

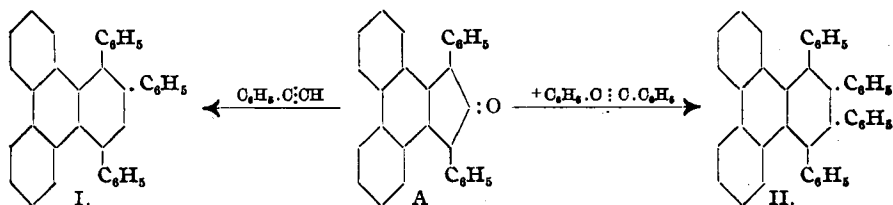
156. Walther Dilthey, Senta Henkels und August Schaefer: Hocharylierte aromatische Verbindungen (VI. Mittel. ¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. März 1938.)

Durch Diensynthesen, denen die tieffarbigten, aromatischen Cyclopentadienone leicht zugänglich sind, können zahlreiche, bisher unbekannte hocharylierte Benzolderivate aufgebaut werden. So sind jetzt fast alle möglichen Phenylbenzole bis zum Hexaphenylbenzol bekannt. Naheliegende Versuche, zwischen den Phenylkernen durch Dehydrierung neue Bindungen und damit neue Ringsysteme zu schaffen, hatten bisher keinen eindeutigen Erfolg, schrittweise Versuche führten jedoch zu Ergebnissen.

Im Biphenylen-diphenyl-cyclopentadienon (Phencyclon) A liegt nämlich ein Keton vor, in dem zwei Phenylkerne des Tetraphenylcyclopentadienons bereits in der gewünschten Weise verknüpft sind. Dieses grüne Keton



ist sehr reaktionsfähig, leider auch sehr sauerstoffempfindlich, so daß manche Umsetzungen, die mit Tetracyclon zu Erfolgen führen, hier versagen. In indifferenten Gasen arbeitend, gelang es aber, als Umsetzungsprodukte mit Phenylacetylen (geht besonders leicht) und Tolan Dehydropenta-(I) und Dehydrohexa-phenylbenzol (II) zu erhalten. Bemerkenswert ist, daß es nicht gelingen wollte, die als Vorstufe zu erwartenden Endocarbonylverbindungen zu fassen.

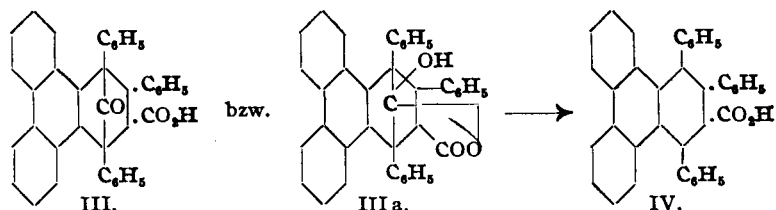
Beim Vergleich der Schmelzpunkte dieser hochphenylierten Benzolderivate mit den entsprechenden aus Tetracyclon erhaltenen fällt die große Schmelzpunktdifferenz der beiden höchstphenylierten auf. Sie wird vielleicht erklärlich, wenn man beachtet, daß das Hexaphenylbenzol vollkommen gleichmäßig aufgebaut ist, was beim Tetraphenylbiphenylenbenzol nicht in diesem Maß der Fall ist.

Tetraphenylbenzol	191°	Diphenyl-biphenylenbenzol	—
Pentaphenylbenzol	246—247°	Triphenyl-biphenylenbenzol	250°
Hexaphenylbenzol	426—427°	Tetraphenyl-biphenylenbenzol ..	293°

Im Gegensatz zu den erwähnten Reaktionsprodukten des grünen Ketons mit Acetylenen führt die Umsetzung mit Phenylpropionsäure zunächst zu einer Endocarbonylverbindung, die wesentlich leichter darstellbar ist als das CO-freie Produkt IV, welches nur unter Innehaltung einer ganz bestimmten Temperatur aus A rein zu erhalten ist. Die Tatsache, daß bei den Umsetzungen des Ketons mit Acetylenen ein Erhitzen auf verhältnismäßig hohe Temperaturen meist unumgänglich ist, macht sich hier insofern unangenehm

¹⁾ V. Mittel.: B. 68, 1159 [1935].

bemerkbar, als bei zu langem oder zu starkem Erhitzen die Phenylpropioisäure unter Decarboxylierung in Phenylacetylen übergeht, wodurch Triphenylbiphenylbenzol I gebildet wird.



Leicht und quantitativ kann das Endocarbonylprodukt (III) durch Erhitzen in die entsprechende CO-freie Verbindung IV übergeführt werden.

Diese leichte Verwandlung gibt Veranlassung, die Formel III für das Addukt vorzuschlagen, nach welcher eine Endocarbonyl-monocarbonsäure vorliegt. Als Säure müßte das Addukt aber in Alkalien löslich, wenn auch, des hohen Molekulargewichts wegen, schwer löslich sein. Diese Löslichkeit in Alkalien ist aber nicht vorhanden, während die Säure IV sogar in Ammoniak leicht löslich ist. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß III durch eine Addition unter Beteiligung der Carbonyl- und Veränderung der Carboxylgruppe entstanden ist, vielleicht entsprechend der Formel IIIa, doch wird dies erst zu entscheiden sein, wenn die Addukte des Phencyclons mit anderen Säuren und mit Phenolen sowie die sterischen Verhältnisse untersucht sind.

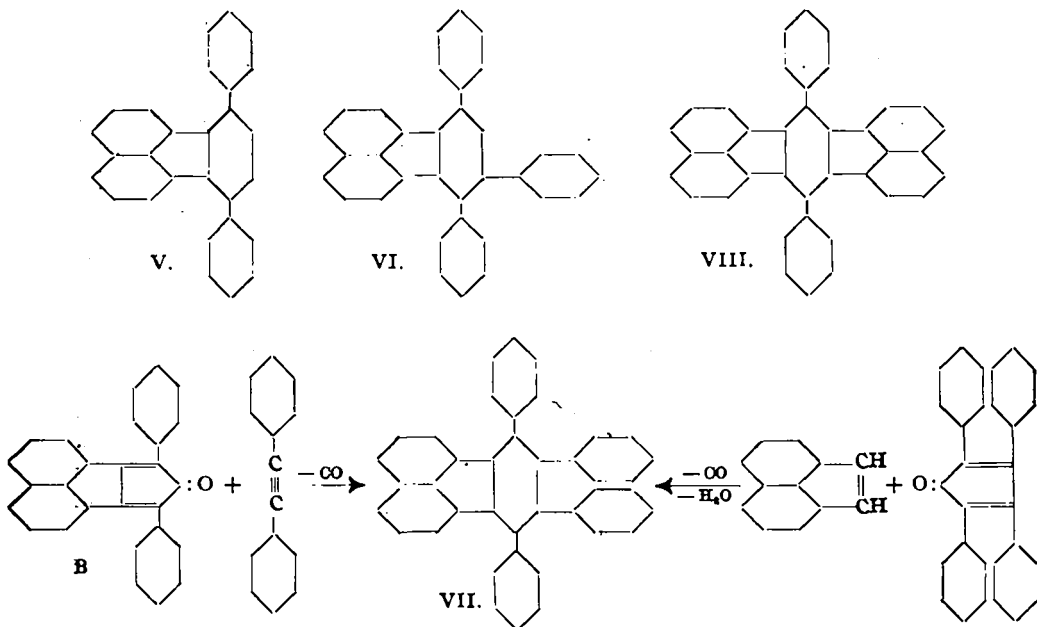
Ein anderes Ringsystem hoch arylierter Benzolderivate bietet sich bei Anwendung von Diensynthesen auf Acecyclon B. Da jedoch das schwarzblaue Acecyclon beim Schmelzen mit sich selbst reagiert und in einen noch zu untersuchenden roten Körper vom Schmp. 274° übergeht, sollten Additionsverbindungen, die eine Reaktionstemperatur von über 281° erfordern, nicht darstellbar sein. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn eine innige Berührung der Reaktionsteilnehmer unmöglich ist. So mußte, damit das Acecyclon mit gasförmigem Acetylen eine Additionsverbindung eingehen konnte, der Schmelzpunkt des Acecyclons durch Zusatz von Phenanthren herabgesetzt werden. Außerdem verhindert die durch das Phenanthren bewirkte Verdünnung die Bildung des roten Körpers. Die Addition von Phenylacetylen, Tolan und Acenaphthylen an Acecyclon dagegen gelingt auch in der gewünschten Weise bei Temperaturen oberhalb 281°; sie können sogar bis 350° gesteigert werden, ohne daß der rote Körper in erheblichem Maße entsteht, wenn nur die Reaktionsteilnehmer in genügender Weise miteinander vermischt sind. So konnten leicht 2.5-Diphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-benzol (V) aus Acecyclon und Acetylen, 1.2.5-Triphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-benzol (VI) aus Acecyclon und Phenylacetylen und 1.2.5.6-Tetraphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-benzol (VII) aus Acecyclon und Tolan dargestellt werden.

Als Konstitutionsbeweis für V diente die Bereitung durch Natronkalkdestillation des 2.5-Diphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-phtalsäureanhydrids²⁾.

²⁾ Heteropolare, XXIX, Journ. prakt. Chem. (N. F.) 149, 85 [1937]; vergl. auch die Dissertat. von J. ter Horst, Bonn 1934.

Von besonderem Interesse war, daß auch Acenaphthylen sich an Acecyclo zu addieren vermag, wobei ein Körper der Formel VIII vom Schmp. 403° erhalten wurde.

Dementsprechend müßte sich der Körper VII nicht allein aus Acecyclo und Tolan, sondern auch aus Tetracyclo und Acenaphthylen erhalten lassen, was in der Tat der Fall ist und beweist, daß die beiden Wasserstoffatome des Acenaphthylens bei dieser Reaktion abgespalten werden:



Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, danken wir für Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche.

1.2.4-Triphenyl-5.6-biphenylen-benzol (I).

3 g Phencyclo werden mit 2 g Phenylacetylen in einem Kölbchen mit Steigrohr im Ölbad erhitzt. Bei 100° beginnt die Reaktion, kenntlich an einer starken CO-Entwicklung, die auch nach dem Herausnehmen aus dem Ölbad ohne weitere Wärmezufuhr bis zur Beendigung der Umsetzung anhält. Zur Reinigung wird 1-mal aus Chlorbenzol und darauf 2-mal aus Acetanhydrid umkristallisiert. Man erhält farblose lange Nadeln, die bei 250° ohne Zersetzung schmelzen. Ausbeute 2.7 g.

Der Körper ist in konz. H_2SO_4 unlöslich; erst beim Erhitzen tritt rotbraune Färbung ein.

0.1079 g Sbst.: 0.3743 g CO_2 , 0.0511 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}$. Ber. C 94.7, H 5.3. Gef. C 94.6, H 5.3.

Bei Versuchen, die Endocarbonylverbindung zu fassen, wurde ermittelt, daß die Bildung des CO-freien Kohlenwasserstoffs (Schmp. 250°) schon nach 1-stdg. Sieden in Benzol beendet ist bei einer Ausbeute von 94%. Ja, es genügt bereits, eine Suspension des Phencyclons in Phenylacetylen bei Zimmertemperatur aufzubewahren, um innerhalb drei Tagen das Biphenyltriphenylbenzol zu erhalten. Entfärbung der grünen Lösung zeigt das Ende der Reaktion an, die unter Bläschenentwicklung verläuft. Die CO-Entbindung erfolgt also äußerst leicht.

1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-[*o,o'*-biphenylen]-benzol (II).

Man erhitzt Phencyclon mit Tolan im Verhältnis 1:1 auf 180° und hält diese Temperatur, bis die Gasentwicklung (CO) beendet ist (bei 230° ist dies nach 5 Min. der Fall). Die anfänglich grüne Schmelze färbt sich dabei allmählich braunrot. Der erhaltene Sirup wird in wenig heißem Benzol aufgenommen. Das Filtrat versetzt man mit Methylalkohol, wodurch ein fast farbloses Produkt abgeschieden wird, das zwischen 285 und 290° schmilzt. Nach 2-maligem Umfällen aus Benzol-Methanol liegt der Schmp. konstant bei 292—293°. Die Nadeln zeigen mit konz. H₂SO₄ keine Halochromie.

4.928 mg Sbst.: 17.035 mg CO₂, 2.450 mg H₂O. — 0.021 g Sbst. in 0.2458 g Campher: Δ = 6.4°.

C₄₂H₂₈. Ber. C 94.7, H 5.3, Mol.-Gew. 532.
Gef. „ 94.3, „ 5.5, „ 537.

Ein Versuch, diesen Kohlenwasserstoff aus Tetracyclon mit Phenanthren zu erhalten, scheiterte. Ebensowenig gelang es, die Endocarbonylverbindung zu fassen.

Addition von Phenylpropionsäure an Phencyclon (III oder IIIa).

Im Gegensatz zu Phenylacetylen und Tolan addiert sich die Phenylpropionsäure ohne CO-Entbindung sehr leicht an das Phencyclon. Die entstehende Endocarbonylverbindung bildet sich in 100-proz. Ausbeute und erweist sich als recht stabil.

5 g Phencyclon werden mit 5 g Phenylpropionsäure in 30 ccm Benzol unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 5 Stdn. ist eine deutliche Farbaufhellung zu erkennen; nach weiteren 3 Stdn. wird der Versuch beendet und das Reaktionsprodukt aus Benzol und dann aus Aceton umkrystallisiert.

Das reine, farblose Produkt schmilzt unter starker Gasentwicklung zwischen 206° und 212°, je nach Art des Erhitzens.

Mit H₂SO₄ tritt sofort eine tiefgrüne Färbung ein, analog der des Phencyclons. Gießt man die Lösung in Wasser, so scheiden sich farblose Flocken ab, die — ungereinigt — zwischen 225 und 230° schmelzen. Es dürfte sich dabei um ein schon früher beschriebenes Hydrat des Phencyclons handeln.

5.090 mg Sbst.: 16.050 mg CO₂, 2.100 mg H₂O.

C₃₈H₂₄O₃. Ber. C 86.3, H 4.5. Gef. C 86.0, H 4.62.

Das Addukt löst sich nicht in Alkalien, auch nicht auf Zusatz von Alkohol, es läßt sich jedoch unter CO-Abspaltung in die bei 314° schmelzende Triphenylbiphenylenbenzoesäure überführen, und zwar entweder durch längeres

Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie *o*-Dichlorbenzol, oder durch vorsichtiges Schmelzen. Hierbei tritt starke CO-Entwicklung ein. Das Gas wurde über 50-proz. Kalilauge aufgefangen. 0.2903 g Sbst. gaben 12.1 (ber. 12.4 ccm) CO. Die zurückbleibende Masse zeigt nach 2-maligem Umlösen aus Benzol den Schmp. 314° der unten beschriebenen Säure.

2.3.6-Triphenyl-4.5-[*o,o'*-biphenylen]-benzoesäure (IV).

Man erhitzt Phencyclon mit der gleichen Menge Phenylpropioisäure unter Einleiten von CO₂ im Ölbad auf 150—170° bis zur Beendigung der CO-Entwicklung. Bleibt man unterhalb 150°, so erhält man ein Gemisch der gesuchten Säure mit ihrem Endocarbonylprodukt.

Nach Beendigung der ziemlich heftigen Gasentwicklung läßt man die Schmelze möglichst rasch erkalten und krystallisiert zweimal aus Benzol um. Farblose Nadeln. Schmp. 314—315°.

Sie zeigen mit konz. Schwefelsäure eine zunächst schwach violettrote Färbung, die mit der Zeit intensiver wird und schließlich tiefrot erscheint. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein farbloses Produkt ab.

Die Säure löst sich in Alkali nach Zusatz von wenig Alkohol ziemlich leicht und läßt sich mit Säuren wieder ausfällen.

5.134 mg Sbst.: 16.695 mg CO₂, 2.390 mg H₂O.

C₃₇H₃₄O₂. Ber. C 88.8, H 4.8. Gef. C 88.7, H 5.21.

2.5-Diphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-benzol (V).

a) Durch Kondensation von Acecyclon mit Acetylen: Als Lösungsmittel für das Acecyclon wurde geschmolzenes Phenanthren verwendet. Nachdem die Luft im Reaktionsgefäß durch Acetylen verdrängt und das Keton-Phenanthrengemisch im Salzbad zum Schmelzen gebracht war, wurde bei einer Temperatur von 250—280° (Thermometer im Salzbad) ein mäßiger Strom von Acetylen ungefähr 1 Stde. durch die Schmelze geleitet. Das Acetylenkondensationsprodukt wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht und aus Ligroin (120—145°) umkrystallisiert. Braungelbe, gut krystallisierende Substanz vom Schmp. 162—163°. Eine Reaktion des Acecyclons mit Phenanthren konnte unter gleichen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden.

b) Durch Natronkalkdestillation des 2.5-Diphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-phthalsäureanhydrids^{*)}: 3 g des gelben Phthalsäureanhydrid-Derivats wurden mit 10 g Natronkalk vermengt und in einem einseitig zugeschmolzenen, schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt. Nachdem zuerst Wasser abdestilliert war, bildete sich beim Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut ein gelbbraunes Öl, das sich im kälteren Teil des Glasrohres absetzte und erstarrte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Methylalkohol gereinigt und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin in gelben Quadern erhalten, die bei 160° schmolzen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Pyridin mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Äther. Mischschmelzpunkt der beiden nach a) und b) dargestellten Körper ergab keine Depression.

^{*)} Heteropolare, XXIX., Journ. prakt. Chem. (N. F.) 149, 91 [1937].

Substanz a) 4.841 mg Sbst.: 16.800 mg CO₂, 2.270 mg H₂O⁴⁾.
 Substanz b) 4.775 mg Sbst.: 16.580 mg CO₂, 2.160 mg H₂O⁴⁾. — 0.0081 g Sbst.
 in 0.1572 g Campher (Rast): Δ = 14.3°.

C₃₈H₁₈. Ber. C 94.9, H 5.1, Mol.-Gew. 354.
 Gef. a) „ 94.7, „ 5.25, „ 337.
 b) „ 94.75, „ 5.06.

2.5.6-Triphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-benzol (VI).

1 g Acecyclon wurde mit 0.5 g Phenylacetylen zusammengeschmolzen und kurze Zeit auf 250—300° erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde aus Benzin in gelben Krystallen vom Schmp. 195—196° erhalten. Der Körper ist löslich in Benzol, Äther und Pyridin mit schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz, schwer löslich in Eisessig und Ligroin, unlöslich in Alkohol.

4.950 mg Sbst.: 17.195 mg CO₂, 2.370 mg H₂O⁴⁾. — 0.0202 g Sbst. in 0.2117 g Campher (Rast): Δ = 8.8°.

C₃₄H₂₂. Ber. C 94.88, H 5.1, Mol.-Gew. 430.
 Gef. „ 94.75, „ 5.36, „ 436.

1.2.5.6-Tetraphenyl-3.4-[naphthylen-(1.8)]-benzol (VII).

a) Durch Kondensation von Acecyclon mit Tolan: 1 g Acecyclon wurde mit 0.5 g Tolan bei 250—270° zusammengeschmolzen. Das Reaktionsprodukt konnte aus Benzol umkrystallisiert werden, wobei man nach dem Einengen des Lösungsmittels zur besseren Krystallisation einige Tropfen Alkohol zusetzte. Hellgrüne Krystalle vom Schmp. 314°. Schwer löslich in Pyridin und Benzol mit schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz, unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin.

b) Durch Kondensation von Tetracyclon mit Acenaphthylen: 1 g Tetracyclon wurde mit 0.6 g Acenaphthylen bei etwa 250° im Salzbad einige Zeit erhitzt. Die gelbe Reaktionsmasse, aus Benzol umkrystallisiert, schmolz bei 314° und erwies sich als identisch mit dem nach a) dargestellten Stoff. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen sehr gut.

0.1238 g Sbst.: 0.4302 g CO₂⁴⁾, 0.0569 g H₂O.

C₄₀H₂₆. Ber. C 94.9, H 5.1. Gef. C 94.8, H 5.15.

2.5-Diphenyl-3.4, 1.6-bis-[naphthylen-(1.8)]-benzol (VIII).

1 g Acecyclon wurde mit 0.6 g Acenaphthylen bei 250—300° zusammengeschmolzen und der erhaltene gelbe Körper nach dem Erkalten aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhielt ein Gemisch von gelben und weißen Nadeln. Durch Auskochen mit Alkohol ließen sich die weißen Krystalle entfernen. Das noch einmal aus Ligroin umkrystallisierte gelbe Produkt hatte einen Schmp. von 403°. Es ließ sich in Benzol, Äther, Eisessig, Ligroin, Pyridin schwer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen, in Alkohol war es unlöslich.

4.776 mg Sbst.: 16.675 mg CO₂, 2.040 mg H₂O⁴⁾.

C₃₀H₂₂. Ber. C 95.4, H 4.6. Gef. C 95.3, H 4.8.

⁴⁾ Analyse Dr. Schoeller, Berlin.