

Heinz A. Staab und Fritz Binnig

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, VII¹⁾

Synthese und Eigenschaften von Hexa-*m*-phenylen und Octa-*m*-phenylen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. September 1966)

Aus der Reihe der bisher unbekanntenen Poly-*m*-phenylene wurden Hexa- und Octa-*m*-phenylen aus entsprechenden Arylen-dihalogeniden (z. B. 3,3'-Dibrom-biphenyl) durch Grignardierung und Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid oder Kobalt(II)-chlorid dargestellt. NMR-, UV-, IR-Spektren und andere Eigenschaften dieser Verbindungen wurden besonders unter dem Gesichtspunkt der π -Elektronen-Wechselwirkung im makrocyclischen System untersucht.

Die Entwicklung der Chemie nicht-benzoider Aromaten, die in der organischen Chemie des letzten Jahrzehnts einen so hervorragenden Platz einnimmt, hat die herkömmliche Definition des „aromatischen Charakters“ unzureichend werden lassen. Die benzoiden Aromaten werden heute vielfach nur als die besonders einfachen Extremfälle am einen Ende einer sehr breit aufgefaßten Aromatizitätsskala angesehen. Am anderen Ende dieser Skala ist die Abgrenzung aromatischer von nicht-aromatischen Verbindungen zunehmend schwieriger geworden und hängt im Einzelfalle sehr häufig ganz davon ab, welches von mehreren verfügbaren Aromatizitätskriterien zugrunde gelegt wird. Da für diese Problematik eine kritische Beurteilung des Verhältnisses von benzoider zu nicht-benzoider Aromatizität wichtig erscheint, haben wir versucht, an geeigneten Bindungssystemen einen experimentellen Beitrag zu der Frage zu leisten, wie weitgehend sich eine nicht-benzoider makrocyclische Konjugation gegenüber der π -Elektronen-Wechselwirkung innerhalb benzoider Untereinheiten durchzusetzen vermag. Neben der Untersuchung von Benzo-annulenen²⁾ und Benzo-dehydroannulenen³⁾ konnte unter diesem Gesichtspunkt eine vergleichende Betrachtung der Verbindungsreihe 1 bis 4 aufschlußreich sein.

Das [18]-Annulen (1), für das die Hückel-Regel aromatischen Charakter voraussehen ließ, ist in der Tat der Prototyp nicht-benzoider aromatischer Verbindungen, zumindest wenn der Ringstrom-Effekt als das entscheidende Aromatizitätskriterium angesehen wird⁴⁾. Die Verbindungen 2, 3 und 4 stehen insofern zum [18]-Annulen in Beziehung, als jede von ihnen ebenfalls einen 18gliedrigen inneren Ring aus sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen enthält, für den bei planarer oder doch nahezu

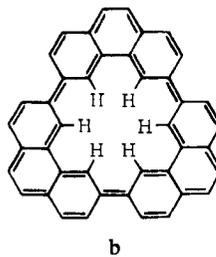
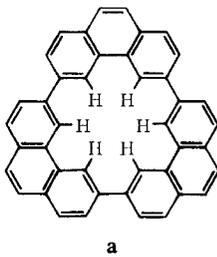
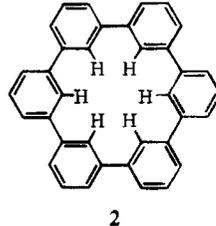
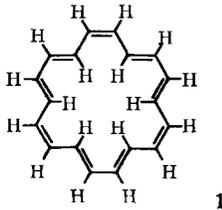
¹⁾ VI. Mittel.: G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London], im Druck.

²⁾ H. A. Staab, F. Graf und B. Junge, Tetrahedron Letters [London] 1966, 743.

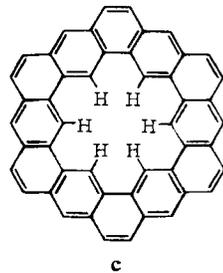
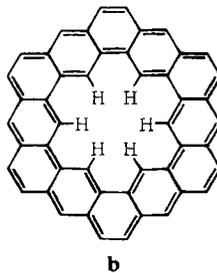
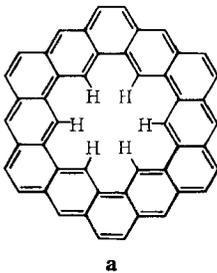
³⁾ H. A. Staab und F. Graf, Tetrahedron Letters [London] 1966, 751; s. auch I. D. Campbell, G. Eglinton, W. Henderson und R. A. Raphael, Chem. Commun. 1966, 87.

⁴⁾ Vgl. L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky und A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 84, 4307 (1962).

planarer Anordnung sehr ähnliche geometrische Verhältnisse wie bei **1** anzunehmen waren. Beim Hexa-*m*-phenylen (**2**) schließt aber der Einbau des Annulens-Skeletts in ein System von sechs *m*-verknüpften Phenylen-Gruppen die durchlaufende cyclische Konjugation aus. Im Gegensatz dazu kann beim Triphenanthyren (**3**) zwar im Prin-



3



4

zip eine annulenartige Konjugation formuliert werden (Formel **3 b**), doch war hier die Frage zu beantworten, ob experimentelle Anhaltspunkte — etwa der Nachweis eines Ringstrom-Effektes für die inneren Protonen — für eine solche makrocyclische Konjugation sprächen oder ob sich **3** so verhielte, als ob es aus drei im wesentlichen voneinander isolierten Phenanthren-Einheiten zusammengesetzt sei. Eine ähnliche Alternative ergibt sich für **4**: Diese Verbindung kann formal einerseits als ein doppeltes Annulen — inneres [18]-Annulen, äußeres [30]-Annulen, beide der Hückel-Regel entsprechend — aufgefaßt werden (Formel **4 a, b**); andererseits läßt sich **4** aber auch als ganz normaler benzoider Kohlenwasserstoff formulieren (Formel **4 c**), bei dem die angulare Kondensation zu einem geschlossenen Ring mit Wasserstoffatomen und einem Hohlraum in der Mitte geführt hat.

Cyclische Poly-*m*-phenylene vom Typ **2** wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben, obwohl über Synthesen und Eigenschaften offenkettiger Poly-*m*-phenyle — gerade auch unter dem Gesichtspunkt der π -Elektronen-Wechselwirkung zwischen den *m*-verknüpften aromatischen Ringen — ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt wurden⁵⁾. Auch über Synthesen der Verbindungen **3** und **4** oder ihnen analoger Bindungssysteme wurde bisher nicht berichtet⁶⁾.

Von der theoretischen Seite her hatte sich allerdings schon 1951 *McWeeney*⁷⁾ mit den Verbindungen **2** und **4** beschäftigt. Er konnte zeigen, daß bei der Berechnung der diamagnetischen Anisotropie die semi-klassische Methode von *Pauling* und die MO-Methode, die für Benzol, Coronen und andere kondensierte Aromaten sehr ähnliche Ergebnisse haben, für **2** und **4** zu divergierenden Schlußfolgerungen kommen. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erbrachte und unten an Hand der Protonenresonanz ausführlicher behandelte Nachweis, daß für **2** ein Ringstrom im makrocyclischen System nicht beobachtet werden kann⁸⁾, widerspricht der Theorie von *Pauling*, die für **2** eine beträchtliche diamagnetische Anisotropie voraussehen ließ⁹⁾.

Eine Berechnung der Bindungsordnungen nach der SCF-LCAO-MO-Methode von *Pople*¹⁰⁾ haben für **2**, **3** und **4** im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen *Ege* und *Fischer*¹⁾ durchgeführt. Danach sollte der „annulen-artige“ Charakter nicht nur bei **2**, sondern auch bei **3** und **4** weitgehend zurücktreten.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Eigenschaften des Hexa-*m*-phenylens (**2**) und des Octa-*m*-phenylens. In einer folgenden Arbeit¹¹⁾ wird die Darstellung einiger Alkyl-Derivate dieser Verbindungen beschrieben. Anschließend berichten wir über das wegen seiner sterischen Verhältnisse besonders interessante Penta-*m*-phenylen und das Deca-*m*-phenylen¹²⁾. Die Synthese des Triphenanthrylens (**3**) sowie Untersuchungen über die Massenspektren der erhaltenen makrocyclischen Verbindungen werden in zwei weiteren Arbeiten dieser Serie mitgeteilt^{13,14)}.

Hexa-*m*-phenylen

a) Synthese des Hexa-*m*-phenylens

Setzte man *m*-Dibrombenzol über seine Di-Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran in etwa 0.1 *M* Lösung im Molverhältnis 1 : 2.5 mit wasserfr. Kupfer(II)-chlorid um,

⁵⁾ Vgl. u. a. *G. Goldschmiedt*, Mh. Chem. **7**, 40 (1886); *M. Busch* und *W. Weber*, J. prakt. Chem. [2] **146**, 1 (1936); *A. E. Gillam* und *D. H. Hey*, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1170; *L. Silvermann* und *W. Houk*, Analytic. Chem. **27**, 1956 (1955); *R. L. Alexander*, J. org. Chemistry **21**, 1464 (1956); *J. E. Stewart* und *M. Hellmann*, J. Res. nat. Bur. Standards **60**, 125 (1958); *N. B. Sunshine* und *G. F. Woods*, J. org. Chemistry **28**, 2517 (1963), dort weitere Hinweise auf frühere Arbeiten von *G. F. Woods* und Mitarbeitern.

⁶⁾ Einen Syntheseweg zur Darstellung einer **4** recht ähnlichen Verbindung, die zwei Benzolringe weniger enthält, haben kürzlich *W. Jenny* und *R. Peter* [Angew. Chem. **77**, 1027 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 979 (1965)] vorgeschlagen. Die von den Autoren als „[10]-Coronaphen“ bezeichnete Verbindung konnte aber bisher offenbar nicht erhalten werden.

⁷⁾ *R. McWeeney*, Proc. Phys. Soc. A **64**, 261, 921 (1951).

⁸⁾ Vorläuf. Mitteil.: *H. A. Staab* und *F. Binnig*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 319.

⁹⁾ Vgl. auch *A. A. Bothner-By* und *J. A. Pople*, Ann. Rev. Physic. Chem. **16**, 53 (1965).

¹⁰⁾ *J. A. Pople*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

¹¹⁾ *H. Bräunling*, *F. Binnig* und *H. A. Staab*, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

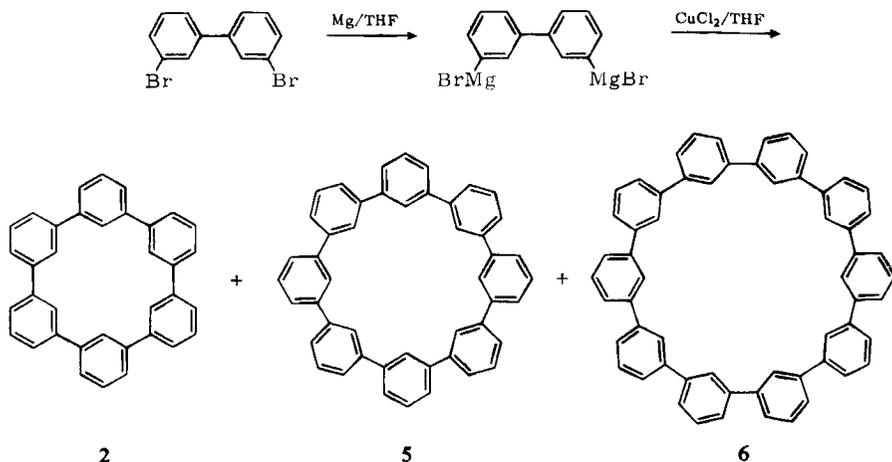
¹²⁾ *H. A. Staab* und *F. Binnig*, Chem. Ber. **100** (1967), im Druck.

¹³⁾ *H. A. Staab*, *H. Bräunling* und *K. Schneider*, Chem. Ber., in Vorbereitung.

¹⁴⁾ *H. A. Staab* und *Ch. Wünsche*, Chem. Ber., in Vorbereitung.

so konnte Hexa-*m*-phenylen (**2**) zu 1.1% isoliert werden. Die Übertragung dieser Reaktion auf 3,3'-Dibrom-biphenyl ergab **2** in 11-proz. Ausbeute; aus 3,3''-Dibrom-*m*-terphenyl wurden entsprechend 22% **2** erhalten.

2 war bei diesen Reaktionen das bevorzugte Cyclisierungsprodukt. Daneben entstanden bei der Umsetzung des 3,3'-Dibrom-biphenyls Octa-*m*-phenylen (**5**, 1.8%), auf das weiter unten noch ausführlicher eingegangen wird, sowie in sehr kleiner Ausbeute ($\approx 0.1\%$) Deca-*m*-phenylen (**6**), für das eine ergiebiger Darstellung in einer der folgenden Arbeiten¹²⁾ beschrieben wird. An nicht-cyclischen Reaktionsprodukten konnten massenspektrometrisch Biphenyl, Chlorbiphenyl, Dichlorbiphenyl, Brom-

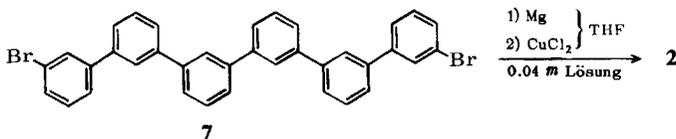


biphenyl, Dibrombiphenyl, Bromchlorbiphenyl sowie Quaterphenyl, Sexiphenyl, Octiphenyl, Deciphenyl und die ganze Serie der entsprechenden Halogen-Derivate dieser höheren Polyphenyle nachgewiesen werden. Eine noch größere Mannigfaltigkeit nicht-cyclischer Reaktionsprodukte entstand bei der entsprechenden Reaktion des *m*-Dibrombenzols. Trotz der zahlreichen Nebenprodukte dieser Reaktionen bereitet die Isolierung von **2** aus den Reaktionsansätzen wegen der extremen Schwerlöslichkeit dieser Verbindung keinerlei Schwierigkeiten.

Zur **2**-Synthese erwies sich der Konzentrationsbereich von 0.06 bis 0.1 *m* als optimal. Maximale **2**-Ausbeuten wurden erhalten, wenn man 2.5 bis 3 Mol CuCl₂ pro Mol der Di-Grignard-Verbindung einsetzte. Bei höherer CuCl₂-Konzentration nahm die Ausbeute der Cyclisierungsprodukte zugunsten der Bildung nicht-cyclischer, an den Enden chlorierter Poly-*m*-phenyle wieder ab.

Angesichts der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten überrascht die Höhe der ausgehend von 3,3'-Dibrom-biphenyl und 3,3''-Dibrom-*m*-terphenyl erhaltenen **2**-Ausbeuten (11 bzw. 22%), zumal auch hier für die **2**-Bildung noch drei bzw. zwei Reaktionsschritte notwendig sind, von denen der letzte — die Cyclisierung — aus Konformationsgründen gegenüber der linearen Aryl-Verknüpfung benachteiligt sein sollte. Um den Cyclisierungsschritt gesondert untersuchen zu können, wurde auf dem unten

angegebenen Wege 3,3''-Dibrom-*m*-sexiphenyl (**7**) dargestellt und in 0,04 *m* Lösung über die Di-Grignard-Verbindung mit CuCl_2 cyclisiert. Die dabei erhaltene **2**-Ausbeute betrug 45 %.



Über den Mechanismus der Aryl-Verknüpfung durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen mit CuCl_2 ist bisher wenig bekannt. Die bei der Cyclisierung von **7** erhaltene 45-proz. Ausbeute spricht nicht für einen einfachen radikalischen Mechanismus, wie er für diese Reaktion vorgeschlagen wurde¹⁵⁾, sondern legt die Annahme einer Diaryl-Kupfer-Zwischenstufe nahe. Diese Zwischenstufe wäre in unserem Falle eine cyclische Verbindung, in der die beiden Reaktionszentren in räumliche Nähe zueinander gebracht würden. Mit einer solchen Hypothese, die zur Zeit noch näher überprüft wird, könnte auch erklärt werden, warum andere Reaktionen, die zu zwischenmolekularen Aryl-Verknüpfungen geeignet sind, bei dem Versuch der Anwendung zur **2**-Synthese gescheitert sind. Beispielsweise konnte aus Biphenyl-3,3'-bis-diazoniumchlorid mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung kein **2** erhalten werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß die von uns zuerst⁸⁾ zur **2**-Synthese verwendete Zersetzung der Grignard-Verbindungen mit katalytischen Mengen wasserfreien Kobalt(II)-chlorids bei allen zu Poly-*m*-phenylenen führenden Reaktionen wesentlich schlechtere Ausbeuten liefert als die Kupfer(II)-chlorid-Methode, obwohl beide Reaktionen bei zwischenmolekularen Aryl-Verknüpfungen in der Regel vergleichbare Resultate geben. So konnte nach der Kobalt(II)-chlorid-Methode aus *m*-Dibrombenzol überhaupt kein **2** isoliert werden; ausgehend von 3,3'-Dibrombiphenyl ließ sich trotz Variation sämtlicher Reaktionsparameter innerhalb weiter Grenzen die **2**-Ausbeute nicht über 2% steigern. Selbst die Cyclisierung von **7** mit CoCl_2 ergab **2** nur in 3,6-proz. Ausbeute.

b) Darstellung von Ausgangsprodukten zur Synthese von **2**

Zur Darstellung des 3,3'-Dibrombiphenyls wurde außer dem in der Literatur beschriebenen Verfahren¹⁶⁾ die Ullmann-Reaktion des 3-Jodnitrobenzols benutzt, die in Dimethylformamid 3,3'-Dinitrobiphenyl in 82-proz. Ausbeute ergab; Hydrierung mit Raney-Nickel führte zu 3,3'-Diaminobiphenyl (92%), aus dem in einer Sandmeyer-Reaktion 3,3'-Dibrombiphenyl zu 40% erhalten wurde. Diese Verbindung ist ferner zugänglich durch Kupplung des 3-Bromphenylmagnesiumbromids (s. unten) mit Kupfer(II)-chlorid sowie durch Ullmann-Reaktion des 3-Bromjodbenzols.

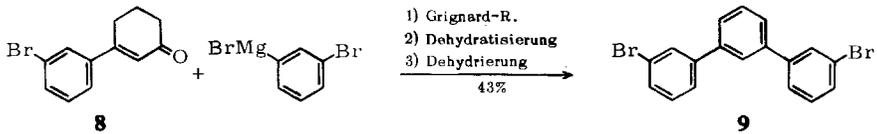
Die Darstellung des 3,3''-Dibrom-*m*-terphenyls (**9**) in Anlehnung an ein von Woods und Mitarbb.¹⁷⁾ angegebenes Verfahren konnte durch eine systematische Untersuchung der Mono-Grignardierung des *m*-Dibrombenzols in Abhängigkeit von Kon-

¹⁵⁾ Vgl. R. G. R. Bacon und H. A. O. Hill, Quart. Reviews [chem. Soc., London] **19**, 95 (1965).

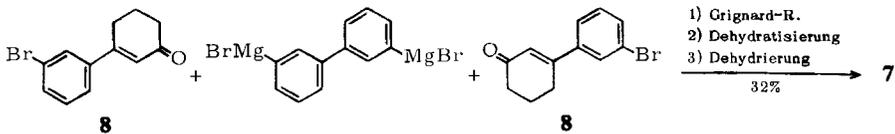
¹⁶⁾ H. R. Snyder, C. Weaver und C. D. Marshall, J. Amer. chem. Soc. **71**, 289 (1949).

¹⁷⁾ M. Benett, N. B. Sunshine und G. F. Woods, J. org. Chemistry **28**, 2514 (1963).

zentrationsverhältnissen und Lösungsmitteln wesentlich verbessert werden. Die Mono-Grignardierung verlief optimal (83%), als *m*-Dibrombenzol in 1 *m* Lösung in Benzol/Äther (5:2) mit der äquivalenten Menge Magnesium umgesetzt wurde. 3-Brom-phenylmagnesiumbromid lieferte mit 3-Äthoxy-cyclohexen-(2)-on-(1) (Dihydroresorcin-monoäthyläther) in 57-proz. Ausbeute 3-[3-Brom-phenyl]-cyclohexen-(2)-on-(1) (**8**), das mit 3-Brom-phenylmagnesiumbromid nach Dehydratisierung und Dehydrierung der Zwischenprodukte das 3,3''-Dibrom-*m*-terphenyl ergab (43%):



Ganz entsprechend wurde **7** aus **8** und der Di-Grignard-Verbindung des 3,3'-Dibrom-biphenyls in 32-proz. Gesamtausbeute erhalten:



c) Eigenschaften des Hexa-*m*-phenylens

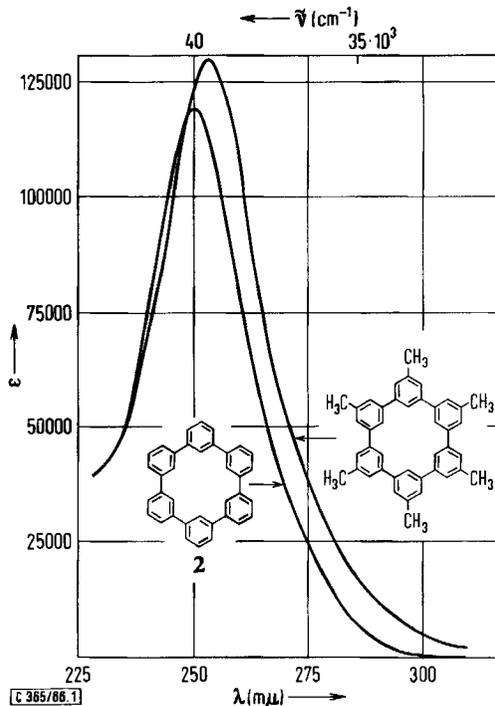
Physikalische Eigenschaften, thermische und radiochemische Beständigkeit: Die farblosen Nadeln von **2** schmelzen i. Vak. bei 510–511° ohne Zersetzung. Der Schmelzpunktsunterschied zum offenkettigen *m*-Sexiphenyl (Schmp. 148°) ist bemerkenswert. Im Hochvakuum sublimiert **2** langsam ab 350°; es kann bei 650°/10⁻⁴ Torr unzersetzt destilliert werden. **2** ist bei Raumtemp. in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich; bis zu 1.5 g/100 ccm lösen sich jedoch in siedendem Nitrobenzol, Chinolin, Biphenyl, Diphenyläther, 1-Methyl- und 1-Chlor-naphthalin.

Das Molekulargewicht von **2** wurde massenspektrometrisch bestimmt. Im Massenspektrum von **2** (70 eV, 350°) leistet der Molekelpeak $m/e = 456$ mit seinen Isotopenpeaks bei 457, 458 und 459 einen Beitrag von rund 50% zum Gesamtionenstrom. Der einzige nennenswerte weitere Peak ist der des doppelt geladenen Molekelions M^{++} ($m/e = 228, 229.5, 230$) mit der bemerkenswert hohen relativen Intensität von 33% (bezogen auf M^+). Daß **2** kaum eine Fragmentierung erleidet, wird in einer der nachfolgenden Arbeiten ausführlicher behandelt¹⁴⁾. Dieser Befund gab Veranlassung, die strahlenchemische Beständigkeit von **2** bei extremen Dosisbelastungen zu prüfen. Nach Bestrahlung mit der Kobalt-60-Quelle (bis 10⁹ rad) waren keine Veränderungen der Eigenschaften (Schmelzpunkt, Massenspektren usw.) zu beobachten. Das gleiche Ergebnis wurde nach Neutronen-Bestrahlung (10¹⁰ rad, Bestrahlungsdauer 100 Stdn.) erhalten¹⁸⁾.

¹⁸⁾ Die Bestrahlung mit der Kobalt-60-Quelle wurde am Kernreaktor Karlsruhe, die Neutronen-Bestrahlung am Forschungsreaktor München-Garching durchgeführt.

Kristall- und Molekelstruktur: **2** bildet monokline Nadeln (aus 1-Chlor-naphthalin) mit den folgenden kristallographischen Daten¹⁹⁾: $a = 12.44 \text{ \AA}$, $b = 15.65 \text{ \AA}$, $c = 6.12 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 30'$; Raumgruppe $P2_1/c$; die Elementarzelle enthält zwei Molekeln. Nach dem bisherigen Ergebnis der Strukturanalyse steht bereits fest, daß die Einzelmolekeln nicht eben sind; die Sechsringe sind vielmehr gegeneinander um die Brückenbindungen um etwa 30° verdrillt, obgleich Stuart-Briegleb-Kalotten den Aufbau einer völlig planaren Molekel gestatten. Die gefundene Abweichung von der ebenen Anordnung entspricht etwa der Verdrillung, die für Biphenyl aus der Elektronenbeugung im Gaszustand abgeleitet wurde²⁰⁾. Eine vollständige dreidimensionale Strukturanalyse, die einen Vergleich mit den nach der SCF-MO-Methode berechneten Bindungslängen¹⁾ ermöglichen wird, ist in Arbeit.

Ultraviolett-Spektrum: Die Lichtabsorption von **2** (Abbild.) zeigt eine unstrukturierte Bande bei $251 \text{ m}\mu$ (in Tetrahydrofuran) und damit praktisch bei der gleichen Wellen-



UV-Spektrum von Hexa-*m*-phenylen und 5,5'.5''.5'''.5''''-Hexamethyl-hexa-*m*-phenylen¹¹⁾ (in Tetrahydrofuran)

¹⁹⁾ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, persönl. Mitteil. Die Strukturanalyse von **2** ist das erste Ergebnis der Zusammenarbeit mit dem Department of X-Ray Crystallography, Weizmann Institute of Science, Rehovoth/Israel, für die wir Professor Gerhard M. J. Schmidt auch an dieser Stelle vielmals danken möchten.

²⁰⁾ O. Bastiansen, Acta chem. scand. 3, 408 (1949). Biphenyl liegt allerdings im Kristall als ebene Molekel vor: vgl. auch H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 535, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1964, dort weitere Literaturangaben.

länge wie Biphenyl (251.5 $\mu\mu$, in Chloroform). Die Extinktion ($\epsilon = 119000$) ist aber gegenüber Biphenyl ($\epsilon = 18300$) um den Faktor 6.5 erhöht. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Lichtabsorption konnte in dem nur relativ kleinen Konzentrationsbereich, in dem die Löslichkeit von **2** Absorptionsmessungen erlaubte, nicht beobachtet werden.

Infrarot- und Raman-Spektren: Im IR-Spektrum von **2**, das erwartungsgemäß recht linienarm ist, sind die intensivsten Banden die der Ring-Deformationsschwingungen bei 700/cm und die für 1.3-disubstituierte Benzol-Derivate charakteristischen γ -CH-Banden bei 770, 810 und 890/cm. Weiter treten eine Bande mittlerer Intensität bei 1090/cm (β -CH-Deformationsschwingungen) und mehrere CC-Valenzschwingungsabsorptionen zwischen 1350 und 1600/cm auf. Die CH-Valenzschwingungsbande liegt bei 3050/cm. — Von den Hauptbanden des IR-Spektrums treten einige der CC-Valenzschwingungsabsorptionen (1393, 1571 und 1600/cm) auch im Raman-Spektrum auf, das darüber hinaus intensive Absorptionen bei 1003, 1246 und 1321/cm enthält²¹⁾.

Protonenresonanz: Wegen der Schwerlöslichkeit von **2** wurde das NMR-Spektrum zunächst in 1-Methyl-naphthalin und 1-Chlor-naphthalin bei 180° aufgenommen, wobei keine Absorptionen außerhalb des normalen Resonanzbereichs aromatischer Protonen gefunden wurden. Das in $\text{AsCl}_3/\text{SbCl}_3$ bei 80° gemessene 100-MHz-Spektrum²²⁾ von **2** läßt sich als AB_2X -System mit den Parametern $\tau_{\text{X}} = 1.62$, $\tau_{\text{B}} = 2.22$, $\tau_{\text{A}} = 2.37$, $J_{\text{AB}} = 8.0$ Hz und $J_{\text{BX}} = 1.5$ Hz analysieren. Aus den Kopplungskonstanten geht eindeutig hervor, daß es sich bei H_{X} um die inneren Protonen handelt.

Das Protonenresonanz-Spektrum gibt also keinerlei Anhaltspunkte für einen Ringstrom innerhalb des makrocyclischen Systems⁸⁾. Die inneren Protonen verhalten sich vielmehr so, wie man es für Protonen an der Peripherie benzoider Aromaten erwartet. Daß sie sogar bei besonders niedrigem Feld absorbieren, dürfte folgende Gründe haben: Erstens sind die inneren Protonen dem Ringstromeffekt der benzoiden Nachbarringe stärker ausgesetzt als die äußeren Protonen, und zweitens ist bekannt²³⁾, daß die gegenseitige Durchdringung der Wirkungssphären von Wasserstoffatomen bei sterisch gehinderten Verbindungen ebenfalls die Protonenresonanz nach der Seite niedriger Feldstärke verschiebt. Der Vergleich mit Hexa-*m*-phenylenen¹¹⁾, bei denen durch zusätzliche Brückenbindungen zwischen den Phenyl-Ringen die planare Struktur stärker fixiert ist als bei **2**, sowie mit Penta-*m*-phenylen¹²⁾ und Octa-*m*-phenylen zeigt, daß bei den Poly-*m*-phenylenen die Resonanz der inneren Wasserstoffe bei um so niedrigerem Feld erfolgt, je kleiner für diese Protonen die Entfernungen zu den übrigen benzoiden Ringen und die HH-Abstände sind.

*Elektronenspin-Resonanz des Radikalanions von 2*²⁴⁾: **2** bildet mit Natrium und Kalium in Dimethoxyäthan ein grünes Radikalanion, dessen ESR-Spektrum zeigt, daß die Spindichte des Radikalelektrons gleichmäßig über alle sechs aromatischen

21) Das Festkörper-Raman-Spektrum von **2** wurde mit Rubin-Laser-Lichtquelle von Herrn Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, aufgenommen; vgl. auch B. Schrader und M. Stockburger, Z. analyt. Chem. **216**, 117 (1966).

22) Wir danken Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian Laboratorium Zürich, sehr für die Aufnahme dieses Spektrums.

23) C. Reid, J. molec. Spectroscopy **1**, 18 (1957); N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey J. chem. Physics **36**, 2443 (1962).

24) P. H. H. Fischer, K. H. Hausser und H. A. Staab, Z. Naturforsch. **19a**, 816 (1964).

Ringe verteilt ist. Eine vollständige Analyse des ESR-Spektrums basiert auf der Annahme einer Hauptkopplung mit $a_1 = 1.69$ Gauss mit 12 äquivalenten Protonen, bei denen es sich um die Protonen in den *para*-Positionen zu den Brückenbindungen handeln muß. Die weitere Aufspaltung wird durch Kopplungen mit den beiden übrigen Gruppen von je sechs Protonen mit $a_2 = 0.30$ und $a_3 = 0.15$ Gauss hervorgerufen. Die kleinere von diesen beiden Kopplungen ordnen wir den inneren sechs Protonen zu, was durch eine theoretische Berechnung der Spindichten nach dem SCF-Näherungsverfahren gestützt wird²⁵⁾. Mit überschüssigem Alkalimetall bildet **2** eine tiefblaue Lösung, die nur ein schwächeres, schlecht aufgelöstes ESR-Signal gibt und offenbar überwiegend ein zweifach negatives Anion enthält.

*Bindungsverhältnisse im Hexa-*m*-phenylen (2)*: Die Protonenresonanz-Spektren des Hexa-*m*-phenylens (**2**) und seiner in der folgenden Arbeit¹¹⁾ beschriebenen Alkyl-Derivate zeigen übereinstimmend, daß für die sechs inneren Protonen keine Abschirmung durch einen Ringstrom im makrocyclischen System nachweisbar ist. Hexa-*m*-phenylen und seine Derivate verhalten sich vielmehr so, daß in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen der Bindungsordnungen¹⁾ eine weitgehende Beschränkung der π -Elektronen-Wechselwirkung auf die benzoiden Untereinheiten angenommen werden muß. Daß eine über das Biphenyl-System hinausgehende Delokalisation ohne größere Bedeutung ist, wird auch durch die Übereinstimmung der Bandenlage der Lichtabsorption zwischen **2** und Biphenyl nahegelegt. Eine solche Übereinstimmung wird auch bei einem Vergleich von Alkyl-Derivaten von **2** mit entsprechend substituierten Biphenylen beobachtet. Daß aber andererseits die einzelnen benzoiden Untereinheiten des makrocyclischen Systems nicht als völlig isoliert voneinander anzunehmen sind, folgt experimentell aus dem ESR-Spektrum des Radikalanions von **2**, das eine gleichmäßige Verteilung der Spindichte des Radikalelektrons auf alle sechs Ringe beweist.

Octa-*m*-phenylen

Bei der Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung des 3,3'-Dibrom-biphenyls mit Kupfer(II)-chlorid in Tetrahydrofuran wurde nach Abtrennung von **2** in dem komplexen Produktgemisch massenspektrometrisch Octa-*m*-phenylen (**5**) nachgewiesen. Dessen Reindarstellung erwies sich als viel schwieriger als die von **2**, da **5** in seinen Löslichkeitseigenschaften mehr den offenkettigen Poly-*m*-phenylenen ähnelt; sie gelang unter Verwendung der Massenspektren als Reinheitskriterium durch fraktionierte Kristallisation in 1.8-proz. Ausbeute.

Der weitaus intensivste Peak des Massenspektrums ist wie bei **2** derjenige des M^+ -Ions bei $m/e = 608$ mit den zugehörigen Isotopenpeaks bei $m/e = 609, 610$ und 611 , deren Intensitäten innerhalb der Fehlergrenzen mit den für **5** berechneten Werten übereinstimmen; das M^{++} -Ion ($m/e = 304, 304.5, 305, 305.5$) tritt mit einer relativen Intensität von 34% auf¹⁴⁾.

Im UV-Bereich absorbiert Octa-*m*-phenylen (**5**) bei 243μ ($\epsilon = 125000$, in Cyclohexan). Die im Vergleich zu Hexa-*m*-phenylen kürzerwellige Absorption hängt offenbar damit zusammen, daß bei **5** — wie auch das Modell erkennen läßt — die

²⁵⁾ F. Schneider und M. Plato, persönl. Mitteil.

einzelnen Benzolringe stärker gegeneinander verdrillt sind, so daß die π -Elektronen-Wechselwirkung zwischen den benzoiden Untereinheiten reduziert ist. — Das IR-Spektrum von **5** entspricht sehr weitgehend dem von **2**.

Die Protonenresonanz von **5** (60 MHz, AsBr_3 , 170°) zeigt im Intensitätsverhältnis 1 : 3 ein Signal bei $\tau = 2.20$ für die acht inneren Protonen und ein schlecht aufgelöstes Multipllett um $\tau = 2.44$ für die 24 äußeren Wasserstoffatome. Im Gegensatz zu **2** absorbieren hier also die inneren Wasserstoffatome im normalen aromatischen Bereich. Dies stützt die für das **2**-Spektrum gegebene Deutung; denn einerseits unterliegen bei **5** die inneren Protonen wegen des größeren Lumens des makrocyclischen Systems nicht so stark dem Anisotropie-Einfluß der übrigen benzoiden Ringe, und andererseits kann **5** eine völlig spannungsfreie, nicht-ebene Struktur einnehmen, in der keine ungewöhnlich kurzen HH-Abstände vorkommen.

Wie **2** gibt auch **5** in Dimethoxyäthan mit Natrium und Kalium ein grünes Radikalanion, dessen sehr linienreiches ESR-Spektrum aber bisher nicht vollständig analysiert werden konnte²⁶⁾.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die Schmelzpunkte von **2** und **5** wurden in einem elektrisch beheizten Kupferblock mit einem Thermometer mit korrigierter Temperaturskala bestimmt. Die übrigen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Für die Aufnahme der Spektren dienten Beckman-DK1-, Perkin-Elmer-21-, Beckman-IR8-, Varian-A60- und Atlas-CH4-Geräte.

3-Brom-nitrobenzol: Bei der Bromierung von 700 g (5.65 Mol) Nitrobenzol nach Johnson und Gauerke²⁷⁾ erwies sich der Zusatz von 20 g wasserfr. Aluminiumchlorid als günstig. Zur Isolierung wurde nach Aufnehmen in Benzol und Extraktion mit Wasser, mit verd. Natronlauge und wieder mit Wasser i. Vak. destilliert: Sdp.₁₂ 123—125° (Lit.²⁷⁾: 117—118°/9 Torr), Schmp. 53—54°; Ausb. 855 g (75%).

m-Dibrombenzol: 597 g 3-Brom-anilin (aus 855 g 3-Brom-nitrobenzol nach Balcolm und Furst²⁸⁾) wurden in Anlehnung an die Vorschrift von Hartwell²⁹⁾ zu 590 g (72%) m-Dibrombenzol umgesetzt.

3,3'-Dinitro-biphenyl: Unter Stickstoff wurden 515 g (2.07 Mol) 3-Jod-nitrobenzol mit 500 g Kupferpulver in 1200 ccm Dimethylformamid 8 Stdn. bei kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration der heißen Lösung durch eine vorgeheizte Nutsche wurde der Rückstand zweimal mit je 250 ccm siedendem Dimethylformamid extrahiert. Beim Abkühlen kristallisierte 3,3'-Dinitro-biphenyl, nach Umkristallisieren aus 700 ccm Dimethylformamid und Waschen mit Methanol 205.4 g (82%), Schmp. 201—202° (Lit.³⁰⁾: 200°).

3,3'-Diamino-biphenyl: 205.4 g (0.84 Mol) 3,3'-Dinitro-biphenyl wurden in 750 ccm Äthanol mit 20 g Raney-Nickel im Rührautoklaven bei Raumtemp. unter 20 bis 40 at H_2 hydriert. Nach 2 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet, wobei die Temperatur ohne äußere Heizung auf 80—85° gestiegen war. Nach Filtration und Einengen des Filtrats i. Vak. wurde aus 300 ccm Benzol (Aktivkohle) umkristallisiert: 142.3 g (92%), Schmp. 92—93° (Lit.³⁰⁾: 93.5°).

²⁶⁾ K. H. Hausser und P. Brunner, unveröffentlicht.

²⁷⁾ J. R. Johnson und C. G. Gauerke, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 123 (1941).

²⁸⁾ D. Balcolm und A. Furst, J. Amer. chem. Soc. 75, 4334 (1953).

²⁹⁾ J. L. Hartwell, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 185 (1955).

³⁰⁾ H. Emde, Apotheker-Ztg. 30, 293 (1911), zit. in C. 1915 II, 478.

3.3'-Dibrom-biphenyl

a) Eine Suspension von 132.8 g (0.72 Mol) 3.3'-Diamino-biphenyl in 500 ccm konz. Bromwasserstoffsäure wurde bei -10 bis 0° mit einer Lösung von 101 g (1.45 Mol) Natriumnitrit in 300 ccm Wasser versetzt. Die erhaltene Lösung des Bis-diazonium-Salzes wurde in eine siedende Lösung von 180 g (1.25 Mol) Kupfer(I)-bromid in 400 ccm konz. Bromwasserstoffsäure eingetropfelt. Reinigung des Produktes durch Benzolextraktion, Waschen, Vakuumdestillation und zweimalige Umkristallisation aus je 400 ccm Äthanol ergab 92.2 g (41%) vom Schmp. 53° (Lit.¹⁶): $52-52.5^{\circ}$.

b) Aus 23.6 g (0.1 Mol) *m*-Dibrombenzol wurde in einem Gemisch aus 100 ccm wasserfr. Benzol und 40 ccm wasserfr. Äther unter Stickstoff mit 2.43 g (0.1 g-Atom) Magnesium die Mono-Grignard-Verbindung hergestellt. Unter heftigem Rühren wurden 13.5 g (0.1 Mol) wasserfr. Kupfer(II)-chlorid zugesetzt. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit 10 g Ammoniumchlorid und 20 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser hydrolysiert. Reinigung wie unter a): 5.6 g (40%), Schmp. 53° .

c) Unter N_2 -Atmosphäre wurden 110 g (0.4 Mol) *m*-Brom-jodbenzol und 100 g Kupferpulver in 250 ccm Dimethylformamid 8 Stdn. bei kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der heißen Lösung und zweimaliger Extraktion des Rückstandes mit je 100 ccm siedendem Dimethylformamid wurden die vereinigten Filtrate in 3000 ccm Wasser eingegossen. Isolierung des Produktes wie unter a): 18.2 g (30%), Schmp. 52° .

3-[3-Brom-phenyl]-cyclohexen-(2)-on-(1) (8): Aus 236 g (1 Mol) *m*-Dibrombenzol in 600 ccm wasserfr. Benzol und 200 ccm wasserfr. Äther wurde unter Stickstoff mit 23.0 g (0.95 g-Atom) Magnesium die Mono-Grignard-Verbindung hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von 140 g (1 Mol) 3-Äthoxy-cyclohexen-(2)-on-(1)³¹ in 200 ccm Benzol unter Rühren eingetropfelt. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit 300 ccm 25-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Nach Waschen der abgetrennten Benzol-Schicht mit 750 ccm 10-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde fraktioniert i. Vak. destilliert: 135.5 g (57%), Sdp._{0.5} $160-165^{\circ}$ (Lit.¹⁷): $163-166^{\circ}/1.2$ Torr.

3.3'-Dibrom-*m*-terphenyl (9): Aus 47.2 g (0.2 Mol) *m*-Dibrombenzol wurde in einer Mischung von 200 ccm Benzol und 80 ccm Äther mit 4.8 g (0.197 g-Atom) Magnesium die Mono-Grignard-Verbindung hergestellt. Unter Rühren wurde dazu eine Lösung von 45.0 g (0.18 Mol) 8 in 50 ccm Benzol eingetropfelt. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß hydrolysierte man mit 100 ccm 25-proz. Schwefelsäure und destillierte aus der Reaktionsmischung i. Vak. die Hauptmenge von Benzol und Äther ab. Extraktion mit 200 ccm Toluol ergab eine Lösung, die mit 10 g *p*-Toluolsulfonsäure 12 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt wurde. Dann extrahierte man mit verd. Natronlauge und dampfte das Toluol i. Vak. ab. Zu dem in 200 ccm Chloroform aufgenommenen Rückstand wurden 15 ccm Brom in 50 ccm Chloroform getropft. Nach 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan an basischem Aluminiumoxid (70×3 -cm-Säule) chromatographiert. Durch frakt. Vakuum-Destillation des Eluats wurde bei $220-225^{\circ}/0.4$ Torr 9 als farblose viskose Flüssigkeit erhalten: 33.0 g (43%).

3.3''''-Dibrom-*m*-sexiphenyl (7): Aus 15.6 g (0.05 Mol) 3.3'-Dibrom-biphenyl wurde unter Stickstoff in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 2.43 g (0.1 g-Atom) Magnesium die Di-Grignard-Verbindung hergestellt, zu der unter Rühren eine Lösung von 25.1 g (0.1 Mol) 8 in 50 ccm Tetrahydrofuran hinzugefügt wurde. Hydrolyse, Wasserabspaltung und Dehydrierung wurden wie bei 9 vorgenommen. Nach der Säulenchromatographie aus Benzol an basischem Aluminiumoxid wurde das Benzol i. Vak. abgedampft, der Rückstand in 150 ccm heißem Cyclohexan gelöst. Nach Zusatz von 200 ccm Petroläther (Sdp. 60°) blieb die Lösung 12 Stdn.

³¹) W. F. Gannon und H. O. House, Org. Syntheses 40, 41 (1960).

stehen. Dann wurde von gebildetem Niederschlag dekantiert und das klare Filtrat mit weiteren 300 ccm Petroläther versetzt. In der Kälte kristallisierte **7**, das nach dreimaliger Wiederholung dieser fraktionierten Kristallisation aus Cyclohexan/Petroläther in farblosen Kristallen vom Schmp. 147–148° (Lit.¹⁷⁾: 143–145° analysenrein vorlag. Ausb. 9.8 g (32%).

Hexa-m-phenylen (2)

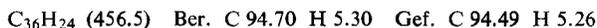
a) Aus *m-Dibrombenzol*: Aus 14 g (0.06 Mol) *m-Dibrombenzol* und 2.9 g (0.12 g-Atom) *Magnesium* wurde in 100 ccm Tetrahydrofuran unter Stickstoff die Di-Grignard-Verbindung hergestellt. Nach Verdünnen mit 300 ccm Tetrahydrofuran wurden unter kräftigem Rühren 20 g (0.15 Mol) wasserfr. CuCl_2^{32} zugesetzt. Der Reaktionsansatz, der sich vorübergehend tiefrot färbte, wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit einer Lösung von 10 g Ammoniumchlorid und 20 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser und 12stdg. Belassen bei Raumtemp. wurde die ausgeschiedene Substanz aus 200 ccm Xylol umkristallisiert: 50 mg (1.1 %) **2**, Schmp. 507–508°.

b) Aus *3.3'-Dibrom-biphenyl*: Zu der aus 9.4 g (0.03 Mol) *3.3'-Dibrom-biphenyl* und 1.5 g (0.06 g-Atom) *Magnesium* in 100 ccm Tetrahydrofuran unter Stickstoff bereiteten Lösung der Di-Grignard-Verbindung wurden nach Verdünnen mit 200 ccm Tetrahydrofuran 10.0 g (0.075 Mol) wasserfr. CuCl_2 gegeben. Hydrolyse und Aufarbeitung wie unter a) ergab 0.5 g **2** (11 %), Schmp. 507–508° (korr.).

c) Aus *3.3''-Dibrom-m-terphenyl (9)* (vgl. l. c.¹⁷⁾): Zu der aus 58.2 g (0.15 Mol) **9** und 7.3 g (0.3 g-Atom) *Magnesium* in 300 ccm Tetrahydrofuran unter Stickstoff bereiteten Lösung der Di-Grignard-Verbindung wurden nach Verdünnen mit 1200 ccm Tetrahydrofuran 52 g (0.38 Mol) wasserfr. CuCl_2 gegeben. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit einer Lösung von 40 g Ammoniumchlorid und 100 ccm konz. Salzsäure in 300 ccm Wasser hydrolysiert und aus 400 ccm 1-Chlor-naphthalin umkristallisiert: 7.6 g (22 %) **2** vom Schmp. 507–508° (korr.).

d) Aus *3.3''''-Dibrom-m-sexiphenyl (7)*: Die Bereitung der Di-Grignard-Verbindung aus 7.8 g (0.012 Mol) **7** und 0.7 g (0.028 g-Atom) *Magnesium* in 80 ccm Tetrahydrofuran war trotz Zusatz von Jod und geringen Mengen Jodbenzols erst nach 8stdg. Erwärmen unter Rückfluß beendet. Nach Verdünnen mit 250 ccm Tetrahydrofuran wurden unter kräftigem Rühren 6.0 g (0.0445 mMol) wasserfr. CuCl_2 zugesetzt. Aufarbeitung wie oben: 2.48 g (45 %) **2** vom Schmp. 507–508° (korr.).

2 konnte durch Umkristallisation nicht völlig frei von eingeschlossenem Lösungsmittel erhalten werden, das sich auch bei $140^\circ/10^{-4}$ Torr nicht vollständig entfernen ließ. Analysenrein war **2** durch Sublimation in einer Quarz-Apparatur bei $450^\circ/10^{-4}$ Torr oder durch Destillation bei etwa $650^\circ/10^{-4}$ Torr zu erhalten: Schmp. 510–511° (korr.).



Hexa-m-phenylen (2) und Octa-m-phenylen (5) aus 3.3'-Dibrom-biphenyl: 40.0 g (0.128 Mol) *3.3'-Dibrom-biphenyl* wurden in 200 ccm Tetrahydrofuran mit 6.23 g (0.256 g-Atom) *Magnesium* in die Di-Grignard-Verbindung übergeführt. Nach Verdünnen mit 1300 ccm Tetrahydrofuran und Eintragen von 34.5 g (0.256 Mol) CuCl_2 wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 50 g Ammoniumchlorid und 50 ccm konz. Salzsäure in 300 ccm Wasser und zweitägig. Stehenlassen wurde die ausgefallene Substanz abgesaugt und mit 200 ccm 80-proz. Aceton gewaschen. Zweimalige Umkristallisation aus 200 ccm 1-Chlor-naphthalin ergab 1.4 g (7.2 %) **2** vom Schmp. 507–508° (korr.).

³²⁾ Dargestellt in Anlehnung an G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 889, F. Enke Verlag, Stuttgart 1962; A. R. Pray, Inorg. Syntheses, Vol. V, 153 (1957).

Hydrolysefiltrat und Aceton-Waschwasser wurden mit 1000 ccm Wasser und 500 ccm Methanol versetzt. Die ausgefällte schmierige Substanz wurde mit 200 ccm heißem Benzol extrahiert, der daraus erhaltene Rückstand (50 mg) mit den 1-Chlor-naphthalin-Mutterlaugen der Umkristallisation von **2** vereinigt. Zusatz von 1000 ccm Aceton und 500 ccm Methanol bewirkte eine Ausfällung, die in 300 ccm siedendem Toluol gelöst wurde. Beim Abkühlen der auf 100 ccm eingeengten Lösung schieden sich 25 mg überwiegend aus **2** bestehende Kristalle ab. Nach Einengen auf 50 ccm und Zusatz weniger Tropfen Tetrahydrofuran wurde *Octa-m-phenylen* (**5**) erhalten, das von begleitendem **2** durch zweimalige Wiederholung der fraktionierten Kristallisation aus Toluol (in dem **2** wesentlich schlechter löslich ist) befreit wurde. **5** wurde so in kleinen Prismen vom Schmp. 449–451° (korr.) erhalten. Ausb. 354 mg (1.8%).

C₄₈H₃₂ (608.8) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.08 H 5.22

Die Mutterlaugen der Umkristallisation von **5** wurden, auf 10 ccm eingeengt, mit 50 ccm Cyclohexan versetzt, wobei 21.6 mg eines Gemisches aus **5** und *Deca-m-phenylen* (**6**) ausfielen. Wegen der kleinen Substanzmenge war **6** hieraus nicht rein erhältlich.

[365/66]