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 Ausland angenommen

Penta- und Hexa-*m*-xylylen*

Summary

The chromatographic separation of the product resulting from the reaction of sodium and tetraphenylethylene on *m*-xylylene dibromide led to the isolation of [2.2.2.2.2]-metacyclophane (yield 5%) and [2.2.2.2.2.2] metacyclophane (yield 3.5%). The structure of the new ring systems was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

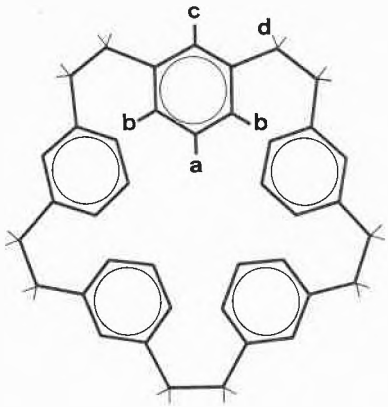
Wir haben in einer früheren Arbeit[1] massenspektrometrisch nachgewiesen, daß das Rohprodukt einer Wurtz-Reaktion aus α,α'-Dibrom-*m*-xylol alle Metacyclophane mit 2 bis 7 Xylyleneinheiten enthält. Nach der Isolierung von Tri-[2] und Tetra-*m*-xylylen[1] ist nun auch die Abtrennung von reinem Penta- und Hexa-*m*-xylylen ([2,2,2,2,2]- und [2,2,2,2,2,2] Metacyclophan) gelungen. Damit liegt erstmals eine lückenlose Reihe homologer Metacyclophane mit 2 bis 6 Untereinheiten vor.

Zur Herstellung der zwei neuen Ringsysteme wurde gemäß der Variante von MÜLLER und RÖSCHEISEN[3] α,α'-Dibrom-*m*-xylol, gelöst in Tetrahydrofuran, bei −80°C unter Stickstoff mit Tetraphenyl-äthylen-dinatrium umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Alox Camag, Akt. II, neutral). Eluieren mit *n*-Hexan liefert [2,2] Metacyclophan (25%), Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan und [2,2,2,2] Metacyclophan[1] (> 5%). Anschließend können mit *n*-Hexan/Äthylacetat (200 : 1) [2,2,2,2,2] Metacyclophan (5%, Smp. 95–96°) und [2,2,2,2,2,2] Metacyclophan (3,5%, Smp. 128–129°C) abgetrennt werden. Die angenommenen Strukturen werden durch Elementaranalyse (für $C_{40}H_{40}$ ber. 92,26, H 7,74%; gef. C 92,0, H 7,8% und für $C_{48}H_{48}$ ber. C 92,26, H 7,74%; gef. C 91,9, H 7,8%), NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) und die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekülionen bei m/e 520 bzw. m/e 624) bestätigt.

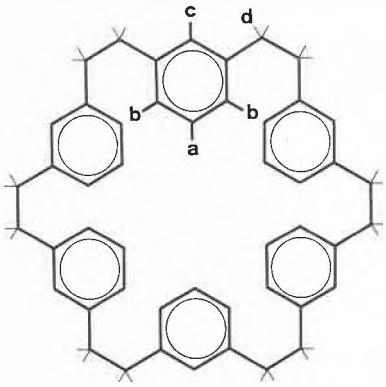
Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der von uns isolierten Metacyclophane zeigt die erwarteten Gesetzmäßigkeiten. Die Schmelzpunkte der Verbindungen mit ungerader Zahl Xylyleneinheiten liegen tiefer als diejenigen der geradzahligen Reihe.

Die Veränderungen des räumlichen Aufbaus bei Vergrößerung des Ringsystems kommen in auffallender Weise im NMR-Spektrum zum Ausdruck (vgl. Tabelle 1). Wie schon früher bemerkt[2], ist die aliphatische C—C-Bindung des Tri-*m*-xylylens drehbar, so daß die aliphatischen *d*-Protonen (auch diejenigen aller höheren Ringe) als Singlett erscheinen, während sie beim starr gebauten [2,2] Metacyclophan als AA'BB'-Spektrum auftreten.

* Eingegangen am 23. März 1967.
[1] K. BURRI und W. JENNY, *Chimia 20* (1966) 403–4.
[2] W. JENNY und K. BURRI, *Chimia 20* (1966) 436–7.
[3] E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber. 90* (1957) 543.



[2,2,2,2,2] Metacyclophan



[2,2,2,2,2,2] Metacyclophan

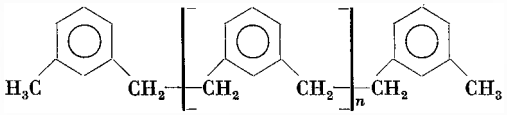
Tabelle 1. Protonenresonanzsignale von Metacyclophanen und linearen Metaxylylenen; Spektren aufgenommen in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p.p.m.)

	H_a	H_b	H_c	H_d	CH_3
[2,2]	7,26	7,03	4,25	3,05/2,05*	
[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**	
Lineares Pentameres (I_A)	(7,13)***	(6,99)***		2,84**	2,30
Lineares Hexameres (I_B)	(7,13)***	(6,99)***		2,84**	2,30

* AA'BB'-Spektrum
** Singlett
*** Schwerpunkte der Multiplette
Die H_a, H_b und H_c bilden bei allen fünf zyklischen Verbindungen ein AB_2X- bzw. AB_2C-Spektrum.

Der besondere Bau des [2,2] Metacyclophans dürfte dafür verantwortlich sein, daß die Signale der *c*-Protonen (8- und 16-Stellung) stark nach höherem Feld verschoben sind. Diese wahrscheinlich durch die magnetische Anisotropie des benachbarten Benzolrings bedingte ungewöhnliche Lage dieser Signale zeigt sich – allerdings in wesentlich geringerem Maße – auch bei den größeren Ringsystemen; der Effekt tritt jedoch mit zunehmender Ringgröße zurück und ist beim Hexa-*m*-xylylen kaum mehr nachzuweisen.

Die aromatischen Protonen aller vorliegenden Ringsysteme geben Anlaß zur Ausbildung eines AB_2X- bzw. AB_2C-Spektrums. Die für die Ringverbindungen typischen AB_2C-Spektren sind weder bei *m*-Xylol noch bei den unten beschriebenen linearen Metaxylylenen I_A und I_B zu beobachten.



$I_A : n = 3$; $I_B : n = 4$

Zur Isolierung der linearen Metaxylylene I_A und I_B führten wir die Wurtz-Reaktion nach der Variante von BAKER, MCOMIE und NORMAN[4] aus, setzten aber kein Brombenzol zu. Dadurch wird die Geschwindigkeit der Reaktion so weit herabgesetzt, daß die Konkurrenzreaktion, nämlich die reduktive Eliminierung von Brom, bereits deutlich in Erscheinung tritt. Es bilden sich dann neben [2,2] Metacyclophan hauptsächlich offenkettige Verbindungen (I).

Um diese rein darzustellen, chromatographiert man das Rohprodukt zunächst an Alox (Akt. I), eluiert [2,2] Metacyclophan mit Cyclohexan, darauf mit Cyclohexan/Äthylacetat (100 : 1) ein Gemisch, das zum großen Teil aus den Verbindungen I_A und I_B besteht. Hieraus gewinnt man I_A (0,35%, Smp. 82,5–83°) und I_B (0,45%, Smp. 92–93°) durch Chromatographie an Alox (Akt. II) mit *n*-Hexan als Eluiermittel.

Elementaranalyse (für $C_{40}H_{42}$ ber. C 91,9 H 8,1%; gef. C 92,2 H 8,2% und für $C_{48}H_{50}$ ber. C 91,96 H 8,04%; gef. C 92,2 H 8,1%), NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekülionen bei m/e 522 bzw. m/e 626) lassen die angenommenen Strukturen I_A und I_B als gesichert erscheinen.

In den Massenspektren aller zyklischen und auch der beiden linearen Metaxylylene beobachten wir neben den intensiven Molekül-Ionen Fragment-Ionen der Massenzahl $M - (91 + n \cdot 104)$, $M - (105 + n \cdot 104)$ und $M - (119 + n \cdot 104)$, $n = 0, 1, 2 \ldots$ Diese Fragmentierung war für die linearen Metaxylylene zu erwarten. Für die Zyklen ist sie nur unter der Annahme zu erklären, daß während oder unmittelbar nach der Spaltung der aliphatischen C–C-Bindung eine Wasserstoffumlagerung stattfindet; d.h. ein benzylartiges Radikal wird durch intramolekulare Aufnahme eines H-Atoms abgesättigt. Dadurch werden analoge Verhältnisse wie bei den linearen Metaxylylenen geschaffen.

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

W. JENNY und K. BURRI
Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel
Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

[4] *J. Chem. Soc. 1951*, 1114.

Effet de la température sur l'efficacité de la séparation chromatographique de certaines paires de terres rares*

Summary

The ratios of the stability constants of the EDTA and HEDTA complexes of the rare earths have been established for several pairs of these elements. At 25°, the pair Eu-Gd cannot be satisfactorily separated on ion exchangers by means of EDTA as eluant; the separation is easy at 75°.

At room temperature, the stability of the HEDTA complex of yttrium is almost the same as that of neodymium but differs markedly from that of samarium; at 70°, the situation is just inverted. Eluation at 50° may provide the best conditions for obtaining pure yttrium using HEDTA as an eluant.

Pour la séparation des terres cériques par chromatographie sur échangeurs d'ions, on utilise comme éluant des sels d'ammonium de l'acide éthylènediamine-tétraacétique (= EDTA)[1] ou de l'acide hydroxyéthyl-éthylènediamine-triacétique (= HEDTA)[2]. Dans le premier cas, on doit utiliser une barrière d'ions métallique (Cu^{++} [3], Cu^{++}/H^{+} [4] ou Zn^{++} [5]), dans le second, on peut employer une barrière d'ions hydrogène, l'acide HEDTA étant assez soluble dans l'eau.

Avec EDTA on obtient, à température ordinaire, une bonne séparation de tous les éléments des terres rares, à l'exception de la paire Eu-Gd. Le complexant HEDTA permet seulement de séparer les terres cériques, jusqu'au néodyme y compris, ainsi que les éléments Er à Lu. Les terres moyennes (Sm à Ho) ne sont pas séparées. L'yttrium se mélange au néodyme lorsqu'on effectue l'élution à température ordinaire.

Pour établir l'influence de la température, nous avons déterminé les facteurs de séparation, pour plusieurs paires de terres rares, par la méthode de l'analyse frontale directe[6]; ce facteur de séparation est pratiquement identique au rapport des constantes de stabilité des deux complexes, qu'on exprime plus commodément par le $\Delta \log K$. Les tableaux 1 et 2 donnent les résultats.

En ce qui concerne les complexes EDTA, les $\Delta \log K$ sont pratiquement identiques à chaud et à froid pour les paires Nd-Pr, Sm-Nd, Eu-Sm et Dy-Gd; il est considérablement plus grand à 75° qu'à 25° pour la paire Gd-Eu. On peut en conclure que l'élévation de la température provoque une augmentation relativement plus grande des constantes de stabilité des terres yttriques par rapport à celle des terres cériques, donc une accentuation de la discontinuité entre terres cériques et terres yttriques («Gadoliniumecke»[8]). A chaud, la séparation entre les éléments Sm-Eu-Gd devient pratiquement aussi bonne que celle entre Pr et Nd à froid; ce fait est très intéressant tant pour l'analyse de mélange de terres rares[9] que pour la séparation préparative[10].

Tableau 1. Rapport des constantes de stabilité de complexes (EDTA)-terres rares

Paire	$\Delta \log K$ à 75°	$\Delta \log K$ à 25° a)	b)
Nd-Pr	0,24 ± 0,09	0,24 ± 0,09	0,21 ± 0,05
Sm-Nd	0,54 ± 0,03	0,53 ± 0,03	0,53 ± 0,06
Eu-Sm	0,21 ± 0,09	0,21 ± 0,09	0,21 ± 0,10
Gd-Eu	0,15	0,04	0,02 ± 0,03
Dy-Gd	0,98 ± 0,10	0,97 ± 0,10	0,93 ± 0,07

Valeurs à 25°: a) nos déterminations;
b) selon SCHWARZENBACH, GUT et ANDEREGG[7]

Tableau 2. Rapport des constantes de stabilité des complexes (HEDTA)-terres rares

Paire	$\Delta \log K$ à 70°	$\Delta \log K$ à 25°
Sm-Nd	0,40 ± 0,06	0,39 ± 0,06
Y-Nd	0,36 ± 0,06	0
Sm-Y	0,04	0,39

Le tableau 2 montre que lors de l'élution avec HEDTA, le mélange néodyme + yttrium se sépare facilement du samarium à la température ordinaire; à 70°, l'yttrium est facilement éliminé du néodyme, mais il ne se laisse pratiquement plus séparer du samarium. En interpolant, on peut admettre qu'à 50° environ, l'yttrium doit se séparer assez facilement tant du néodyme que du samarium.

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le Fonds National Suisse de la recherche scientifique que nous remercions très sincèrement pour son aide précieuse.

G. BRUNISHOLZ et R. ROULET

Institut de Chimie Minérale et Analytique
de l'Université, Lausanne

* Reçu le 13 avril 1967.

1 F.H. SPEDDING, J.E. POWELL et E.J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 612.
2 F.H. SPEDDING, J.E. POWELL et E.J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 34.
3 F.H. SPEDDING, J.E. POWELL et E.J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2557.
4 J.K. MARSH, *J. Chem. Soc. 1957*, 978.
5 P. KRUMHOLZ *et al.*, *Proceedings on the 2nd U.N. International Conference of Atomic Energy*, Band 28, S. 184.
6 M. RANDIN et G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2107.
7 G. SCHWARZENBACH, R. GUT et G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 937.
8 G. SCHWARZENBACH und R. GUT, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1589.
9 G. BRUNISHOLZ et J.P. QUINCHE, *Chimia 14* (1960) 343; G. BRUNISHOLZ et R. MORET, *Chimia 15* (1961) 313.
10 R. ROULET, thèse de doctorat, Lausanne 1966.