 aus 25 ml Hexan umkristallisiert: 880 mg Kristallaggregate vom Smp. 95–96°. Nach einer weiteren Kristallisation aus 250 ml Methanol fallen 782 mg (5,1%) derbe, farblose Kristallaggregate von analysenreinem [2.2.2.2.2] *Metacyclophan* an, Smp. 96–96,5°. Mol.-Gew. 520,27. NMR.- und UV.-Spektrum s. theoret. Teil.



[2.2.2.2.2.2] *Metacyclophan* (IV, $n = 6$). Fraktion 12 aus 110 ml Hexan kristallisiert ergibt 574 mg farblose Nadeln vom Smp. 125–129°. Nach einer weiteren Kristallisation aus 250 ml Aceton erhält man 479 mg (3,1%) analysenreines [2.2.2.2.2.2] *Metacyclophan* in Form farbloser Nadeln vom Smp. 128–129°. Mol.-Gew. 624,91. NMR.- und UV.-Spektrum s. theoret. Teil.



[2.2.2.2.2.2.2] *Metacyclophan* (IV, $n = 5$) wurde aus einem analogen Ansatz isoliert: es wurden 26 g α, α' -Dibrom-*m*-xylol, 2 g Tetraphenyläthylen und 11 g Na eingesetzt und der Ansatz wie beschrieben aufgearbeitet: ca. 12 g Rohprodukt. Drei Fünftel davon an 22 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral) adsorbiert und chromatographiert:

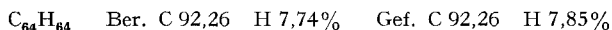
Säule: 190 g Alox (CAMAG, Akt. II, neutral). Säulendurchmesser: 3 cm. Füllhöhe Alox: 25 cm.

Substanz: adsorbiert an Alox (s.o.) auf Säule aufgetragen.

Eluiermittel: 1. Hexan, 2. Hexan/Äthylacetat (200:1). Durchflussgeschwindigkeit 90 ml/Std.

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatograph. Befund
	1. Hexan			
1	3050	3890	weiss, fest	[2.2]-, [2.2.2]- und [2.2.2.2] <i>Metacyclophan</i> , Tetraphenyl-äthylen und -äthan
2	230	–		
	2. Hexan/Äthylacetat (200:1)			
3	690	–		
4	213	471	krist. beim Stehen	[2.2.2.2.2] <i>Metacyclophan</i>
5	118	23	weiss, fest	
6	407	410	weiss, krist.	[2.2.2.2.2.2] <i>Metacyclophan</i>
7	100	26	farbl. Öl	?
8	104	56	weiss, krist.	[2.2.2.2.2.2.2] <i>Metacyclophan</i>
9	110	16	farbl. Öl	?

Fraktion 8 umkristallisiert aus Hexan, dann aus Pentan und zuletzt aus Methanol: 30 mg (0,5%) farblose Nadeln von analysenreinem [2.2.2.2.2.2.2] *Metacyclophan*, Smp. 100–102°. Mol. Gew. 833,22 (Eichsubstanz: Perfluorkerosan). NMR.- und UV.-Spektren s. theoret. Teil.



3) WURTZ-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator. Zu 16 g pulverisiertem Na in wenig abs. Äther wird eine Lösung von 41,3 g α, α' -Dibrom-*m*-xylol (FLUKA purum, umkrist. aus Methanol) in 320 ml Äther gegeben. Nach Zugabe von 1,5 ml Brombenzol und 0,8 g NaJ kocht man unter Rühren unter Rückfluss und gibt jeweils, sobald eine Trübung feststellbar ist (nach ca. 4 Std.), einen weiteren ml Brombenzol zu. Totale Reaktionsdauer: 6 Tage. Danach werden $\frac{3}{4}$ des Äthers ab-

destilliert und unter Eiskühlung und Rühren 200 ml Methanol zugetropft (zur Vernichtung des überschüssigen Na). Dann werden $\frac{3}{4}$ der Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter Eiskühlung mit Wasser versetzt und mit HCl angesäuert. Der gummiartige, gelblich-weiße Festkörper wird abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen, im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet und langsam fraktioniert sublimiert:

Fraktion Nr.	Zeit	Druck (Torr)	Temperatur	mg	dünnschichtchromatograph. Befund
1	5 Tage 4 Std.	14 0,07	80° 55°	2000	[2.2] Metacyclophan
2	3 Tage	0,004	80°	650	[2.2] Metacyclophan (unrein)
3	3 Tage 1 Tag	0,003 0,003	100° 125°	370	[2.2.2]- und [2.2.2.2] Metacyclophan
4	1 Tag 1 Tag	0,003 0,002	125° 150°	200	[2.2.2.2]- und wenig [2.2.2] Metacyclophan; Verunreinigungen

Fraktion 4 wird an Kieselgel chromatographiert:

Säule: 100 g Kieselgel (МЕРСК, 0,05–0,2 mm). Säulendurchmesser 3 cm

Substanz: Fraktion 4 (200 mg) gelöst in 8 ml Hexan

Eluiermittel: Hexan/Methylenchlorid

Fraktion Nr.	Volumen-% Methylenchlorid in Hexan	ml	mg	Aussehen
1	0	200	—	
2	2,5	100	—	
3	5	100	—	
4	7,5	100	—	
5	10	100	—	
6	12,5	100	—	
7	15	100	—	
8	17,5	100	—	
9	20	50	wenig	farbl. Öl
10	20	100	10,9	weiss, fest
11	20	220	107,8	weiss, fest

[2.2.2.2] Metacyclophan (IV, $n = 4$). Fraktion 11 aus 13 ml Methanol umkristallisiert: 21,2 mg farblose Nadeln von analysenreinem [2.2.2.2] Metacyclophan, Smp. 132–133°. Mol.-Gew. 416,58. NMR.- und UV.-Spektren s. theoret. Teil.

$C_{32}H_{32}$ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 91,87 H 7,75%

4) WURTZ-Reaktion mit *p*-Bromanisol als Katalysator. Ansatz wie für den Katalysator Brombenzol beschrieben. Einsatz von 3 ml *p*-Bromanisol. Totale Reaktionsdauer: 8 Tage. Das getrocknete Rohprodukt wurde 17 Std. aus einer Cellulosehülle mit Hexan extrahiert und die ca. 6 g extrahierte Substanz an 12 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral) adsorbiert (Elution, s. S. 1992).

[2.2.2] Metacyclophan (IV, $n = 3$). Fraktion 4 zweimal aus 10 ml Methanol umkristallisiert: 56 mg [2.2.2] Metacyclophan in derben, farblosen Kristallaggregaten, analysenrein, Smp. 117–117,5°. Mol.-Gew. 312,43. NMR.- und UV.-Spektren s. theoret. Teil.

$C_{24}H_{24}$ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 91,90 H 7,83%

[2.2.2.2] Metacyclophan (IV, $n = 4$). Fraktion 7 dreimal aus Äthanol umkristallisiert: 30 mg farblose Nadeln von [2.2.2.2] Metacyclophan, Smp. 131–132°, keine Smp.-Depression mit [2.2.2.2]-Metacyclophan dargestellt mit Hilfe der WURTZ-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator.

Chromatographie

Säule: 180 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral). Säulendurchmesser: 3 cm.
 Substanz: ca. 6 g Extrakt adsorbiert an Alox (s. o.) auf Säule aufgetragen.
 Eluiermittel: Hexan.

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatograph. Befund
1	200	—		
2	400	1140	weiss, krist.	[2.2] Metacyclophan
3	100	45	farbl. Öl	[2.2]- und [2.2.2] Metacyclophan
4	407	216	weiss, krist.	[2.2.2] Metacyclophan
5	1105	201	farbl. Öl	
6	250	1	farbl. Öl	
7	5500	264	weiss, krist.	[2.2.2.2] Metacyclophan, verunreinigt

5) WURTZ-Reaktion ohne Katalysator. Ansatz wie für den Versuch mit Brombenzol als Katalysator beschrieben, jedoch ohne Katalysator. Totale Reaktionsdauer: 9 Tage (nicht restlos umgesetzt). Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das ätherische Filtrat im Rotationsverdampfer abgedampft: 21 g weisses, kristallines Rohprodukt. Enthält Ausgangsmaterial. Dieses wird entfernt, indem man das Rohprodukt zweimal mit 40 ml, dann einmal mit 20 ml Methanol auskocht: 6,8 g Rückstand, mit sehr wenig Ausgangsmaterial verunreinigt. Man adsorbiert an 15 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral).

Chromatographie

Säule: 180 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral). Säulendurchmesser: 3 cm.
 Substanz: adsorbiert an Alox (s. o.) auf Säule aufgetragen.
 Eluiermittel: 1. Cyclohexan, 2. Cyclohexan/Äthylacetat (100:1)

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatograph. Befund
1. Cyclohexan				
1	500	—		
2	1540	151	weiss, krist.	[2.2] Metacyclophan
3	450	21	farbl. Öl	
2. Cyclohexan/Äthylacetat (100:1)				
4	500	18	farbl. Öl	
5	500	995	farbl. Öl	offenkettige Metaxylylene
6	500	335	weiss, fest	

Chromatographie der Fraktion 5

Säule: 26 g Alox (CAMAG, Akt. II, neutral)
 Substanz: Fraktion 5 (995 mg) an 2 g Alox (CAMAG, Akt. I, neutral) adsorbiert auf Säule aufgetragen
 Eluiermittel: Hexan

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatograph. Befund
1	245	199	farbl. Öl	niedrige, offenkettige Metaxylylene (?)
2	165	59	weiss, krist.	Metaxylylen V, n = 3
3	150	26	farbl. Öl	
4	590	75	weiss, krist.	Metaxylylen V, n = 4

Offenkettiges Metaxylylen V, $n = 3$. Fraktion 2 aus 10 ml abs. Alkohol umkristallisiert: 37 mg (0,22%) farblose Blättchen von analysenreinem V, $n = 3$. Smp. 82,5–83°. Mol.-Gew. 522,74. NMR.- und UV -Spektrum s. theoret. Teil.

$C_{40}H_{42}$ Ber. C 91,90 H 8,10% Gef. C 92,2 H 8,2%

Offenkettiges Metaxylylen V, $n = 4$. Fraktion 4 aus 10 ml abs. Alkohol umkristallisiert: 46 mg (0,28%) farblose Blättchen von analysenreinem V, $n = 4$. Smp. 92–93°. Mol.-Gew. 626,88. NMR.- und UV.-Spektren s. theoret. Teil.

$C_{48}H_{50}$ Ber. C 91,96 H 8,04% Gef. C 92,2 H 8,1%

SUMMARY

The synthesis of [2.2.2]metacyclophane (yield 7,5%), [2.2.2.2]metacyclophane (yield 1,7%), [2.2.2.2.2]metacyclophane (yield 5,1%), [2.2.2.2.2.2]metacyclophane (yield 3,1%) and [2.2.2.2.2.2.2]metacyclophane (yield 0,5%) by a WURTZ reaction with α, α' -dibromo-*m*-xylene is described. The structure of the new ring systems was confirmed by UV-, NMR.- and mass spectra analyses. In connection with the resulting melting points and NMR.-spectra probable conformations of these higher ring systems are discussed.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. PELLEGRIN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **18**, 458 (1899).
- [2] W. BAKER, J. F. W. McOMIE & J. M. NORMAN, *J. chem. Soc.* **1951**, 1114.
- [3] E. MUELLER & G. ROESCHISEN, *Chem. Ber.* **90**, 543 (1957).
- [4] W. S. LINDSAY, P. STOKES, L. G. HUMBER & V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 943 (1961).
- [5] N. L. ALLINGER, M. A. DA ROOGE & R. B. HERMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1974 (1961).
- [6] V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1545 (1963).
- [7] T. SATO, S. AKABORI, M. KAINOSHO & K. HATA, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 856 (1966).
- [8] N. L. ALLINGER, B. J. GORDEN, SHIH-EN HU & R. A. FORD, *J. org. Chemistry* **32**, 2272 (1967).
- [9] H. R. BLATTMANN, D. MEUCHE, E. HEILBRONNER, R. J. MOLYNEUX & V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 130 (1965).
- [10] O. NEUNHOEFFER & H. WOGGON, *Liebigs Ann. Chem.* **600**, 34 (1956).
- [11] W. JENNY, R. PAIONI & K. BURRI, in Vorbereitung.
- [12] R. PETER & W. JENNY, *Helv.* **49**, 2123 (1966).
- [13] K. BURRI & W. JENNY, *Helv.* **50** (1967), in Vorbereitung.
- [14] J. DALE, *Angew. Chem.* **78**, 1070 (1966).
- [15] K. BURRI & W. JENNY, *Chimia* **20**, 403 (1966).
- [16] W. JENNY & K. BURRI, *Chimia* **21**, 186 (1967).
- [17] W. JENNY & K. BURRI, *Chimia* **20**, 436 (1966).
- [18] W. JENNY & K. BURRI, *Chimia* **21**, 472 (1967).
- [19] J. DALE, *J. chem. Soc.* **1963**, 93.
- [20] C. J. BROWN, *J. chem. Soc.* **1953**, 3278.
- [21] J. DALE, *J. chem. Soc.* **1963**, 95; *Angew. Chem.* **78**, 1074 (1966).
- [22] H. A. STAAB & F. BINNIG, *Chem. Ber.* **100**, 293 (1967).
- [23] R. C. MOREAU, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 628.