

# GEORG WITTIG und FRIEDRICH BICKELHAUPT

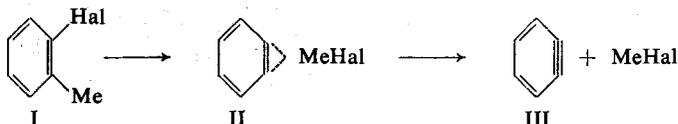
## *o*-Dilithium-benzol<sup>1)</sup>

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg  
(Eingegangen am 25. Januar 1958)

Das aus *o*-Phenylen-quecksilber und Lithium zugängliche *o*-Dilithium-benzol löst sich tiefrot in Äther und ist darin gut haltbar. Seine Konstitution ist auf Grund der Reaktionsweise mit Benzophenon, Kohlendioxyd und Quecksilber-(II)-chlorid gesichert. Besonderes Interesse im Hinblick auf das Dehydrobenzol-Problem verdienen die Umsetzungen mit Schwermetallsalzen, bei denen – ähnlich wie bei den Reaktionen des *o*-Dilithium-biphenyls – eine Reihe von acyclischen und cyclischen Polyaromaten, darunter *Oktaphenylen*, entsteht.

Bei unseren Bemühungen, auf präparativ unabhängigen Wegen zum *Dehydrobenzol*<sup>2)</sup> zu gelangen, um aus seiner Reaktionsweise auf den Zustand des noch problematischen Gebildes schließen zu können, wurde *o*-Dilithium-benzol (IV) hergestellt und auf sein Verhalten gegenüber Schwermetallchloriden untersucht.

Bei der Umsetzung von *o*-Dihalogen-benzolen mit Magnesium erhielt man – wenn überhaupt – die dimagnesium-organischen Verbindungen nur in mäßigen Ausbeuten<sup>3)</sup>, während die Einwirkung von Lithium<sup>3)</sup> oder Lithium-amalgam<sup>4)</sup> zu aromatischen Kondensaten führte. Eine Erklärung hierfür geben die Untersuchungen von G. WITTIG und L. POHMER<sup>4)</sup>, wonach die zunächst entstehende Verbindung I – mit wachsender Elektropositivität des Metallsubstituenten Me ( $MgBr < Li < Na$ ) zunehmend – dazu neigt, in Dehydrobenzol III überzugehen, das möglicherweise das Metallhalogenid als  $\pi$ -Komplex II festhält<sup>5)</sup>:



Dimetall-benzol kann nicht gebildet werden, da I (bzw. II oder III) sofort Kondensationen zu polyaromatischen Verbindungen eingeht. Aus demselben Grunde führten auch die Umsetzungen der Dihalogenbenzole mit Butyl-lithium nicht zum Ziel<sup>6)</sup>.

Erfolgreich demgegenüber verliefen die Versuche, *o*-Dilithium-benzol über *o*-Phenylen-quecksilber zu gewinnen. Diese bereits von L. VECCHIOTTI<sup>7)</sup> aus *o*-Dibrom-

1) Kurze Mitteilung von G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, *Angew. Chem.* **69**, 93 [1957].

2) G. WITTIG, *Angew. Chem.* **69**, 245 [1957].

3) G. BRUHAT und V. THOMAS, *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **183**, 297 [1926]; H. HEANY, F. G. MANN und I. T. MILLAR, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1, 4692; **1957**, 3930.

4) I. T. MILLAR und H. HEANY, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **1957**, XI, Nr. 2, S. 109 bis 120; G. WITTIG und L. POHMER, *Chem. Ber.* **89**, 1334 [1956].

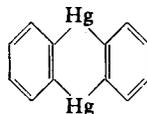
5) Vgl. J. CHATT, G. A. ROWE und A. A. WILLIAMS, *Proc. chem. Soc. [London]* **1957**, 208.

6) H. GILMAN und R. D. GORSICH, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2217 [1956]; **79**, 2625 [1957]. Dagegen gelang es W. RIED und H. BENDER (*Chem. Ber.* **89**, 1574 [1956]), aus 2,3-Dibromthionaphthen mit Butyl-lithium und Lithium in mäßiger Ausbeute das 2,3-Dilithium-thionaphthen herzustellen.

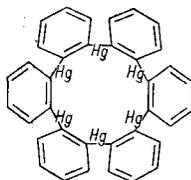
7) *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2275 [1930].

benzol und Natrium-amalgam in Petroläther ohne Ausbeutengabe hergestellte Verbindung ließ sich in Äther in Ausbeuten um 50 % erhalten.

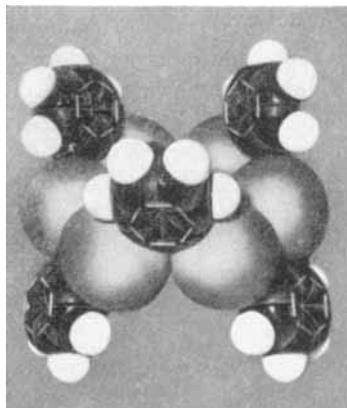
Der Autor hatte bereits durch Zersetzung der quecksilber-organischen Verbindung in Eisessig zum *o*-Phenylen-bis-quecksilberacetat bewiesen, daß im Benzolkern zwei orthoständige Metallatome vorliegen; aber die von ihm angenommene Formel eines Dimercura-dihydroanthracens (nebenstehend) kann nicht zutreffen, da die Quecksilberatome zu groß sind ( $r_{\text{Hg}} = 1.56 \text{ \AA}^8$ ), um zwischen zwei Benzolkernen Platz finden zu können, und da das zweiwertige Quecksilber in seinen Derivaten einen Valenzwinkel von  $180^\circ$  zeigt<sup>9</sup>). Der hohe Schmelzpunkt von  $326\text{--}328^\circ$  (Zers.) und die geringe Löslichkeit in den üblichen Solvenzien weisen bereits darauf hin, daß *o*-Phenylen-quecksilber — analog dem Diphenylen-quecksilber<sup>10</sup> — in einer polymeren Form vorliegt. Die Methode der isothermen Destillation in der Ausführung von R. SIGNER<sup>11</sup>) mit Tetrahydrofuran als Solvens ergab das sechsfache Molekulargewicht.



Im Kalottenmodell lassen sich sowohl die tetramere wie die hexamere Form spannungsfrei mit linearer Bindung am zweiwertigen Quecksilber aufbauen, wie Abbild. 1 illustriert.



Abbild. 1. Kalottenmodell des *o*-Phenylen-quecksilbers, hexamer



Bei mehrtägigem Schütteln von Phenylen-quecksilber mit Lithium in Äther erfolgte die vollständige Umsetzung zum *o*-Dilithium-benzol (IV) in tieferer Lösung. Diese entfärbte sich sofort bei der Hydrolyse (90–95 % Benzol und Lithiumhydroxyd) und bei der Gehaltsbestimmung mit Methyljodid<sup>12</sup>), wonach das metallorganisch gebundene Lithium zu 70–80 % ermittelt wurde<sup>13</sup>).

<sup>8</sup>) Abstand C–Hg im Dimethyl-quecksilber:  $2.33 \pm 0.04 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{C}} = 0.77 \text{ kX}$ ; L. PAULING und M. L. HUGGINS, Z. Krist., Abt. A **87**, 205 [1934].

<sup>9</sup>) Vgl. W. RÜDORFF und K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 145 [1952]; K. BRODERSEN und H. J. BECHER, Chem. Ber. **89**, 1487 [1956]; G. SCHWARZENBACH und G. ANDEREGG, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 286 [1955].

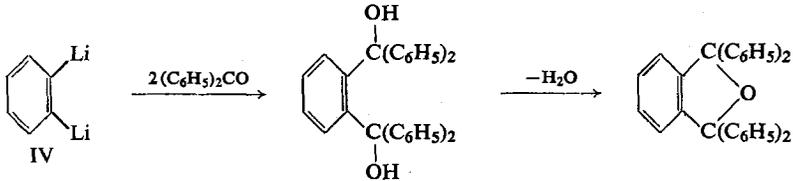
<sup>10</sup>) G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. **90**, 876 [1957].

<sup>11</sup>) Liebigs Ann. Chem. **478**, 246 [1930].

<sup>12</sup>) H. GILMAN, Org. Reactions, Vol. VI, 352 [1951].

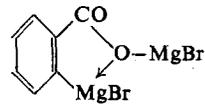
<sup>13</sup>) *o*-Xylol wurde hierbei nicht aufgefunden; offenbar war die Wurtzsche Reaktion von einem Lithium-Jod-Austauschvorgang überlagert; vgl. H. GILMAN und F. W. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1846 [1940].

Daß das erwartete *o*-Dilithium-benzol vorlag, folgte aus der Reaktion mit Benzophenon; das in 69-proz. Ausbeute anfallende  $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-*o*-xylylen-glykol<sup>14)</sup> sowie das daraus unter Wasserabspaltung resultierende 1.1.3.3-Tetraphenyl-phthalan<sup>15)</sup>



wurden durch ihre Misch-Schmelzpunkte mit Vergleichspräparaten identifiziert.

Ferner isolierte man beim Carboxylieren von IV in 69-proz. Ausbeute *o*-Phthalsäure<sup>16)</sup>. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als bei der Umsetzung von *o*-Phenylen-bis-magnesiumbromid mit Kohlendioxyd nur Benzoesäure erhalten wurde<sup>3)</sup>, was mit der Bildung des Chelates erklärt wird.



IV lieferte mit Quecksilber(II)-chlorid das *o*-Phenylen-quecksilber (72 %) zurück und wandelte sich bei Einwirkung von Magnesiumbromid in *o*-Phenylen-bis-magnesiumbromid um, das aus dunkelolivfarbener Lösung bei nachfolgender Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid wiederum *o*-Phenylen-quecksilber ohne Ausbeuteverminderung (88 %) zurückbildete. Die letztere Verbindung ließ sich auch durch Behandlung von IV mit überschüssigem Quecksilber in 28-proz. Ausbeute erhalten; der Vorgang ist der Bildung von Diphenyl-quecksilber aus Phenyl-lithium mit Quecksilbermetall analog<sup>17)</sup>.

Die rote ätherische Lösung von IV erwies sich als relativ beständig, da sie nach 3 Tagen unverändert war und in einem Fall<sup>18)</sup> nach 4 Monaten beim Carboxylieren noch 24 % *o*-Phthalsäure lieferte. Es gelang nicht, IV kristallin zu gewinnen. Beim Abziehen des Äthers im evakuierten Doppel-Schlenk-Rohr verblieb ein dunkelrot gefärbter Lack, der weder bei Raumtemperatur noch bei  $-70^\circ$  kristallisierte; er löste sich sehr leicht in geringen Mengen des zurückdestillierten Äthers auf. Wahrscheinlich ist das Verhalten durch eine Autokomplexbildung<sup>19)</sup> bedingt, die zu höhermolekularen Addukten führt.

Unabhängig davon erscheint die Struktur im Sinne von IV durch die oben beschriebenen Umsetzungen hinreichend begründet<sup>20)</sup>, um das Verhalten gegenüber

14) G. WITTIG und M. LEO, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2395 [1931].

15) W. SCHLENK und M. BRAUNS, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 728 [1915].

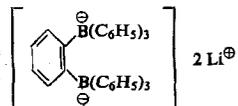
16) 2.3-Dilithium-thionaphthen ließ sich nach W. RIED und H. BENDER (Chem. Ber. 89, 1574 [1956]) zur entsprechenden Dicarbonsäure carboxylieren.

17) K. ZIEGLER und H. COLONIUS, Liebigs Ann. Chem. 479, 149 [1930]; H. GILMAN und H. L. YALE, J. Amer. chem. Soc. 72, 8 [1950].

18) Beim Schütteln mit Calciumchlorid hatte keine Reaktion stattgefunden, da das Salz quantitativ zurückzugewinnen war.

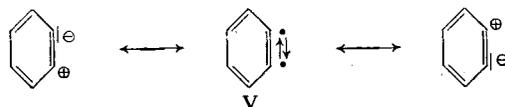
19) Vgl. G. WITTIG, Angew. Chem. 70, 65 [1958].

20) Bei der Umsetzung von IV mit 2 Moll. Triphenylbor wurde der nebenstehende zersetzliche Komplex erhalten; s. Dissertat. F. BICKELHAUPT, Tübingen 1957.



*Schwermetallchloriden* interpretieren zu können. Die Umsetzungen mit diesen Salzen wurden in der vagen Erwartung vorgenommen, neuartige Sandwich-Verbindungen zu gewinnen. Wenn auch die Zielsetzung den Vorstellungen von der Möglichkeit derartiger Durchdringungskomplexe widersprach, so war das kein zwingender Grund, Versuche nach dieser Richtung hin *nicht* anzustellen.

Zunächst stand zu erwarten, daß das Phenylen-Anion von IV bei der Einwirkung von Chloriden der Übergangsmetalle durch Entzug von zwei Elektronen in das *Diradikal V* übergeht, das im Sinne der Mesomerie



eine Grenzform des Dehydrobenzols darstellt, in die es sich auch leicht aus dem Triplettzustand ( $\uparrow\uparrow$ )<sup>21)</sup> unter Energieabgabe verwandeln könnte. Allerdings stehen hier für einen Sandwich-Komplex 8 Elektronen und bei einem Doppelkomplex 16 Elektronen zur Verfügung. Das nullwertige Atom, das zur Erreichung einer stabilen Kryptonkonfiguration 16 Elektronen benötigt, ist das *Calcium* (20+16). Gemäß der Auffassung, daß ein Hauptgruppenelement keinen Durchdringungskomplex bilden kann, wurde bei der Umsetzung von IV mit Calciumchlorid keine Reaktion beobachtet<sup>18)</sup>.

Im Hinblick darauf, daß bei den Cyclopentadienyl-Komplexen nicht nur das durch die Elektronenzahl begünstigte Eisen(II)-Ion, sondern auch die benachbarten Schwermetallionen stabile Derivate liefern, wurden die folgenden Verbindungen auf ihr Verhalten gegenüber IV geprüft: Silberbromid, Titan(II)-chlorid, Titan(IV)-äthanolat, Eisen(II)-chlorid, Kobalt(II)-chlorid und Nickel(II)-chlorid. Die Umsetzungen erfolgten nach der im Versuchsteil näher beschriebenen Methodik.

Über die Ergebnisse informiert Tab. 1; die prozentualen Ausbeuten der isolierten Kohlenwasserstoffe beziehen sich auf IV und waren auf wenige Prozente genau reproduzierbar, soweit Kontrollversuche angestellt wurden.

Tab. 1. Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei der Reaktion von *o*-Dilithium-benzol mit verschiedenen Schwermetallsalzen in %

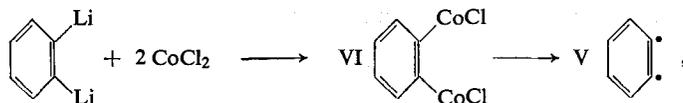
Isolierter Kohlenwasserstoff	Kation	Ag <sup>⊕</sup>	Ti <sup>2⊕</sup>	Ti <sup>4⊕</sup>	Fe <sup>2⊕</sup>	Co <sup>2⊕</sup>	Ni <sup>2⊕</sup>
Biphenyl		5	4	19	34	6	11*)
<i>o</i> -Quaterphenyl					18*)	8*)	
<i>o</i> -Sexiphenyl		1			2*)	1*)	2*)
Triphenylen		15	14	33	10	20	5.5
Tetraphenylen					10*)	33.5*)	0.3*)
Oktaphenylen		0.4	0.4			0.4	7
							15*)
							10
							26*)

\*) Diese Ausbeuten wurden bei Ansätzen ermittelt, die bei  $-70^\circ$  eingeleitet und nach langsamem Auftauen bei Raumtemperatur zu Ende geführt wurden. Alle übrigen Ansätze wurden unmittelbar bei Raumtemperatur vorgenommen.

21) E. MÜLLER, Fortschr. chem. Forsch., Bd. 1, S. 325 [1949/50].

Das wesentliche Resultat dieser noch nicht abgeschlossenen Versuchsserien ist, daß bei der Umsetzung von *o*-Dilithium-benzol mit Schwermetallsalzen ausschließlich aromatische Kohlenwasserstoffe entstanden sind, deren Ausbeuten je nach den obwaltenden Bedingungen stark variieren. Dieser Befund entspricht den Beobachtungen, die G. WITTIG und G. LEHMANN<sup>10</sup> bereits bei der Einwirkung dieser Metallsalze auf *o*-Dilithium-biphenyl gemacht hatten. Nur treten jetzt außer den von ihnen damals isolierten Verbindungen *Biphenyl*, *o*-*Quaterphenyl*, *o*-*Sexiphenyl*, *Tetra-phenylen* und *Oktaphenylen* Aromaten mit ungerader Zahl von Benzolkernen wie *Triphenylen* hinzu<sup>22</sup>). Bemerkenswert ist die Bildung von Oktaphenylen aus seinen acht Grundbausteinen in einer Ausbeute von 26 %, die hier bei der Umsetzung von IV mit *Nickel(II)-chlorid* erreicht wird, während derselbe Kohlenwasserstoff aus *o*-Dilithium-biphenyl nur bei Einsatz von *Kobalt(II)-chlorid* in größerer Ausbeute (20 %) entsteht. In keinem Fall konnten die Verbindungen mit Sandwich-Struktur isoliert werden; auch nicht bei den Titan-Ansätzen, obwohl hier bei der günstigen Konfiguration des Titans(II) mit 20 Elektronen die Bildung einer stabilen Krypton-schale erreichbar erschien. Dagegen sprach bereits die rasche Metallabscheidung bei Beginn der lebhaften Reaktion.

Wenn man nun annimmt, daß z. B. bei Einwirkung von *Kobalt(II)-chlorid* über die nur kurzlebige Verbindung VI das *Diradikal* V entsteht:



dann sollte man V über Dienreaktionen abfangen und nachweisen können. Denn es war zu erwarten, daß sich V als mesomere Grenzform entsprechend dem S. 886 gebrachten Schema zum ebenfalls kurzlebigen Dehydrobenzol stabilisiert, das z. B. mit Furan glatt das *DIELS-ALDER*-Addukt VII bildet<sup>4, 2)</sup>:



Da Vorversuche zeigten, daß *Furan* durch IV<sup>23)</sup> — auch in Gegenwart von *Kobalt(II)-chlorid* — in  $\alpha$ -Stellung metalliert wird, wurde IV zunächst durch Zugabe von *Magnesiumbromid* in das weniger reaktive *o*-*Phenylen-bis-magnesiumbromid* umgewandelt und dieses mit *Kobalt(II)-chlorid* bzw. *Silberbromid* in absol. *Furan* versetzt. Analog ließ man in einem weiteren Ansatz *Cyclopentadien*<sup>24)</sup> auf die Grignard-Verbindung bei Anwesenheit von *Kobalt(II)-chlorid* einwirken. Aber die erwarteten *Dehydrobenzol-Dien-Addukte* waren nicht nachweisbar; statt dessen isolierte man die *Kohlenwasserstoffe*, die auch bei Umsetzung von IV mit den Metallhalogeniden aufgetreten waren.

<sup>22)</sup> Hier wie dort wurde in keinem Falle *Diphenylen* isoliert, das sich durch seine Rotfärbung mit *Pikrinsäure* leicht nachweisen läßt.

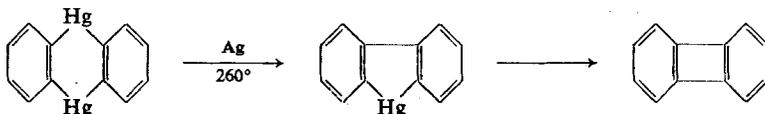
<sup>23)</sup> Auch *Phenyl-lithium* metalliert *Furan* in  $\alpha$ -Stellung; H. GILMAN und R. L. BEBB, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 109 [1939].

<sup>24)</sup> Vgl. G. WITTIG und E. KNAUSS, *Chem. Ber.* **91**, 895 [1958], nachstehend.

Tab. 2. Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei der Reaktion von *o*-Dilithium-benzol mit Dienen in Gegenwart verschiedener Metallsalze in % (Ausbeuten in %, bez. auf das eingesetzte *o*-Dilithium-benzol)

Isolierter Kohlenwasserstoff	Metallsalz Dien	AgBr Furan	CoCl <sub>2</sub> Furan	CoCl <sub>2</sub> Cyclopentadien
Biphenyl		21	6.5	8
Triphenylen		4	22–30	21

*o*-Phenylen-quecksilber, das sich beim Schmelzen unter Verharzung und Quecksilberabscheidung zersetzt, jedoch im Hochvakuum unverändert sublimierbar ist, lieferte beim Erhitzen mit Silber-Pulver ähnlich wie Diphenylen-quecksilber<sup>25)</sup> in 55-proz. Ausbeute *Diphenylen*; im Hochvakuum auch wenig *Triphenylen*. Hier erschien die Annahme des Diradikals V als Zwischenstufe des Kondensationsvorganges begründet, zumal *Diphenylen* bei den Umsetzungen von Dilithium-benzol und -biphenyl mit den Schwermetallchloriden niemals gefunden wurde. Als Dien-Komponente bei höheren Temperaturen bot sich in diesem Falle das *Anthracen* an, das Dehydrobenzol zu *Triptycen* addiert<sup>26)</sup>. Aber statt des erwarteten Kohlenwasserstoffes wurde lediglich *Diphenylen* in etwas verminderter Ausbeute (49 %) isoliert. Man muß daraus entnehmen, daß die Quecksilberatome beim Erhitzen mit Silber nicht gleichzeitig, sondern stufenweise eliminiert werden, wobei es zur intermediären Bildung von *Diphenylen-quecksilber* kommt, das dann in *Diphenylen* übergeht:



Eine derartige Zug um Zug sich vollziehende Verknüpfung von Benzolkernen unter Abstoßung der Metallsubstituenten, die der Ausbildung von Diradikalen zuvorkommt, muß auch bei der Entstehung der Aromaten aus IV in Gegenwart von Schwermetallsalzen eine Rolle spielen. Denn Dehydrobenzol – auch in seiner diradikalischen Grenzform V – sollte unabhängig vom eingesetzten Metallsalz unter sonst gleichen Bedingungen dieselben Produkte liefern. Da aber die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen (s. Tab. 1) so stark streuen, dürften auch hier die Überlegungen zutreffen, die bereits G. WITTIG und G. LEHMANN<sup>10)</sup> zur Erklärung der Polyaromatenbildung aus *o*-Dilithium-biphenyl und Metallsalzen angestellt haben. Danach entstehen zunächst die schwermetallorganischen Derivate, bei denen „die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Liganden und den Elektronen der unaufgefüllten 3d-Niveaus im Metall einen bestimmenden Einfluß auf die Lebensdauer und Reaktionsweise der entstehenden metallorganischen Verbindung ausübt“. Auf diesen noch nicht näher zu definierenden Zusammenhang geht zurück, daß Reaktionsweise und Ausbeuten von der Natur des Metallkations bestimmt werden. Über den Kontakt mit dem Metallsubstituenten erfolgt die Verknüpfung der Benzolkerne zu mehr oder weniger großen *Ringen* (*Triphenylen*, *Tetraphenylen*, *Oktaphenylen*). Da aber gleich-

<sup>25)</sup> G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

<sup>26)</sup> G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. 68, 40 [1956]; G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 91, 873 [1958], vorstehend.

zeitig auch Aromaten-Ketten (*o*-Quaterphenyl, *o*-Quinquiphenyl, *o*-Sexiphenyl) gebildet werden, die einen partiellen Ersatz der Metallsubstituenten durch Wasserstoffatome voraussetzen, erscheint es möglich, daß neben den „metallorganischen Synthesen“ auch Radikalprozesse einhergehen.

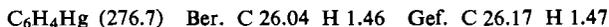
Für die Spende wertvoller Präparate sei der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigs-hafen, den FARBWERKEN HOECHST und der Firma HEYL & Co., Hildesheim, gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Zur Darstellung von *o*-Dilithium-benzol

#### *o*-Phenylen-quecksilber

In einem Schlenk-Rohr aus Jenaer Glas wurde unter Stickstoff aus 200 g Quecksilber und 2 g (87 mGrammatom) Natrium *Natriumamalgam* bereitet. Dazu fügte man in 40 ccm absol. Äther 7.1 g (30 mMol) *o*-Dibrom-benzol vom Schmp. 6.2–7.4°, das nach J. L. HARTWELL<sup>27)</sup> analog dem *o*-Chlor-brombenzol aus *o*-Brom-anilin dargestellt worden war. Nach drei- bis viertägigem Schütteln dekantierte man die überstehende Lösung, zersetzte den Bodenkörper mit kaltem, dann heißem Wasser, trennte ihn vom Quecksilber und kochte ihn getrocknet so oft mit Dimethylformamid aus, bis dieses beim Abkühlen keine Kristalle mehr abschied (etwa 3 mal mit je 100 ccm). Man erhielt 4.3 g (52% bez. auf Dibrombenzol) *o*-Phenylen-quecksilber vom Zers.-P. 326°.

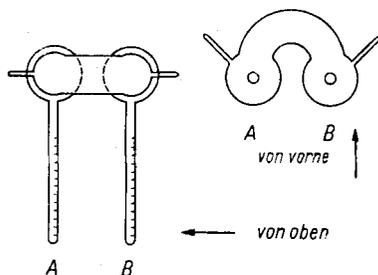


*Mol.-Gewichtsbestimmung nach R. SIGNER*<sup>11)</sup>: In das Rohr A (Abbild. 2) wurden unter Stickstoff 2.24 mg (0.0166 mMol) analysenreines *Acetanilid* und 30.05 ccm absol. Tetrahydrofuran, in das Rohr B 21.12 mg *o*-Phenylen-quecksilber und 32.10 ccm Tetrahydrofuran eingefüllt. Die Röhre wurden auf –70° abgekühlt und im Wasserstrahlvak. abgeschmolzen. Die Volumenablesung erfolgte bei genau senkrechter Lage der Röhre. Dann ließ man die Flüssigkeit in die Kugeln abfließen, schüttelte das Gerät vorsichtig in horizontaler Lage und ließ es zur Einstellung des Gleichgewichtes 2 Monate liegen. Nach 4 Monaten hatte sich der Meniskus im Rohr B auf 26.93 ccm und im Rohr A auf 35.09 ccm eingestellt.

Da die beiden Lösungen jetzt gleiche molare Konzentration haben ( $c_1 = c_2$ ), gilt  $m_1/V_1 = c_2$ ,  $m_1 = c_2 \cdot V_1 = m_2/V_2 \cdot V_1$ , wo  $m$  = Molzahl und  $V$  = Volumen der Lösung der Stoffe 1 und 2 bedeuten. Daraus ergibt sich:

$$\text{Mol.-Gewicht für } (\text{C}_6\text{H}_4\text{Hg})_6 \text{ gef. } 1660; \text{ ber. } 1660.$$

Eine Suspension von 2 mMol *o*-Phenylen-quecksilber in 35 ccm Aceton wurde nach Zusatz einer Lösung von 2.2 mMol Quecksilber(II)-chlorid in wenig Aceton 8 Std. gekocht und das entstandene *o*-Phenylen-bis-quecksilberchlorid (1.0 g) abgesaugt. Es kristallisierte aus Dimethylformamid in derben Würfeln vom Zers.-P. 322–323°.



Abbild. 2  
Gerät zur isothermen Destillation

<sup>27)</sup> Org. Synthesen, Coll. Vol. III, S. 185 [1955].

*Thermische Zersetzung:* 0.45 g *o*-Phenylen-quecksilber wurden mit 1.51 g Silber-Pulver gut gemischt und unter Stickstoff etwa 5 Min. auf 260° (Temperatur des Paraffinbades) erhitzt. Dann wurde kurzzeitig Wasserstrahlvakuum angelegt, bis kein Destillat mehr überging. Im Säbel befanden sich 69 mg hellgelbes *Diphenylen* vom Schmp. 100–105° (Rohausb. 55%), das bei der Resublimation Nadeln vom Schmp. 108.5–109.5° (Mischprobe) lieferte. — In einem weiteren Ansatz, der im Hochvakuum erhitzt wurde, ging bei 240° Badtemperatur ein Sublimat über, das mit Äther extrahiert wurde. Das nach Verjagen des Äthers verbleibende *Triphenylen* schmolz nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan bei 190° und mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. 194° bei 192°; Ausb. 9.5% d. Th.

#### *o*-Dilithium-benzol

8.8 g (32 mMol) *o*-Phenylen-quecksilber wurden in 100 ccm absol. Äther mit 6 g *Lithium*-Schnitzeln (der große Überschuß ist zur vollständigen Umsetzung erforderlich) bis zum nächsten Tag geschüttelt, wobei eine rote Lösung entstand, die noch weitere 3 Tage geschüttelt wurde. Nach dem Absitzen wurde diese unter Stickstoff in eine Vorratsbürette übergeführt.

Zur Gehaltsbestimmung wurde ein aliquoter Teil in Wasser zersetzt und mit 0.1 *n* HCl gegen Methylrot titriert; Gesamtalkali = 90–95%. Eine zweite Probe ließ man unter Stickstoff in eine Lösung von *Methyljodid* (etwa 10facher Überschuß) in wenig absol. Äther zutropfen, wobei die rote Farbe sofort verschwand. Nach etwa 15 Min. war der GILMAN-Test negativ. Nach der Hydrolyse wurden aliquote Anteile der wäbr. Lösung zur Bestimmung des Restalkalis mit 0.1 *n* HCl und zur Bestimmung des Jodids nach VOLHARD titriert. Das daraus zu ermittelnde metallorganisch (aus *o*-Dilithium-benzol) gebundene Lithium entsprach einer Ausbeute von 70–80%.

*Umsetzung mit Benzophenon:* 50 ccm einer äther. Lösung von *o*-Dilithium-benzol (9 mMol) wurden mit 18 mMol *Benzophenon* in wenig absol. Äther umgesetzt, wobei eine heftige Reaktion zu beobachten war. Nach der Hydrolyse wurde das entstandene  $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -*Tetra-phenyl-o-xylylen-glykol* aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert; das bei 192.5–196° schmelzende Glykol schmolz bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 198.5 bis 200°<sup>14)</sup> bei 195.5–198°. Die nur verlustreich zu reinigende Verbindung wurde zur Identifizierung in siedendem Eisessig zum 1.1.3.3-*Tetraphenyl-phthalan* dehydratisiert; die bei 174–175° schmelzende Verbindung ergab bei der Mischprobe mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression. Ausb. 69% d. Th., bez. auf *o*-Dilithium-benzol.

*Umsetzung mit Kohlendioxyd:* 25 ccm einer äther. Lösung von *o*-Dilithium-benzol (4.5 mMol) wurden unter Stickstoff auf *Trockeneis* und absol. Äther gegossen. Nach der Hydrolyse wurde die wäbr. Lösung angesäuert und mit insgesamt 500 ccm Äther ausgeschüttelt. Die beim Verjagen des Solvens verbleibenden Kristalle (0.87 g) wurden mit 10 ccm Chloroform digeriert. Der Rückstand (0.5 g) war *o*-Phthalsäure vom Schmp. 188–190° (Zers.) (Mischprobe und Charakterisierung über das Anhydrid).

*Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid:* 14 ccm einer äther. Lösung von *o*-Dilithium-benzol (1 mMol) ließ man zu einer Suspension von 1 mMol *Quecksilber(II)-chlorid* in wenig absol. Äther zutropfen, wobei die rote Lösung entfärbt wurde. Nach 4 Stdn. (GILMAN-Test negativ) hydrolysierte man die Mischung, saugte das entstandene *o*-Phenylen-quecksilber ab und wusch es mit Wasser und Äther. Ausb. an der bei 310–320° (Zers.) schmelzenden Verbindung 72%.

*Umsetzung mit Magnesiumbromid:* Zu 21 ccm einer äther. Lösung von *o*-Dilithium-benzol (5 mMol) ließ man eine Lösung von 10 mMol äther. *Magnesiumbromid* tropfen, das nach

H. H. ROWLEY<sup>28)</sup> aus Magnesium und Brom in Äther hergestellt war. Die rote Farbe schlug unter Erwärmung in ein schmutziges Oliv um. Nach 1 Stde. fügte man zu der Lösung des *o*-Phenylen-bis-magnesiumbromids 5 mMol Quecksilber(II)-chlorid und schüttelte über Nacht. Das abgeschiedene *o*-Phenylen-quecksilber wurde mit Wasser und Äther ausgewaschen und schmolz bei 300–305° (Zers.) (Mischprobe); Ausb. 88 %, bez. auf *o*-Dilithium-benzol.

### B. Umsetzungen mit Schwermetallsalzen

Allgemein wurde das in einer Ampulle abgewogene, wasserfreie Metallsalz unter Stickstoff in wenig absol. Äther suspendiert; dieser Suspension ließ man die theoret. Menge einer äther. Lösung von *o*-Dilithium-benzol zutropfen, wobei die rote Farbe verschwand und das Metallsalz unter Schwärzung zum Metall reduziert wurde. Bei den unter Kühlung durchgeführten Ansätzen vereinigte man die Komponenten bei –70° und ließ die Mischung langsam sich erwärmen. Die an der Schwärzung des Metallsalzes erkennbare Reaktion setzte bei etwa –50° ein. Hiernach wurden alle Ansätze solange geschüttelt, bis der GILMAN-Test negativ war (bis zu 14 Tagen).

Bei der Zersetzung des Reaktionsgutes mit Wasser entwickelten die Metallsuspensionen häufig Wasserstoff. Der schwarze Bodenkörper wurde abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und entweder getrocknet und mit Benzol bzw. Dioxan ausgekocht oder (bei den Metallen der Eisengruppe) in warmer verd. Salzsäure aufgenommen und von den ungelösten organischen Anteilen durch Filtration befreit. Diese wurden zur Gewinnung von Oktaphenylen mit wenig Benzol extrahiert, wobei der rohe Kohlenwasserstoff zurückblieb; die Mutterlaugen wurden zusammen mit der eingedampften äther. Lösung in Cyclohexan/Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Da bislang nur kleinere Ansätze von 5–10 mMol gemacht werden konnten, waren bei den oft nur in wenigen Milligrammen anfallenden, leicht löslichen Kohlenwasserstoffen im allgemeinen die üblichen Reinigungsmethoden, wie Umkristallisieren und Sublimieren, nicht mehr anwendbar. Es erwies sich als vorteilhaft, mitunter die vor dem Triphenylen aus der Säule ausgewaschenen Kohlenwasserstoffgemische in tiefsiedendem Petroläther zu lösen und ein zweites Mal an Aluminiumoxyd zu chromatographieren; dabei wurden sie soweit voneinander getrennt, daß sie entweder rein waren oder durch Digerieren mit wenig tiefsiedendem Petroläther gereinigt werden konnten. — Vom Triphenylen an wurden mit Benzol und den folgenden Solvenzien nur noch Harze eluiert, die in Benzol leicht löslich und so vom gegebenenfalls vorhandenen Oktaphenylen abtrennbar waren.

Mit Silberbromid: 14 mMol Silberbromid, frisch bereit<sup>29)</sup> und bei 75° getrocknet, in 10 ccm absol. Äther wurden mit 7 mMol *o*-Dilithium-benzol in 43 ccm Äther versetzt, wobei sich unter Erwärmung und Abscheidung von metallischem Silber die rote Lösung entfärbte. Da der GILMAN-Test nach 2 Stdn. noch positiv war, wurde die Mischung einen Tag geschüttelt und zur Zersetzung möglicherweise gebildeter silberorganischer Verbindungen noch 5 Stdn. auf 80° erhitzt. — Nach dem Dekantieren vom Bodenkörper zersetzte man die Lösung mit Wasser und dampfte sie ein. Der Rückstand (0,3 g) wurde in 40 ccm Cyclohexan gelöst und an 80 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit demselben Solvens eluierte man ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und 4 mg *o*-Sexiphenyl vom Schmp. 217–218°, das, mit einem Vergleichspräparat gemischt<sup>10)</sup>, ohne Depression schmolz. Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde bei 14 Torr destilliert und lieferte 27 mg Biphenyl vom Schmp. 68° und eine nicht weiter getrennte Mischung vom Schmelzintervall 100–114°. Beim weiteren Eluieren mit Cyclohexan/Benzol (10:1) wurde Triphenylen isoliert, das, zusammen mit dem ebenfalls

<sup>28)</sup> J. Amer. chem. Soc. **58**, 1337 [1936].

<sup>29)</sup> J. H. GARDNER und P. BORGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3377 [1929].

durch Chromatographieren aus dem Bodenkörper gewonnenen Kohlenwasserstoff umkristallisiert, 78 mg vom Schmp. 188–190° lieferte (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Das abschließend mit Benzol eluierte *Oktaphenyl* (2 mg) schmolz nach Umkristallisation aus Benzol bei 423–425° (Mischprobe<sup>10</sup>).

*Umsetzung von o-Phenylen-bis-magnesiumbromid mit Silberbromid in Gegenwart von Furan:* In einem doppelschenkligem Schlenk-Rohr wurde eine aus *o*-Dilithium-benzol und Magnesiumbromid hergestellte Lösung von 7 mMol *o*-Phenylen-bis-magnesiumbromid auf etwa 5 ccm eingengt und mit 5 ccm absol. Furan versetzt. Bei nachfolgender Zugabe von 14 mMol Silberbromid siedete die Lösung etwa 15 Min., und schwarzes Silber schied sich ab. Da der GILMAN-Test noch positiv war, wurde die Mischung 10 Tage geschüttelt. — Nach der Hydrolyse filtrierte man und ließ die äther. Phase mit 1 ccm konz. Salzsäure über Nacht stehen. (Eine Vergleichsprobe des 1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalins (VII) lieferte unter gleichen Bedingungen *α*-Naphthol vom Schmp. 90–92°.) Zur Abtrennung des möglicherweise entstandenen *α*-Naphthols schüttelte man jene mit Natronlauge aus, säuerte die wäbr. Phase an und ätherte sie aus. Beim Verjagen des Äthers verblieben Spuren eines braunen Harzes, in dem kein Naphthol nachzuweisen war. Aus dem mit Natronlauge behandelten Äther wurden in der oben beschriebenen Weise 114 mg *Biphenyl* vom Schmp. 60–62° und 23 mg *Triphenyl* vom Schmp. 185–190° isoliert.

#### Mit Titanverbindungen

*Mit Titan(II)-chlorid:* Zu 4 mMol Titan(II)-chlorid, das aus Titan(IV)-chlorid und Titan bereitet war<sup>30</sup>, in 10 ccm absol. Äther ließ man 5.5 mMol *o*-Dilithium-benzol in 24 ccm Äther zutropfen, wobei die rote Farbe unter Erwärmung verschwand. Nach eintägigem Schütteln war der GILMAN-Test nur noch schwach positiv. Nach der Hydrolyse saugte man vom Bodenkörper ab, der mit Dioxan ausgekocht wurde. Der eingedampfte Auszug lieferte nach Digerieren mit Cyclohexan und Umkristallisation aus Benzol 1.6 mg *Oktaphenyl* vom Schmp. 400–405°. Bei der weiteren Aufarbeitung der Mutterlaugen und der äther. Phase erhielt man 18 mg *Biphenyl* vom Schmp. 60–66° und 58 mg *Triphenyl* vom Schmp. 190–193°.

*Mit Titansäure-tetraäthylester:* 10 mMol davon<sup>31</sup> in 10 ccm absol. Äther wurden mit 11 mMol *o*-Dilithium-benzol in 55 ccm Äther umgesetzt. Nach eintägigem Schütteln (GILMAN-Test noch schwach positiv) wurde die Mischung mit Wasser zersetzt, wobei der entstehende schwarze Niederschlag Gas entwickelte und sich blau färbte (Titan(III)-oxydhydrat). Die Aufarbeitung lieferte 160 mg *Biphenyl* vom Schmp. 62–68° und 275 mg *Triphenyl* vom Schmp. 192–195°.

#### Mit Eisen(II)-chlorid

a) *Ohne Kühlung:* Einer Suspension von 9 mMol Eisen(II)-chlorid in 10 ccm absol. Äther ließ man 9 mMol *o*-Dilithium-benzol in 45 ccm Äther zutropfen, wobei das Solvens in leichtes Sieden geriet und eine dunkelbraune Farbe annahm. Nach 3 tägigem Schütteln war der GILMAN-Test negativ. Bei der Aufarbeitung erhielt man 240 mg *Biphenyl* vom Schmp. 65–67° und 67 mg *Triphenyl* vom Schmp. 187–191°.

b) *Unter Kühlung:* Zu 9 mMol Eisenchlorid in 10 ccm Äther ließ man bei –70° im Laufe von 30 Min. 8 mMol *o*-Dilithium-benzol in 40 ccm Äther zutropfen (keine sichtbare Reaktion) und hielt die Mischung 2 Stdn. lang auf –40° bis –30°, wobei die rote Farbe in Dunkelbraun überging. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur im Laufe von weiteren 90 Min. schüttelte man das Reaktionsgut 10 Tage (GILMAN-Test jetzt negativ). Aus dem Rückstand ließ sich nach der Hydrolyse keine definierte Verbindung isolieren. Die äther. Phase enthielt 0.59 g

<sup>30</sup>) W. KLEMM und L. GRIMM, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 198 [1942].

<sup>31</sup>) D. W. MACCORQUODALE und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1938 [1928].

einer harzigen Masse, die an 60 g Aluminiumoxyd mit 280 ccm Cyclohexan/Benzol (10:1), 150 ccm Benzol, 100 ccm Chloroform und 100 ccm Aceton chromatographiert wurde. Die ersten 4 Eluate wurden in tiefsiedendem Petroläther gelöst und mit den Petrolätherextrakten des folgenden Triphenylens an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Hierbei wurden in dieser Folge isoliert: 111 mg *Biphenyl* vom Schmp. 64–68°, 10 mg *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 110–113°, 3 mg einer Substanz, die bei 154–156.5° (aus Äthanol) schmolz und möglicherweise *o-Quinquiphenyl* ist, 8 mg *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 210–212° und 61 mg *Triphenylen* vom Schmp. 191–193°.

#### Mit Kobalt(II)-chlorid

a) *Ohne Kühlung*: 10 mMol entwässertes *Kobalt(II)-chlorid* und 10  $\mu$ Mol *o-Dilithium-benzol* in 72 ccm Äther wurden vereinigt und 2 Tage lang geschüttelt, wonach der GILMAN-Test nur noch schwach positiv ausfiel. Nach der Hydrolyse lieferte lediglich die Ätherphase definierte Kohlenwasserstoffe; 50 mg *Biphenyl* vom Schmp. 62–67°, 3 mg *Tetraphenylen* vom Schmp. 230–231° und 149 mg *Triphenylen*, das durch Sublimation gereinigt wurde.

b) *Unter Kühlung*: 8 mMol entwässertes *Kobalt(II)-chlorid* wurden mit 10 ccm absol. Äther überschichtet und bei –70° mit 8 mMol *o-Dilithium-benzol* in 38 ccm Äther versetzt (keine sichtbare Reaktion). Bei –40° schlug die rote Farbe nach Gelbbraun um, und der Bodenkörper wurde schwarz. Das Schlenk-Rohr wurde 90 Min. auf –40° bis –30° gehalten, langsam auf 0° erwärmt und danach bei Raumtemperatur eine Woche geschüttelt (GILMAN-Test jetzt negativ). Auch hier ließ sich nach der Hydrolyse aus dem Bodenkörper nichts Definiertes isolieren. Aus der Ätherphase erhielt man 44 mg *Biphenyl* vom Schmp. 66–70°, 7 mg *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 212–214° und 195 mg *Triphenylen* vom Schmp. 189–192°, das zur Analyse und für Vergleichszwecke aus Cyclohexan und Benzol umkristallisiert wurde und verfilzte Nadeln vom Schmp. 195.2–195.7° lieferte.

$C_{18}H_{12}$  (228.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.61 H 5.42

c) *Umsetzung von o-Phenylen-bis-magnesiumbromid mit Kobalt(II)-chlorid in Furan*: Zu einer Lösung von 10 mMol *o-Phenylen-bis-magnesiumbromid* in 48 ccm Äther fügte man 17 ccm absol. *Furan* und anschließend bei 0° 10 mMol wasserfreies *Kobalt(II)-chlorid*, wobei sofort eine Reaktion unter Schwärzung und Erwärmung einsetzte. Nach mehrstündigem Schütteln war der GILMAN-Test negativ. — Die Aufarbeitung lieferte 50 mg *Biphenyl* vom Schmp. 60–62° und 167 mg *Triphenylen* vom Schmp. 187–190°, aber kein Oxido-dihydro-naphthalin (VII). — Ein weiterer bei –70° eingeleiteter Ansatz ergab neben *Biphenyl* 30 % an *Triphenylen* vom Schmp. 185–190°, ohne daß das Endoxyd VII nachzuweisen war.

#### Mit Nickel(II)-chlorid

a) *Ohne Kühlung*: Bei der Vereinigung von 6 mMol wasserfreiem *Nickel(II)-chlorid* mit 6 mMol *o-Dilithium-benzol* in 30 ccm Äther verschwand die rote Farbe sofort, und der hellgelbe Bodenkörper färbte sich schwarz; nach 8 tägigem Schütteln war der GILMAN-Test noch positiv. Nach der Hydrolyse wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und mit verd. Salzsäure behandelt, wobei *Oktaphenylen* ungelöst blieb; es schmolz nach Umkristallisation aus Benzol und Vakuumsublimation bei 421–423°; Ausb. 45 mg. — Die eingedampfte äther. Lösung wurde an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert und mit 150 ccm Cyclohexan, 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (1:1), 100 ccm Benzol, 100 ccm Chloroform und 150 ccm Aceton eluiert. Die erhaltenen Fraktionen wurden durch Digerieren mit Petroläther, Umkristallisieren aus Äthanol und Vakuumsublimation gereinigt; hierbei wurden weitere 4 mg *Oktaphenylen* gewonnen, außerdem 97 mg *Biphenyl* vom Schmp. 64–65°, 26 mg *Triphenylen* vom Schmp. 192–193° und 32 mg *Tetraphenylen* vom Schmp. 225–226°.

b) *Unter Kühlung*: 8.5 mMol *Nickel(II)-chlorid* wurden mit 10 ccm absol. Äther überschichtet und bei  $-70^{\circ}$  tropfenweise mit einer Lösung von 8 mMol *o-Dilithium-benzol* in 40 ccm Äther versetzt (keine sichtbare Reaktion). Bereits bei  $-60^{\circ}$  färbte sich der Bodenkörper dunkel, und die rote Lösungsfarbe schlug in Schmutzig-braunrot um. Man ließ die Mischung 2 Std. bei  $-40^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}$  stehen und sich im Laufe von 90 Min. auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 2tägigem Schütteln war der GILMAN-Test noch positiv, nach 14 Tagen negativ. — Die Aufarbeitung in der oben angegebenen Weise lieferte 66 mg *Biphenyl* vom Schmp.  $68-70^{\circ}$ , 14 mg *o-Sexiphenyl* vom Schmp.  $205-215^{\circ}$ , 2 mg *Triphenylen* vom Schmp.  $190-194^{\circ}$ , 91 mg *Tetraphenylen* vom Schmp.  $227-230^{\circ}$  und 157 mg *Okta-phenylen* vom Schmp.  $422-424^{\circ}$ .

© Verlag Chemie, GmbH. 1958

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 0465516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 7430, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Dresdner Bank A. G., Mannheim, P 2, 10-13. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.