

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Tetra-*m*-xylylen*

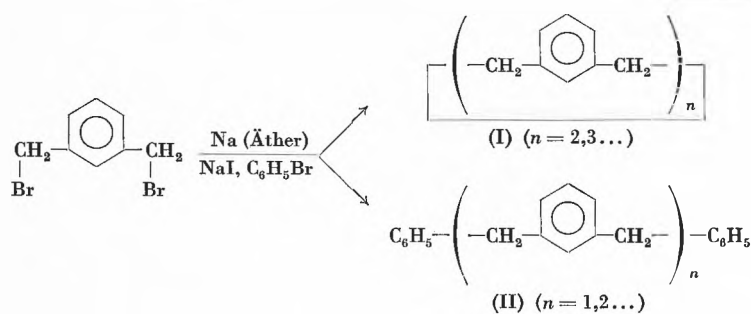
Summary

The product prepared from dibromo-*m*-xylene by the Wurtz reaction was found by mass spectroscopy to contain higher ring systems in addition to [2,2]-metacyclophan. The first compound of this series to be isolated was tetra-*m*-xylylene ([2,2,2,2]-metacyclophane), the structure of which was elucidated by mass and NMR spectroscopy.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf α,α' -Dibrom-*m*-xylol in ätherischer Lösung [2,2]-Metacyclophan (I, $n = 2$). Es war zu erwarten, daß sich bei dieser erstmals von PELLEGRIN¹ beschriebenen Reaktion neben Metacyclophan auch offenkettige, phenylierte Verbindungen (II), insbesondere aber höhere zyklische Oligomere (I, $n = 3,4\dots$), bilden würden.

Tabelle I

m/e	Wahrscheinliche Struktur	
	I	II
208	[2,2]-Metacyclophan	
258		$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$
312	Tri- <i>m</i> -xylylen	
362		$C_6H_5-(CH_2-C_6H_4-CH_2)_2-C_6H_5$
416	Tetra- <i>m</i> -xylylen	
466		$C_6H_5-(CH_2-C_6H_4-CH_2)_3-C_6H_5$
520	Penta- <i>m</i> -xylylen	
570		$C_6H_5-(CH_2-C_6H_4-CH_2)_4-C_6H_5$
612	Dehydriertes 624	
624	Hexa- <i>m</i> -xylylen	
674		$C_6H_5-(CH_2-C_6H_4-CH_2)_5-C_6H_5$
728	Hepta- <i>m</i> -xylylen	



Im Zusammenhang mit der Synthese von Coronaphenen² haben wir uns um Nachweis und Isolierung der höheren Zyklen (I, $n > 2$) bemüht. Ein Massenspektrum des bei dieser Reaktion entstehenden Rohproduktes bestätigt uns, daß tatsächlich alle erwarteten Produkte anfallen (vgl. Tab. 1).

Besondere Beachtung verdient das Ion m/e 612. Da die Bildung eines Fragment-Ions m/e 612 aus dem Molekül-Ion m/e 624 unwahrscheinlich ist, nehmen wir bis auf weiteres an, daß 612 bereits vor der Ionisation als Produkt eines thermischen Prozesses entsteht. Ausgehend von Hexa-*m*-xylylen läßt sich als Produkt einer sechsfachen Cyclodehydrierungsreaktion eine Verbindung mit dem Grundgerüst des Hexa-*m*-phenylens³ formulieren, dessen außerordentliche thermische Stabilität bekannt ist. Bei der Molekel mit dem Molekulargewicht 612 dürfte es sich demnach um ein Dodekahydro-[12]-coronaphen handeln.

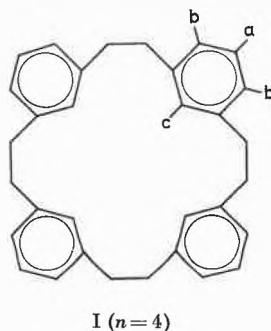
Diese Beobachtung veranlaßte uns zur Isolierung der einzelnen zyklischen Oligomeren in reiner Form. Es ist uns gelungen, aus der Reaktionsmischung als erste Verbindung dieser Art Tetra-*m*-xylylen (I, $n = 4$) in 1 bis 2% Ausbeute zu gewinnen.

* Eingegangen am 8. Oktober 1966.

¹ *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 18 (1899) 458. Vgl. auch W. BAKER, J. F. W. McOMIE und J. M. NOBMAN, *J. Chem. Soc.* 1951, 1114, und C. J. BROWN, *ibid.* 1953, 3278.

² R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2123.

³ H. A. STAAB und F. BINNIG, *Tetrahedron Letters* 1964, 319.



Das über eine Wurtz-Reaktion entstandene Rohprodukt konnte durch Vakuumsublimation praktisch vollständig von dem gebildeten [2,2]-Metacyclophan befreit werden. Den Rückstand unterwarfen wir der fraktionierten Destillation, wobei die Fraktionen mit Sdp. 130°/0,005 Torr gesammelt und an Kieselgel chromatographiert wurden. Elution mit Hexan-Methylenchlorid (4 : 1) ergab ein farbloses Öl, welches aus Methanol farblose, säulenförmige Kristalle vom Smp. 133° lieferte. Mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden [2,2]-Metacyclophan erhielten wir einen Misch-Smp. von 98 bis 107°. Analyse (ber. für $C_{32}H_{32}$ C 92,26, H 7,74%; gef. C 91,87, H 7,75%) und Massenspektrum (Molekül-Ion m/e 416; Fragment-Ionen bei m/e 325, 311, 297, 221, 207, 193, 119, 117 und 105) deuten auf das Vorliegen von Tetra-*m*-xylylen hin.

Eine zusätzliche Stütze für die angenommene Struktur eines 20gliedrigen Ringes lieferte das NMR-Spektrum. Die aromatisch gebundenen Protonen a, b und c erscheinen als AB_2X -Spektrum ($J_{AX} \sim 0$). Aus Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen in $CDCl_3$ -Lösung ersichtlich. Die 16 aliphatischen Protonen bilden bei $\delta = 2,73$ p. p. m. interessanterweise ein Singulett. Modellbetrachtungen zeigen, daß die Molekel kaum eben gebaut sein wird. Die C-C-Einfachbindungen zeigen eine ausgeprägte Drehbarkeit. Eine zentrosymmetrische Konstellation bildet sich bei propellerförmiger Anordnung der Benzolkerne. Die Integration des Singuletts verhält sich zu derjenigen der Signale bei tiefem Feld wie 1 : 1.

Tabelle 2. Zuordnung der Protonenresonanzsignale von Tetra-*m*-xylylen und [2,2]-Metacyclophan; Spektren, aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz

Tetra- <i>m</i> -xylylen		[2,2]-Metacyclophan	
δ (in p. p. m.)		δ (in p. p. m.)	
H _a	7,03	} AB_2X -Spektrum	7,26
H _b	6,78		7,03
H _c	6,51		4,25
H _{aliph.}	2,73	breites Singulett	3,05/2,05 AA'BB'-Spektrum (Schwerpunkte des Multipletts)

Aufschlußreich ist ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum des [2,2]-Metacyclophans⁴. Die a-, b- und c-Protonen geben wieder Anlaß zur Ausbildung eines AB_2X -Spektrums ($J_{AX} \sim 0$). Die mit dem starren Aufbau der Molekel zusammenhängende, relative Lage der c-Protonen in bezug auf den benachbarten Benzolkern führt zu einer starken Verschiebung der Signale nach höherem Feld ($\delta = 4,25$ p. p. m.). Eine weitere Folge dieser charakteristischen sterischen Anordnung ist die Bildung eines AA'BB'-Spektrums für die vier aliphatischen Protonen.

Es ist uns gelungen, Präparate herzustellen, welche auch Tri-, Penta-, Hexa- und Hepta-*m*-xylylen in stark angereicherter Form enthalten. Die Reindarstellung dieser Verbindungen steht kurz vor dem Abschluß.

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren möchten wir den Herren Dr. H. HÜRZELER (Massenspektroskopie) und Dr. F. STUBER (NMR) in der physikalischen Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, bestens danken.

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

K. BURRI und W. JENNY

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

⁴ Vgl. auch H. S. GUTOWSKY und C. JUAN, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 120; *Disc. Faraday Soc.* 34 (1962) 52.