

wasserstoffsäure kristallisieren schwachgelbe Nadeln aus, Schmp. 178°. Ausb. 0.7 g (87% d.Th.).

$C_{17}H_{14}N_5BrS \cdot HBr$ (481.2) Ber. N 14.56 Gef. N 14.75

C,N-Diphenyl-*N'*-[4.5-dimethyl-thiazolyl-(2)]-formazan (If): 4 g Benzaldehyd-phenylhydrazon werden in 50 ccm Pyridin und 100 ccm Methanol unter Zusatz von 10 g Natriumacetat gelöst und bei -10° unter Rühren mit einer aus 4 g 2-Amino-4.5-dimethyl-thiazol-hydrobromid in 50 ccm 4*n*HCl bereiteten Diazoniumsalzlösung versetzt. Nach 15 Min. gibt man 100 ccm Wasser hinzu, das ausfallende Rohprodukt läßt man 3 Stdn. bei 0° stehen. Aus Aceton umkristallisiert, erhält man schwarze, blauglänzende Nadeln, Schmp. 164°. Ausb. 4.8 g (89% d.Th.).

$C_{18}H_{17}N_5S$ (335.4) Ber. N 20.88 Gef. N 21.03

C,N-Diphenyl-*N'*-[4.5-dimethyl-thiazolyl-(2)]-tetrazolium-bromid (IIf): 0.35 g If ($1/1000$ Mol) werden in Essigester mit 0.2 g *N*-Bromsuccinimid versetzt. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 171°. Ausb. 0.35 g (85% d.Th.).

$C_{18}H_{16}N_5BrS$ (414.3) Ber. N 16.91 Gef. N 16.94

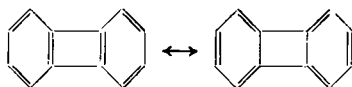
240. Georg Wittig und Walter Herwig: Zur Synthese des Diphenylens

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

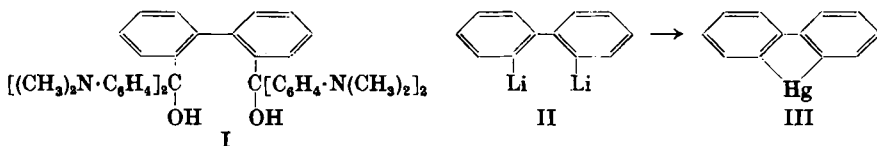
(Eingegangen am 7. August 1954)

Die Herstellung des Diphenylens mit verbesserter Ausbeute wird beschrieben.

Das von W. C. Lothrop¹⁾ entdeckte Diphenylen bietet insofern Interesse, als es als ein Derivat des noch unbekanntem Cyclobutadiens betrachtet werden kann, wenngleich der Schwerpunkt der Mesomerie bei der orthochinoiden Grenzform zu suchen sein dürfte:



Einen neuen Zugang zu diesem Kohlenwasserstoff eröffnete das durch Einwirkung von metallischem Lithium auf *o,o'*-Dijod-diphenyl leicht erhältliche *o,o'*-Dilithium-diphenyl²⁾ (II), dessen vielseitige präparative Verwendbarkeit von uns noch studiert wird. So addierte die lithiumorganische Verbindung glatt Michlers Keton zur Farbbase I, die mit Säuren den blaugrünen Farbstoff *o*-Bis-malachitgrün (I, Säure-Anion statt OH) lieferte:



Ebenfalls nahezu quantitativ setzte sich II mit Quecksilber(II)-chlorid zum Diphenylen-quecksilber(III) um, das in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich ist und aus Nitrobenzol farblose Kristalle von dem hohen Schmelzpunkt 335–336° bildet.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 1187 [1941]; W. Baker, M. P. V. Boarland u. J. F. W. McOmie, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1476.

²⁾ G. Wittig u. G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 [1953].

Wenn man nun III mit Silberpulver auf etwa 300° erhitzt, sublimiert das Diphenylen ab, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 107 bis 109° schmelzend in einer Ausbeute von 54% zu gewinnen ist³⁾. Die durch Filtrieren über Aluminiumoxyd weiter gereinigten, strohgelben Nadeln vom Schmp. 109.5–111° und das Pikrat vom Schmp. 120–122° gaben bei der Mischprobe mit ihren Vergleichspräparaten keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Beschreibung der Versuche

o,o'-Dilithium-diphenyl (II): Eine Lösung von 5.0 g (12 mMol) *o,o'*-Dijod-diphenyl vom Schmp. 108.5–109.5° in 80 ccm absol. Äther geriet nach Zugabe von etwa 1 g Lithium-Schnitzeln in gelindes Sieden. Nach Abflauen der Reaktion ließ man eine Lösung von weiteren 5 g *o,o'*-Dijod-diphenyl in 50 ccm absol. Äther zutropfen und kochte die Mischung anschließend noch 30 Min. unter Rückfluß. Die entstandene Lösung von *o,o'*-Dilithium-diphenyl wurde in eine Vorratsbürette übergeführt, aus der aliquote Anteile für die weiteren Umsetzungen entnommen wurden. Ausb. 93% d.Th., wie die Titration einer Probe mit 0.1*n*HCl anzeigte.

o-Bis-malachitgrün⁴⁾: Eine Suspension von 1.6 g (6 mMol) Michlers Keton in 20 ccm absol. Äther wurde mit 3 mMol der Dilithium-diphenyl-Lösung (20 ccm) umgesetzt, wobei sich ein dichter Niederschlag abschied. Nach der Zersetzung mit Wasser saugte man das ausgefallene *o,o'*-Bis-[(bis-4-dimethylamino-phenyl)-oxymethyl]-diphenyl (I) ab, das nach dem Umlösen aus Benzol + Petroläther bei 280–281° (Zers.) schmolz; Ausb. 93% d.Theorie.



Eine Probe des farblosen Glykols wurde in konz. wäbr. Oxalsäure in der Siedehitze gelöst, wobei eine tiefgrüne Färbung zu beobachten war. Beim Erkalten schied sich das *o*-Bis-malachitgrün in dunklen Kristallen mit Bronzeschimmer ab.

Diphenylen-quecksilber⁴⁾: Bei der Vereinigung einer Lösung von 1.9 g (7 mMol) Quecksilber(II)-chlorid in 50 ccm absol. Äther mit 7.3 mMol Dilithium-diphenyl-Lösung schied sich Diphenylen-quecksilber ab; der Gilman-Test war in der überstehenden Lösung nur schwach positiv. Aus Nitrobenzol farblose Kristalle vom Schmp. 235–236° (Zers.); Ausb. 97% d.Theorie.



Während Diphenylen-quecksilber beim Kochen in 2*n*H₂SO₄ unverändert blieb, ging es in heißer 40-proz. Bromwasserstoffsäure in Diphenyl vom Schmp. 69–70° (Mischprobe) über. Eine Probe lieferte beim Erhitzen in einer Lösung von Jod in Toluol neben Quecksilber(II)-jodid *o,o'*-Dijod-diphenyl vom Schmp. 108.5–110°; Ausb. 88% d.Theorie.

Diphenylen: Eine Mischung von 2.7 g Diphenylen-quecksilber und 6 g Silberpulver wurde in einer Sublimationsapparatur im Metallbad auf 290–300° erhitzt, wobei sich im Laufe einiger Stunden am Kühlfinger die Nadelchen des Diphenylens ansetzten, die von Zeit zu Zeit entfernt wurden. Nach einmaligem Umkristallisieren schmolz das Sublimat bei 107–109°; Ausb. 0.63 g (54% d.Th.). Eine über Aluminiumoxyd⁶⁾ filtrierte Lösung der Verbindung in Petroläther lieferte beim Abdunsten des Lösungsmittels hell strohgelbe Kristalle vom Schmp. 109.5–111°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem bei 107–109° schmelzenden Vergleichspräparat¹⁾ zeigte keine Erniedrigung.

Aus der äthanolischen Mutterlauge wurde mit Pikrinsäure eine geringe Menge roter Kristallnadeln vom Schmp. 120–122° isoliert, die mit dem bekannten Pikrat vom Schmp. 122° ohne Erniedrigung schmolzen.

³⁾ Beim Erhitzen von Diphenylen-jodonium-jodid mit Kupfer(I)-oxyd wurde das rohe Diphenylen in einer Ausbeute bis zu 21% d.Th. erhalten; W. Baker u. Mitarbb.¹⁾

⁴⁾ Bearbeitet von Dr. K. Clauß.

⁵⁾ Analyse nach E. Schulek u. St. Floderer, Z. analyt. Chem. 96, 393 [1934].

⁶⁾ Aluminiumoxyd von M. Woelm-Eschwege.