

GEORG WITTIG, ERWIN HAHN und WERNER TOCHTERMANN

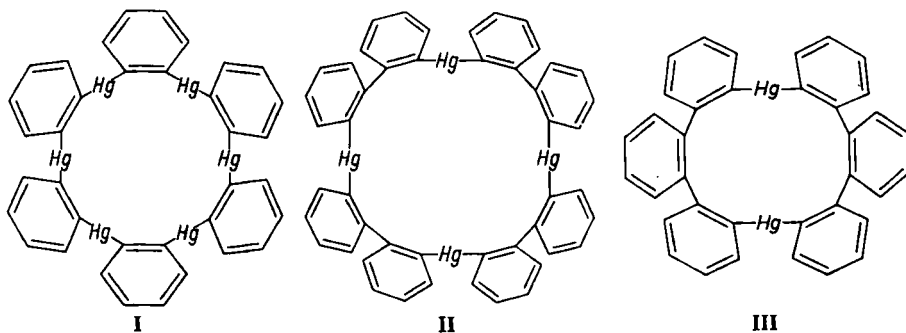
Vom *o*-Terphenylen-quecksilber zum 1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl-Radikal

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Juli 1961)

Die Bildung von Phenylen-quecksilber (I) aus *o*-Dibrombenzol und Alkali-metallamalgam in Äther wird in Solventien größerer Polarität zugunsten der von *o*-Terphenylen-quecksilber (III) zurückgedrängt; ein Phänomen, das diskutiert wird. Aus III ließ sich über die Stufenfolge VIII, IX das Bis-[1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl] (X) synthetisieren, das aus den hier erörterten Gründen sehr viel schwieriger als das ebenfalls präparierte Bis-[1-phenyl-dibenzo-cycloheptatrienyl] (XIII) eine Radikaldissoziation eingeht und mit Chinon den zugehörigen Hydrochinonäther liefert.

Wie frühere Versuche zeigten, ist das aus *o*-Dibrombenzol mit Natriumamalgam in Äther erhältliche *Phenylen-quecksilber* (I) hexamer¹⁾ und das durch Umsetzung von *o*-Dilithium-diphenyl mit Quecksilberchlorid entstehende *o*-Diphenylen-quecksilber (II) tetramer²⁾.



In der Erwartung, daß sich die Ausbeuten des aus *o*-Dibrombenzol und Natriumamalgam hervorgehenden I steigern lassen, wenn man anstelle von Äther stärker polare Solventien verwendet, wurde die Reaktion in Glykoldimethyläther wiederholt. Hierbei stellte man fest, daß I nur zu 5–9% entstand und neben geringen Mengen an Biphenylen, Triphenylen und *o*-Terphenyl als Hauptprodukt eine neue quecksilberorganische Verbindung vom Schmp. 292–293° zu isolieren war. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des aus Toluol³⁾ umkristallisierten Präparates ergaben die Summenformel $C_{36}H_{24}Hg_2$. Kochen in äthanolischer Salzsäure lieferte *o*-Terphenyl

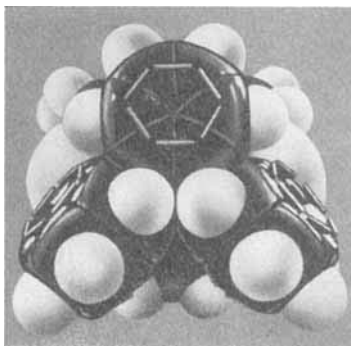
1) G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, Chem. Ber. 91, 883 [1958]; D. GRDENIC, Chem. Ber. 92, 231 [1959].

2) G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. 90, 875 [1957].

3) Umkristallisation aus Dimethylformamid lieferte ein Präparat, das pro Mol. III ein Mol. Solvens hartnäckig festhielt.

vom Schmp. 52–53° und Erhitzen mit Silberpulver⁴⁾ Triphenylen, wonach es sich bei der fraglichen Verbindung um *o*-Terphenylen-quecksilber (III) handeln muß⁵⁾.

Das Ringgefüge von I, II und III wird durch die Tendenz des Quecksilbers bestimmt, seinen Valenzwinkel von 180° zu erhalten. Das Kalottenmodell von III gibt ein Bild von der Raumordnung.



o-Terphenylen-quecksilber (III); die beiden Quecksilberkalotten sind rechts und links hinter der Terphenylengruppe z. T. sichtbar

In systematischen Untersuchungen mit dem Ziele, die Ausbeuten von I und III in Abhängigkeit von der Natur des Alkalimetalls und Lösungsmittels zu ermitteln, wurden jeweilig 20 mMol *o*-Dibrombenzol mit 50 mMol Alkalimetallamalgam der formalen Zusammensetzung MeHg₁₀ in 50 ccm Solvens umgesetzt. Das dabei entstehende *o*-Phenyl-quecksilber war als unlöslicher Niederschlag leicht abzutrennen; die übrigen Reaktionsprodukte wurden chromatographisch über Aluminiumoxyd getrennt. Über das Resultat informiert die folgende tabellarische Übersicht.

Ausbeuten von I und III in Abhängigkeit von der Natur des Alkalimetalls und des Lösungsmittels

Amalgam	Solvens	I %	III %	Biphenylen %	Triphenylen %
LiHg ₁₀	Äther	33	—	10.5	—
NaHg ₁₀	Äther	52	8	5	—
KHg ₁₀	Äther	19	12	2	—
LiHg ₁₀	THF ^{*)}	15	20	1	1.5
NaHg ₁₀	THF	14	31	4	3
KHg ₁₀	THF	7	36	4.5	9.5
LiHg ₁₀	GDM ^{**)}	1	—	2	0.5
NaHg ₁₀	GDM	6	36.5	0.5	5
KHg ₁₀	GDM	8	34	2	17.5

^{*)} THF = Tetrahydrofuran ^{**)} GDM = Glykoldimethyläther

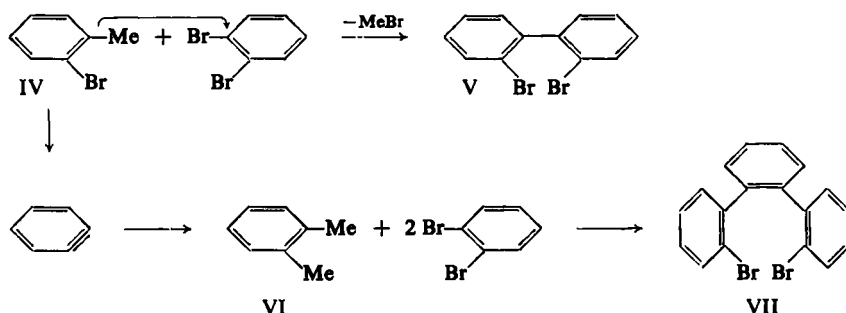
Neben den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen erhielt man stets noch harzige Beiprodukte, aus denen sich in Äthanol leicht lösliche Anteile abtrennen ließen, die zwischen 54–90° schmolzen und aufgrund von Analyse und orientierender

⁴⁾ G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

⁵⁾ In Übereinstimmung mit der Formel III zeigte das IR-Spektrum wie das von I und II bei 13.2 bis 13.7 μ die Banden des orthosubstituierten Benzols.

Molekulargewichtsbestimmung die angenäherte Zusammensetzung $C_{18}H_{12}Br_2$ besaßen. Da eine Probe davon (0.5 g) nach Brom-Lithium-Austausch auf dem üblichen Wege, nach Alkoholyse und Chromatographieren Diphenyl (40 mg) und o-Terphenyl (170 mg) lieferte, ist damit nachgewiesen, daß die bei $54-90^\circ$ schmelzende Fraktion im wesentlichen 2,2'-Dibrom-diphenyl und 2,2''-Dibrom-o-terphenyl enthielt. Das geringe Kristallisationsvermögen der letzteren Verbindung zeigte auch das aus III mit Brom rein dargestellte Präparat vom Schmp. $74-83^\circ$; eine Erscheinung, die auf eine Atropisomerie zurückgeführt werden muß⁶⁾.

Ein Vergleich der in der Tabelle aufgeführten Ausbeuten lehrt, daß stärkere Polarität der Solventien einerseits und zunehmend elektropositiver Charakter des Alkalimetalls andererseits die Bildung von o-Terphenylen-quecksilber begünstigen⁷⁾. Die Erklärung hierfür ist naheliegend. Zunächst wandelt sich o-Dibrombenzol in orthometalliertes Brombenzol (IV) um, das zum o,o'-Dibrom-diphenyl (V) weiterreagiert:

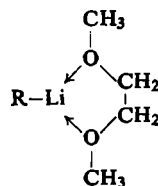


H. GILMAN und B. J. GAY⁸⁾ konnten zeigen, daß o-Dibrombenzol mit einem halben Mol. Butyllithium in Tetrahydrofuran V in 74-proz. Ausbeute bildet, während aus dem gleichen Ansatz in Äther V nicht zu isolieren war. Das gegenüber Äther stärker polare Tetrahydrofuran fördert also die kationische Abtrennung des Alkalimetalls, die auch mit zunehmend elektropositivem Charakter des Metallsubstituenten begünstigt wird, und damit die nucleophile Verdrängung des Bromanions aus der o-Dibrombenzol-Molekel unter Bildung von V, das nun sinngemäß mit IV oder über o-Brom-o'-metall-diphenyl mit o-Dibrombenzol zum o,o''-Dibrom-o-terphenyl (VII) weiterreagiert. Daß V nur in geringen Mengen auftritt und das Folgeprodukt II nicht nachweisbar ist, muß darauf zurückgeführt werden, daß IV bevorzugt in einer intramolekular sich abspielenden nucleophilen Verdrängung in Dehydrobenzol übergeht; das daraus hervorgehende o-Dimetall-benzol (VI) kondensiert sich mit zwei Molekeln

⁶⁾ Vgl. dazu die Atropisomerie des *Dijod-o-sexiphenyls*, G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. **90**, 881 [1957].

⁷⁾ Das aus der Reihe fallende Verhalten des o-Dibrombenzols gegenüber Lithiumamalgam in *Glykoldimethyläther* steht mit der komplexbildenden Tendenz des Solvens in Zusammenhang; offenbar sind die intermediär auftretenden lithiumorganischen Verbindungen durch Koordination mit dem Lösungsmittel so weitgehend stabilisiert, daß sie nicht zu den quecksilberorganischen Derivaten weiterreagieren können; vgl. G. WITTIG, Naturwissenschaften **30**, 697 [1942]; G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. **599**, 4, 9 [1956].

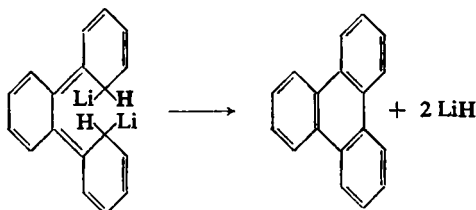
⁸⁾ J. org. Chemistry **22**, 449 [1957].



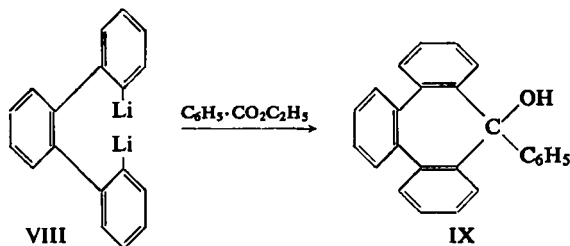
o-Dibrombenzol zu VII. *o*-Dibrombenzol und das in rascher Stufenfolge entstehende Dibrom-terphenyl VII bilden unter der Einwirkung des *Amalgams* schließlich I und III.

Die Synthese von Terphenylen-quecksilber öffnete den Weg zum *o,o''*-Dilithium-*o*-terphenyl (VIII), das bei mehrtägigem Schütteln von III mit Lithium in Äther eine rotbraune Lösung bildete, während *o*-Dilithium-diphenyl eine gelbbraune²⁾ und *o*-Dilithium-benzol eine tiefrote¹⁾ Färbung zeigen. Die Alkoholyse von VIII führte zum *o*-Terphenyl und die Carboxylierung zur *o*-Terphenyl-*o,o''*-dicarbonsäure, die sich als identisch mit einem auf anderem Wege⁹⁾ hergestellten Präparat erwies.

Die Umsetzung von VIII mit Nickel(II)-chlorid in Äther lieferte 61% *Triphenylen*, das bemerkenswerterweise auch bei Einwirkung von Lithium auf *o*-Terphenyl in 30-proz. Ausbeute entstand. Diese in ihrem Chemismus noch unklare Cyclodehydrierung nimmt ihren Weg vielleicht über eine Lithium-Addition und Lithiumhydrid-Abspaltung gemäß¹⁰⁾:



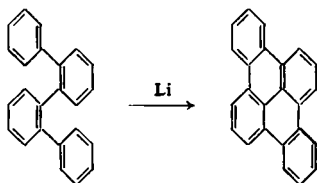
Bei Umsetzung von VIII mit Benzoesäure-äthylester erhielt man in 52-proz. Ausbeute *1*-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrienol-(1) (IX)¹¹⁾:



das sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löste und mit Wasser wieder unverändert ausfällbar war; ein Hinweis darauf, daß IX ein stabiles Carboniumion bildet.

⁹⁾ R. G. SHUTTLEWORTH, W. S. RAPSON und E. T. STEWART, J. chem. Soc. [London] 1944, 71.

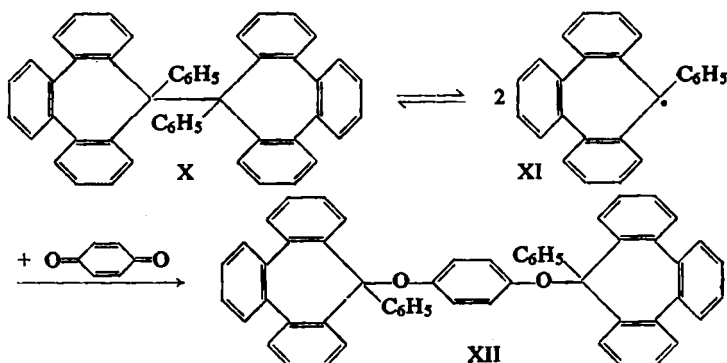
¹⁰⁾ Vgl. C. HANSCH und C. F. GEIGER, J. org. Chemistry 23, 477 [1958]; bei einer analogen Umsetzung von *o*-Quaterphenyl mit Lithium in Äther ließ sich *1,2;6,7*-Dibenzpyren isolieren, wie im experimentellen Teil beschrieben wird:



¹¹⁾ Das *Tribenzotropon* wurde bereits von M. STILES und A. J. LIBBEY, J. org. Chemistry 22, 1243 [1957], auf anderem Wege hergestellt.

Andererseits ließ sich das aus IX durch Reduktion mit Jod und rotem Phosphor in Eisessig erhaltliche *1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrien* (IX, H statt OH) mit lithiorganischen Agenzien in Äther zu einer roten Lösung anionisieren, aus der nach Hydrolyse der Ausgangskohlenwasserstoff unverändert resultierte.

Die sich aufdrängende Analogie zum Trityl-Kation einerseits und zum Trityl-Anion andererseits lud dazu ein, die Eigenschaften des radikalischen *1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyls* (XI) zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde IX mit Thionylchlorid in Pyridin zum Chlorid (IX, Cl statt OH) abgewandelt, das sich — farblos wie Tritylchlorid — mit Naturkupfer C in siedendem Benzol¹²⁾ unter Stickstoff enthalogenieren ließ. Man isolierte einen schwach rosa schimmernden Kohlenwasserstoff, der unter Stickstoff bei 255–256.5° unter Dunkelrotfärbung¹³⁾ schmolz und der Analyse nach dem erwarteten Dimeren X entsprach:



Seine Molekulargewichtsbestimmung in Phenanthren in schwachgelber Schmelze ergab das die Struktur X sichernde Molekulargewicht ca. 600, während aus der intensiv roten Campher-Schmelze ein wesentlich tiefer liegendes Molekulargewicht mit 300 bis 400 errechnet wurde.

Daß hier eine Radikaldissoziation im Sinne des temperaturabhängigen Gleichgewichts $X \rightleftharpoons XI$ vorliegt, und daß die 1- und 1'-Kohlenstoffatome in X die Orte radikalischer Reaktivität sind, folgt aus dem Verhalten gegenüber *p*-Benzochinon¹⁴⁾, das in siedender benzolischer Lösung den Hydrochinonäther XII lieferte. XII zersetzte sich bei 313–315° unter Abspaltung von Chinon, das in gelben Nadeln absublimierte. Aus dem Befund, daß XII beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure das Carbinol IX in 70-proz. Ausbeute bildete, muß man schließen, daß das Kohlenstoffskelett im Radikal XI unverändert blieb und daß Rekombination zu X wie Umsetzung mit Chinon lediglich über 1-Positionen erfolgten.

¹²⁾ Nach der Methode von W. SCHLENK und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 372, 1 [1910].

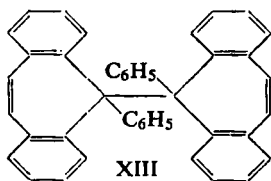
¹³⁾ Während die karminrote Schmelze bei der Aufnahme des Elektronenspin-Resonanzspektrums (im Schmelzpunktsröhrchen bei Raumtemperatur) ein eindeutiges Resonanzsignal zeigte, das auf das „eingefrorene“ Radikal XI mit einem ungepaarten Elektron hindeutete, lieferte eine farblose Probe von X auch bei hoher Verstärkung kein Resonanzsignal. Für die Aufnahme und Interpretation der Spektren sind wir Herrn Dr. K. H. HAUSSER, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, zu Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ Bereits J. SCHMIDLIN und Mitarbb. haben Triphenylmethyl mit Chinon zum zugehörigen Hydrochinonäther umgesetzt; Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1300 [1910].

Die weiteren Beobachtungen, daß die Radikaldissoziation erst bei höheren Temperaturen sichtbar wird, und daher auch die Bildung von XII erst bei 80° mit merklicher Geschwindigkeit einsetzt, weist darauf hin, daß beim Radikalzerfall ein höherer Energieberg als etwa beim Hexaphenyläthan überschritten werden muß.

Eine Erklärung hierfür wird man mit E. HEILBRONNER und Mitarbb.¹⁵⁾, die die Aciditäten benzologer Tropylium-Kationen miteinander verglichen, darin zu suchen haben, daß die drei anellierten Benzolkerne in X bzw. XI den aromatischen Charakter des Cycloheptatrienyl-Systems abschwächen und infolge der „hart im Raume sich stoßenden“ orthoständigen Wasserstoffatome die Einebnung des Siebenringes verhindern. Daher muß man beim Übergang vom Kohlenwasserstoff X, in dessen Molekel mit tetraedrischer Anordnung der Liganden am C-1-Atom der Verlust an Delokalisierungsenergie beim Heraustreten der Bindungen aus einer Ebene weniger ins Gewicht fällt, zum trigonal ebenen Radikal XI einen zusätzlichen Energiebetrag aufwenden, um XI entgegen den abstoßenden Kräften der Wasserstoffatome möglichst planar zu erhalten. Die auffällige Erscheinung, daß sich das mit roter Farbe gelöste Radikal XI beim Abkühlen der Lösung nur zögernd dimerisiert, und daß bei raschem Kühlen der Radikalzustand „eingefroren“ wird, ist noch ungeklärt und kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß die zur Rekombination XI → X erforderliche C,C-Begegnung hier statistisch seltener als beim Triphenylmethyl ist.

Wenn die erschwerte Radikaldissoziation wirklich auf die sterisch sich hindernden orthoständigen Benzolwasserstoffatome zurückgeht, dann sollte der Kohlenwasserstoff XIII, dem der sperrende 4.5-Benzolring fehlt, leichter als X in seine Radikale zerfallen.



Das zur Synthese von XIII benötigte 1-Chlor-1-phenyl-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrien wurde bereits von W. TREIBS und H. J. KLINKHAMMER¹⁶⁾ präpariert. Die Enthalogenierung mit Silberamalgam unter Stickstoff lieferte die farblose Verbindung XIII vom Schmp. 187–188,5°,

die sich in der Tat in Benzol bereits bei Raumtemperatur mit gelber, in der Wärme sich vertiefender und beim Abkühlen verblassender Farbe löste¹⁷⁾.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Phenanthren und Naphthalin wiesen auf weitgehenden Radikalzerfall hin. Die Umsetzung von XIII mit Chinon lieferte bereits in der Kälte rasch den zugehörigen Hydrochinonäther, der sich bei 244–245° unter Abgabe von Chinon — analog seinem Benzologen XII — zersetzte und bei Säurebehandlung zum 1-Phenyl-dibenzo-cycloheptatrienol-(1) aufspalten ließ.

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta **43**, 1221 [1960].

¹⁶⁾ Chem. Ber. **84**, 671 [1951].

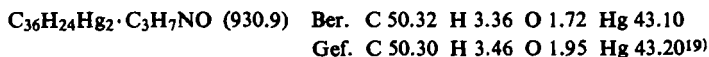
¹⁷⁾ Daß das 1,2-Diphenyl-1,1':2,2'-bis-diphenyl-äthan zum Unterschied vom Vinyl- homologen XIII und auch Hexaphenyläthan erst bei höheren Temperaturen, nämlich bei etwa 130°, zu zerfallen beginnt, obwohl im 9-Phenylfluorenyl-Radikal die planare Anordnung zweier Benzolkerne bereits vorgegeben ist, dürfte mit H. E. BENT und J. E. CLINE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1624 [1936], darauf zurückzuführen sein, daß in jenem Dimeren die beiden Benzolringe zum Fluorensystem nach rückwärts zusammengezogen sind und daher die Radikaldissoziation begünstigende sterische Hinderung hier schwächer ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

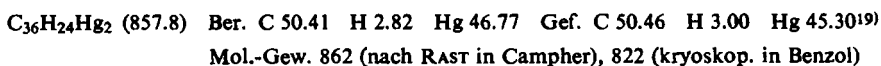
A. Vom o-Terphenylen-quecksilber

o-Dibrombenzol und Natriumamalgam in Glykoldimethyläther: Eine Lösung von 20 mMol *o*-Dibrombenzol vom Schmp. 6–6.5°¹⁸⁾ in 50 ccm absol. Glykoldimethyläther wurde unter Stickstoff mit 50 mAtom amalgamiertem Natrium (1-proz.) geschüttelt, wobei das Solvens ins Sieden geriet. Nach der lebhaften Umsetzung (ca. 15 Min.) und nach zweitägigem Schütteln dekantierte man vom verbliebenen Quecksilber und abgeschiedenen *o*-Phenylen-quecksilber, das, aus Dimethylformamid umkristallisiert, bei 323–325° (Zers.) schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁾); Ausb. 6%, bez. auf *o*-Dibrombenzol.

Beim Einengen der dekantierten Lösung i. Vak. fiel *o*-Terphenylen-quecksilber aus, dessen braune Beimengungen durch Waschen mit eiskaltem Äther entfernt wurden. Umkristallisation aus Dimethylformamid lieferte ein farbloses Präparat vom Schmp. 292–293° (Zers.), das laut Analyse 1 Mol. Solvens enthält; Ausb. 36.5%, bez. auf *o*-Dibrombenzol.



Für weitere Umsetzungen wurde aus Toluol umkristallisiertes Terphenylen-quecksilber eingesetzt.



Das Filtrat vom Terphenylen-quecksilber mitsamt dem Waschäther hinterließ nach dem Eindampfen einen braunen Rückstand, der in Cyclohexan über Aluminiumoxyd (Woelm) chromatographiert wurde. Das erste Eluat war ein Öl (0.2 g), aus dem bei 100–110° (13 Torr) 8 mg *Biphenylen* vom Schmp. 109–110° heraussublimierten (Misch-Schmp. auch über sein rotes Pikrat). Im Rückstand ließ sich durch Papierchromatographie und Farbttest nach L. SILVERMAN und W. BRADSHAW²⁰⁾ *o*-Terphenyl nachweisen. — Aus dem zweiten Eluat wurden 80 mg *Triphenylen* vom Schmp. 194–195° isoliert (Mischprobe). Die anschließenden Fraktionen enthielten noch 370 mg *o*-Terphenylen-quecksilber, die bei der oben angegebenen Ausbeute miteinbezogen sind.

o-Dibrombenzol und Kaliumamalgam in Tetrahydrofuran²¹⁾: 20 mMol *o*-Dibrombenzol in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff mit 50 mAtom amalgamiertem Kalium der formalen Zusammensetzung KHg₁₀ geschüttelt, wobei sofort eine Reaktion unter Wärmeentwicklung einsetzte, die nach ca. 30 Min. abklang. Nach zweitägigem Schütteln fügte man Wasser hinzu und trennte die Lösung vom Quecksilber und Niederschlag ab, der mit Wasser ausgekocht und mit wenig heißem Toluol extrahiert wurde. Das ungelöst gebliebene *o*-Phenylen-quecksilber schmolz nach Umkristallisation aus Dimethylformamid bei 324–325° (Zers.); Ausb. 7%, bez. auf Dibrombenzol. Die dekantierte Lösung zusammen mit dem Toluolauszug wurde bei 13 Torr von den Solventien befreit und der Rückstand in 40 ccm Cyclohexan an 250 g neutralem Aluminiumoxyd (Woelm) chromatographiert. Eluieren mit Cyclohexan lieferte 4.5% *Biphenylen* vom Schmp. 110–111° (durch Sublimation gereinigt) und anschließendes Eluieren mit Toluol 36% *o*-Terphenylen-quecksilber, das nach Umkristallisation aus wenig Toluol bei 290–292° schmolz; die Mutterlauge wurde vom

¹⁸⁾ Der BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt.

¹⁹⁾ Nach E. SCHULEK und St. FLODERER, Z. analyt. Chem. 96, 388 [1934].

²⁰⁾ Analytic. Chem. 27, 96 [1955].

²¹⁾ Über die weiteren der tabellarischen Zusammenstellung S. 432 zugrundeliegenden Versuche s. Dissertat. ERWIN HAHN, Univ. Heidelberg 1960.

Toluol befreit und der Rückstand auf 170–180° (13 Torr) erhitzt, wobei 9.5% *Triphenylen* vom Schmp. 195–196° (aus Äthanol) absublimeren.

Die weiteren mit Chloroform eluierten Fraktionen enthielten amorphe, braungefärbte Substanzen, die halogenhaltig waren. Diese gesammelten Eluate wurden mit Äthanol ausgezogen, die löslichen Anteile, die zwischen 54 und 90° schmolzen, erneut chromatographiert, mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol eluiert, wobei das Gemisch praktisch unverändert blieb.

$C_{18}H_{12}Br_2$ (388.1) Ber. C 55.72 H 3.11 Gef. C 55.40 H 4.18

Mol.-Gew. 438 (nach RAST in Campher)

0.5 g der Substanz in 10 ccm absol. Äther wurden bei –70° mit 10 mMol Butyllithium in Äther umgesetzt und nach Zugabe von 20 ccm Methanol bei Raumtemperatur mit verd. Salzsäure behandelt. Der Rückstand der Ätherphase wurde in Cyclohexan über 40 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Beim Eluieren mit Cyclohexan erhielt man als erste Fraktion 43 mg *Diphenyl* vom Schmp. 69–70° (über Sublimation gereinigt, Mischprobe) und als zweite Fraktion 170 mg *o-Terphenyl*, das durch Umkristallisation aus wenig Petroläther bei –10° gereinigt wurde, Schmp. 58–59° (Mischprobe).

Präparative Darstellung von o-Terphenylen-quecksilber: 9.5 g *o-Dibrombenzol* wurden mit *Natriumamalgam*, das aus 4.6 g Natrium und 15 ccm Quecksilber bereitet war, in 100 ccm absol. Glykoldimethyläther unter Stickstoff 30 Min. und nach Abklingen der lebhaften Reaktion noch 12 Stdn. geschüttelt. Nach Zugabe von Wasser trennte man im Scheidetrichter vom Quecksilber, fügte Äther hinzu und saugte *o-Phenylen-quecksilber* ab, das mit wenig Toluol ausgekocht wurde. Den toluollöslichen Anteil vereinigte man mit der Ätherphase und engte die Lösung ein, bis sich bereits in der Wärme Kristalle abzuscheiden begannen. Darauf wurde durch gleichzeitigen Zusatz von Toluol und Abdampfen des Glykoldimethyläthers dieser durch Toluol ersetzt, bis eine Lösung der Produkte in ca. 30 ccm Toluol vorlag. Beim Abkühlen kristallisierte schwach braun gefärbtes *o-Terphenylen-quecksilber* aus, das nach Umkristallisation aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle bei 292–293° schmolz; Ausb. 40–42%, bez. auf *Dibrombenzol*.

Umsetzungen des o-Terphenylen-quecksilbers

zu o-Terphenyl: 0.5 g III wurden mit 30 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Äthanol 4 Stdn. gekocht und das sich abscheidende Öl nach der Wasserdampfdestillation in Chloroform aufgenommen. Der nach Verjagen des Solvens verbleibende Rückstand erstarrte beim Animpfen mit *o-Terphenyl* und schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 52–53° (Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 55–56° bei 53–54°); Ausb. 62% d. Th.

zu Triphenylen: 0.5 g III wurden in inniger Mischung mit frisch vorbereitetem Silberpulver²²⁾ unter Stickstoff 10 Min. auf 280° erhitzt. Das entstandene *Triphenylen* wurde mit Benzol extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 195–196°; Ausb. 79% d. Th.

zu 2.2''-Dibrom-o-terphenyl: Man ließ 0.5 mMol III mit 2.5 mMol *Brom* in 3 ccm Eisessig 16 Stdn. stehen, vertrieb das überschüssige Brom durch Aufkochen, verdünnte die Lösung mit 100 ccm Wasser und ätherte die entstehende Suspension aus. Der Rückstand der Ätherphase wurde mit Petroläther behandelt, wobei geringe Mengen Quecksilberbromid ungelöst blieben, und nach Entfernen des Solvens in wenig heißem Methanol gelöst. Beim Abkühlen auf –60° schieden sich 140 mg *2.2''-Dibrom-o-terphenyl* in farblosen Kristallen ab, die auch nach weiterem Umkristallisieren ihr Schmelzintervall 74–83° nicht änderten; Ausb. 72% d. Th.

$C_{18}H_{12}Br_2$ (388.1) Ber. C 55.72 H 3.11 Br 41.19 Gef. C 55.85 H 3.18 Br 41.25

²²⁾ Hergestellt nach G. BRAUER, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“, S. 766, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1954.

B. zum 1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl-Radikal

2.2''-Dilithium-o-terphenyl und einige Reaktionen: 2 mMol *o-Terphenylen-quecksilber* wurden mit überschüssigem *Lithium* in Schnitzeln (ca. 80 mAtom) in 50 ccm absol. Äther unter Stickstoff 6 Tage lang geschüttelt. Nach Filtration der entweder rotbraunen oder olivgrünen Lösung über Glaswolle gelangte die lithiumorganische Verbindung unmittelbar zur Umsetzung.

o-Terphenyl: Bei der Methanolyse entfärbte sich die Lösung sofort. Nach Behandlung mit verd. Salzsäure wurde die Ätherphase eingedampft, der in wenig Cyclohexan gelöste Rückstand über Aluminiumoxyd filtriert und nach Verjagen des Solvens aus Petroläther bei ca. -20° umkristallisiert. Ausb. an *o-Terphenyl* vom Schmp. $56-57^{\circ}$ (Mischprobe) 63.5%, bez. auf eingesetztes III.

Triphenylen: Zu einer aus 7 mMol III hergestellten Lösung von *2.2''-Dilithium-o-terphenyl* in Äther fügte man bei -70° 14 mMol wasserfreies *Nickel(II)-chlorid* und rührte die nach Auftauen auf 0° sich schwarz färbende Mischung 2 Tage lang bei Raumtemperatur (Gilman-Test dann negativ). Nach Behandlung mit 2 *n* HCl und nach Verjagen des Äthers wurde der Rückstand in wenig Benzol über 200 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die beim Eluieren mit Cyclohexan/Benzol (5 : 1) anfallende kristalline Fraktion vom Schmp. $194-195^{\circ}$ ergab keine Schmelzpunktsdepression mit *Triphenylen*; Ausb. 61% d. Th.

o-Terphenyl-2.2''-dicarbonsäure: Das bei Umsetzung einer Dilithium-terphenyl-Lösung mit festem *Kohlendioxyd* erhaltene Reaktionsgut lieferte beim Ausziehen der Ätherphase mit Natronlauge, Ansäuern des Extraktes und erneutes Ausäthern *o-Terphenyl-dicarbonsäure*, die nach Umkristallisation aus Eisessig bei $261-262^{\circ}$ schmolz; Ausb. 45% d. Th. Bei weiterem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf $264-265^{\circ}$ (Mischprobe mit Vergleichspräparat⁹⁾).



Aus dem Neutralteil isolierte man nach Sublimation bei $170-190^{\circ}$ (13 Torr) 7% *Triphenylen* vom Schmp. $192-193^{\circ}$ (aus Äthanol, Mischprobe).

Triphenylen aus o-Terphenyl: 0.5 g *o-Terphenyl* wurden mit 0.25 g *Lithiumschnitzeln* in 50 ccm absol. Äther unter Stickstoff 24 Stdn. geschüttelt. Nach Entfernung des überschüssigen Metalls trennte man die klagelbe Lösung über Glaswolle vom grauschwarzen Niederschlag, der bei vorsichtiger Zugabe von Methanol heftig unter Wasserstoffentwicklung reagierte. Nach Behandlung von Niederschlag und Lösung mit Wasser hinterließ die Ätherphase beim Verjagen des Solvens *Triphenylen*, das nach Umkristallisation aus Benzol/Äthanol bei $194-195^{\circ}$ schmolz (Mischprobe); Ausb. 30% d. Th. — Aus der Mutterlauge ließen sich 0.25 g *o-Terphenyl* vom Schmp. $56-57^{\circ}$ zurückgewinnen.

1.2;6.7-Dibenzpyren aus o-Quaterphenyl: 1.5 g *o-Quaterphenyl*²³⁾ wurden mit 1.5 g *Lithium* in 100 ccm absol. Äther 6 Tage geschüttelt, wonach sich aus tieferer Lösung ein schwarz-roter Niederschlag gebildet hatte. Nach der Zersetzung mit Methanol fügte man Wasser hinzu und saugte das entstandene gelbe Pulver ab. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol (Zusatz von Aktivkohle) erhielt man 35 mg des in gelben Rhomben kristallisierenden *1.2;6.7-Dibenzpyrens* vom Schmp. $344-347^{\circ}$, das bei der Mischprobe mit einem bei 345.5 bis 348° schmelzenden Vergleichspräparat²⁴⁾ ohne Depression schmolz. Daneben isolierte man 40 mg farblose Nadeln, die sich bei $248-250^{\circ}$ unter Abscheidung von rotbraunen Kristallen aus der Schmelze zersetzten. Es ist anzunehmen, daß es sich um ein *Dihydro-dibenzpyren* handelt, da die Verbindung beim Erhitzen mit Palladium auf 350° praktisch quantitativ in *1.2;6.7-Dibenzpyren* übergang.

²³⁾ S. TH. BOWDEN, J. chem. Soc. [London] 1931, 1111.

²⁴⁾ G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. 90, 888 [1957].

Die vom gelben Pulver befreite Ätherphase hinterließ beim Abdestillieren des Solvens einen Rückstand, aus dem man durch Umkristallisation aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle 64% des eingesetzten *o*-Quaterphenyls vom Schmp. 116–117° zurückgewann.

1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrienol-(1) (*IX*): Eine aus 4.4 mMol III bereitete Lösung von 2.2''-Dilithium-*o*-terphenyl in Äther wurde mit 3.5 mMol Benzoesäure-äthylester versetzt, wobei die braunrote Farbe in Dunkelgrün umschlug (Gilman-Test negativ). Nach 4stdg. Stehenlassen wurde die jetzt hellgelbe Lösung mit 2 *n* HCl behandelt und der Rückstand der Ätherphase in Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das erste Eluat mit Benzol bestand aus 40 mg *o*-Terphenyl vom Schmp. 55–56°. Die weiteren Eluate lieferten das Carbinol *IX*, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 199–200° schmolz; Ausb. 52%, bez. auf Terphenylen-quecksilber.

$C_{25}H_{18}O$ (334.4) Ber. C 89.80 H 5.43 Gef. C 89.46 H 5.47
Mol.-Gew. 325 (nach RAST in Campher)

1-Chlor-1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrien: 1 g *IX* wurde in 22 ccm Thionylchlorid und 0.5 ccm Pyridin 2 Stdn. gekocht, danach das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand mit heißem Cyclohexan unter Zusatz einiger Tropfen Thionylchlorid ausgezogen. Beim Einengen der Lösung kristallisierte das Chlorid aus, das nach nochmaligem Umlösen aus Cyclohexan bei 196–197.5° schmolz; Ausb. 90% d. Th.

$C_{25}H_{17}Cl$ (352.9) Ber. Cl 10.05 Gef. Cl 9.92

Bis-[1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl] (*X*): 1.0 g *1-Chlor-1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrien* in 20 ccm absol. Benzol wurde mit 2 g entfettetem Naturkupfer C^{25} unter Stickstoff 2 Stdn. bei Raumtemperatur und anschließend 3 Stdn. in der Siedehitze gerührt, wobei das Solvens eine hellrote Farbe annahm. Nach Filtration über eine G3-Fritte in den anderen Schenkel eines Doppelschlenkrohres engte man die Lösung ein, saugte nach 4 Tagen bei 0° das rosa gefärbte Kristalliat ab, löste es durch Eindestillieren von Benzol aus dem ersten Rohr um und saugte den fast farblosen Kohlenwasserstoff *X* auf eine G3-Fritte, die mit NS 14.5-Schliffen versehen war. Nach Waschen mit luftfreiem Cyclohexan trocknete man ihn i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Eine Probe färbte sich beim Erhitzen im abgeschmolzenen Röhrchen unter Stickstoff ab 210° hellrot und schmolz bei 248.5–250° (255–256.5° korr.) zu einer dunkelroten Masse. Ausb. 31% d. Th.

$C_{50}H_{34}$ (634.8) Ber. C 94.60 H 5.40 Gef. C 94.61 H 5.83

Mol.-Gew. 606 (nach RAST in Phenanthren), 328 (nach RAST in Campher)

Zur Molekulargewichtsbestimmung waren schnelle Einwaage und Operationen unter Stickstoff erforderlich; die Schmelze in Phenanthren war hellgelb, die in Campher kräftig rot.

Die hellrote Mutterlauge von *X* entfärbte sich bei Luftzutritt sofort, und nach mehrtägigem Stehenlassen schieden sich 100 mg einer bei 230–240° sich zersetzenden Verbindung ab, die auf Grund der übereinstimmenden IR-Spektren mit dem nachstehend beschriebenen „Peroxid“ identisch sein dürfte.

Bis-[1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl]-peroxyd: In dem einen Schenkel eines Doppelschlenkrohres aus Jenaer Glas bereitete man aus 0.12 g Natrium und 120 g Quecksilber (alle Operationen unter Stickstoff) Natriumamalgam, fügte 75 ccm absol. Benzol und 1.6 g *1-Chlor-1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrien* hinzu und schüttelte die Mischung 4 Tage. Da es nicht gelang, das feinverteilte Quecksilber über der eingeschalteten G3-Fritte von der benzolischen Lösung abzutrennen, wurde an der Luft aufgearbeitet. Aus der eingeengten Lösung

²⁵⁾ Das verwendete Kupfer wurde mit Benzol, Aceton und Äther gewaschen, bei 150° i. Hochvak. getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

isolierte man 33% d. Th. des farblosen, bei 246–250° sich zersetzenden „*Peroxydes*“, dessen Struktur noch ungeklärt ist.

$C_{50}H_{34}O_2$ (666.8) Ber. C 90.06 H 5.14 Gef. C 89.77 H 5.43

Hydrochinon-bis-[1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl]-äther (XII): 1.8 mMol *1-Chlor-1-phenyl-tribenzo-cycloheptatrien* wurden mit 2 g gereinigtem *Kupferpulver* in 20 ccm absol. Benzol unter Rühren 2 Stdn. und nach Zugabe von 3.7 mMol *p-Benzochinon* noch 30 Min. gekocht. Nach Filtration der siedenden Mischung und nach dem Einengen (alle Operationen unter Stickstoff) kristallisierten 350 mg des *Hydrochinonäthers XII* vom Schmp. 290–295° aus, der nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 313–315° korr. (unter Stickstoff, Bräunung ab 280°, Absublimation von Chinon) schmolz; Reinausb. 37% d. Th.

$C_{56}H_{38}O_2$ (742.9) Ber. C 90.54 H 5.16 Gef. C 90.31 H 5.40

Umsetzung des wie oben hergestellten X mit Benzochinon bei Raumtemperatur lieferte nach 16stdg. Einwirkung nur 8% des Hydrochinonäthers XII.

Ätherspaltung: 0.1 g XII ließ man 1 Stde. in 10 ccm konz. Schwefelsäure stehen, zersetzte die schwarzgrüne Lösung mit Wasser, machte alkalisch und saugte das entstandene *Carbinol IX* ab, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 197–198° schmolz (Mischprobe); Ausb. 70% d. Th.

1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrien: Zu 0.75 g rotem Phosphor und 0.25 g Jod in 12 ccm Eisessig gab man nach 20 Min. 0.25 g Wasser und 1.0 g des *Carbinols IX* und kochte die Mischung 6 Stdn. Nach dem Filtrieren und der Zugabe von wäßrigem Natriumhydrogensulfid ätherte man aus, verjagte das Solvens und kristallisierte den Kohlenwasserstoff aus Äthanol um; Ausb. an der bei 191–193° (korr.) schmelzenden Verbindung 73% d. Th.

$C_{25}H_{18}$ (318.4) Ber. C 94.30 H 5.70 Gef. C 94.10 H 6.02

Metallierung: Eine Lösung von 0.6 mMol *1-Phenyl-tribenzo-cycloheptatrien* in 25 ccm absol. Äther ließ man zusammen mit 0.7 mMol einer äther. *Butyllithium*-Lösung 11 Tage stehen, wobei die Lösung orangerot wurde. Nach der Zersetzung mit Wasser erhielt man den Ausgangskohlenwasserstoff in 80-proz. Ausbeute zurück.

Bis-[1-phenyl-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatrienyl] (XIII): Zur Synthese von XIII wurde wie bei W. TREIBS und H. J. KLINKHAMMER¹⁶⁾ verfahren. Die Vorschrift zur Präparierung des *Dibenzo-cycloheptadienons* änderte man wie folgt ab: 11.3 g *Dibenzyl-o-carbonsäure* wurden bei 100° in 50 ccm *Polyphosphorsäure* eingerührt und das Gemisch 3 Stdn. auf 120–125° unter Rühren erhitzt. Nach Eingießen in Eiswasser ätherte man aus und destillierte das entstandene cyclische Keton vom Sdp._{0.15} 141–143°; Ausb. bis zu 85% d. Th.

6 g des weiterhin nach den Autoren hergestellten *1-Chlor-1-phenyl-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatriens* wurden mit 4.8 g Silberpulver und 3 ccm Quecksilber in 100 ccm absol. Benzol im evakuierten Doppelschlenkrohr 24 Stdn. unter Stickstoff geschüttelt, die gelbe Lösung wurde in den anderen Schenkel filtriert, das Benzol zurückkondensiert und unter Erwärmen beider Schenkel der Silberchlorid-Niederschlag mit heißem Benzol in mehrfacher Operation ausgezogen.

Das farblos ausfallende *Bis-[1-phenyl-dibenzo-cycloheptatrienyl]* schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei 187–188.5° (unter Stickstoff); Ausb. 0.8 g.

$C_{42}H_{30}$ (534.7) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.04 H 5.96

Mol.-Gew. 336 (nach RAST in Naphthalin), 386 (nach RAST in Phenanthren)

Der farblose Kohlenwasserstoff XIII löste sich in Benzol mit gelber Farbe, die sich beim Erwärmen vertiefte und beim Abkühlen verblaßte. Die Schmelzen in Naphthalin und Phenanthren waren gelb.

Hydrochinon-bis-[1-phenyl-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatrienyl]-äther: 3 mMol *1-Chlor-1-phenyl-dibenzo-cycloheptatrien* wurden in 50 ccm absol. Benzol unter Stickstoff mit 65 g 5-proz. Silberamalgam 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt (Lichtausschluß), und die entstandene gelbe Lösung wurde in den zweiten Schenkel des Doppelschlenkrohres dekantiert. Nach Zugabe von 3 mMol *Chinon* ging der z. T. bereits auskristallisierte Kohlenwasserstoff XIII unter Aufhellung der Mischung rasch in Lösung. Nach 24 Stdn. destillierte man das Solvens i. Hochvak. in den ersten auf -70° gekühlten Schenkel, ohne Raumtemperatur zu überschreiten. Umkristallisation des roh bei 233° (Zers.) schmelzenden Niederschlages aus Benzol an der Luft lieferte 29% d. Th. an Hydrochinonäther vom Schmp. $244-245^{\circ}$ (Zers.) (korr.).

$C_{48}H_{34}O_2$ (642.8) Ber. C 89.69 H 5.33 Gef. C 89.71 H 5.64

60 mg des *Hydrochinonäthers* gingen in 20 ccm konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe in Lösung. Nach 5 Min. goß man das Reaktionsgut in Wasser, machte alkalisch und ätherte aus. Das resultierende *1-Phenyl-dibenzo-cycloheptatrienol-(1)* schmolz nach Umkristallisation aus Petroläther bei $151-152^{\circ}$ (korr.) und gab mit dem authentischen Präparat¹⁶⁾ keine Schmelzpunktsdepression.
