

Hermann Bräunling, Fritz Binnig und Heinz A. Staab

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, VIII¹⁾

Alkyl-substituierte Hexa- und Octa-*m*-phenylene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. September 1966)

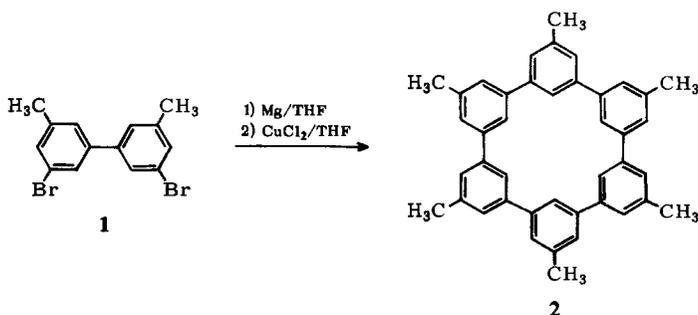
Alkyl-Derivate des Hexa-*m*-phenylens und des Octa-*m*-phenylens wurden dargestellt. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Übereinstimmung mit den für die Grundkörper angenommenen Bindungsverhältnissen. Besonderheiten infolge der sterischen Wechselwirkung von Alkyl-Gruppen und der stärkeren Fixierung der ebenen Lage in dem dreifach verbrückten Hexa-*m*-phenylen-System des 9.10.9'.10'.9''.10''-Hexahydro-3.6':3'.6'':3''.6-triphenanthrylens (7) werden diskutiert.

Im Zusammenhang mit der früher¹⁾ mitgeteilten Synthese des Hexa- und Octa-*m*-phenylens und der Diskussion der Bindungsverhältnisse in diesen makrocyclischen Systemen interessierten für UV-spektroskopische und Protonenresonanz-Untersuchungen bestimmte Alkyl-Derivate dieser Verbindungen.

5.5'.5''.5'''-5''''-Hexamethyl-hexa-*m*-phenylen (2)

Als Ausgangsverbindung wurde 3.3'-Dibrom-5.5'-dimethyl-biphenyl (1) auf folgenden Wegen dargestellt: 3-Jod-5-nitro-toluol ergab in einer in Dimethylformamid ausgeführten Ullmann-Reaktion 3.3'-Dinitro-5.5'-dimethyl-biphenyl (71%), das mit Raney-Nickel zur Diamino-Verbindung (88%) hydriert wurde; durch Sandmeyer-Reaktion wurde daraus 1 (43%) erhalten. Auf einem zweiten Syntheseweg wurde 1 durch reduktive Desaminierung des 3.3'-Dibrom-5.5'-dimethyl-benzidins in 73-proz. Ausbeute dargestellt.

Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung von 1 in 0.08 *m* Lösung in Tetrahydrofuran mit überschüssigem Kupfer(II)-chlorid ergab 2 zu 14%:



¹⁾ VII. Mitteil.: H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967).

Daß daneben auch das entsprechende Octamethyl-octa-*m*-phenylen in sehr geringer Menge entstanden war, konnte nur massenspektrometrisch (M^+ : $m/e = 780$) gezeigt werden. — Bei der Cyclisierung mit Kobalt(II)-chlorid wurde — wie bei der Synthese des Hexa-*m*-phenylens selbst — unter günstigsten Bedingungen nur eine etwa zehnfach niedrigere Ausbeute an **2** (1.5%) erhalten. **2** kann durch Umkristallisation aus Toluol und Sublimation bei $350^\circ/10^{-4}$ Torr in farblosen Kristallen vom Schmp. 456° (korr.) erhalten werden. Die Löslichkeit von **2** ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gegenüber dem unsubstituierten Hexa-*m*-phenylen etwa um den Faktor 10 erhöht.

Das Massenspektrum entspricht dem des Hexa-*m*-phenylens weitgehend. Neben den M^+ - und M^{++} -Peaks bei $m/e = 540$ bzw. 270 und den zugehörigen Isotopenpeaks werden allerdings vier Fragmentationen mit $m/e = 525, 510, 495$ und 480 mit relativen Intensitäten unter 2% beobachtet, die durch sukzessive Abspaltung von Methyl-Gruppen zustandekommen²⁾.

Im UV-Spektrum ist die Absorption im Vergleich zum Hexa-*m*-phenylen etwas nach längeren Wellen verschoben ($\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 129800$, in Tetrahydrofuran, s. Abbild. in l. c.¹⁾); diese bathochrome Verschiebung entspricht recht genau der langwelligen Verschiebung beim Übergang vom unsubstituierten Biphenyl zum 3.3'-Dimethyl-biphenyl ($\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 16500$, in Äthanol³⁾).

Im sehr linienarmen IR-Spektrum tritt neben den γ -CH-Deformationsschwingungen, die dem 1.3.5-Trisubstitutionstyp entsprechen (830–850/cm), und den CH-Valenzschwingungen (symm. und asymm. CH_3 : 2870 und 2950/cm; arom. CH: 3050/cm) eine scharfe und intensive Bande bei 1600/cm als besonders charakteristisch hervor.

Das Protonenresonanz-Spektrum von **2** in AsCl_3 , das wegen der Methyl-Gruppen in den 5-Positionen besonders einfache Kopplungsverhältnisse aufweist, zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 3 : 2 : 1 bei $\tau = 7.46$, $\tau = 2.42$ und $\tau = 1.84$. Da hier schon auf Grund der Intensitäten das Signal bei niedrigstem Feld den sechs inneren Protonen eindeutig zugeordnet werden kann, bestätigt dieses Spektrum die früher gegebene Deutung des Hexa-*m*-phenylen-Spektrums¹⁾.

4.6'.4'' .6''' .4'''' .6''''' .4'''''' .6''''''' -Octamethyl-octa-*m*-phenylen (**5**)

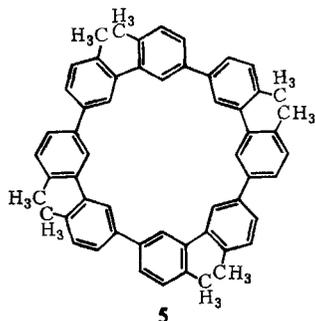
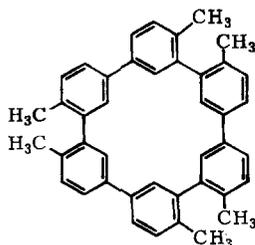
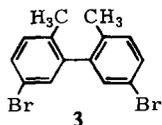
Ein Hexa-*m*-phenylen mit sechs Methyl-Gruppen in *o*-Stellungen zu den Ringverknüpfungen (**4**) hätte uns wegen der hier zu erwartenden stärkeren Verdrillung um die Brückenbindungen interessiert. Als Ausgangsmaterial für den Versuch der Synthese von **4** wurde 5.5'-Dibrom-2.2'-dimethyl-biphenyl (**3**) dargestellt. Ausgehend von 4-Brom-3-nitro-toluol wurde durch Reduktion mit Zinkstaub in Natronlauge zum betreffenden Hydrazobenzol, anschließende Benzidin-Umlagerung und reduktive Desaminierung des Bis-diazonium-Salzes mit unterphosphoriger Säure **3** (Schmp. 68°) in 35-proz. Gesamtausbeute erhalten. Die Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung von **3** mit Kupfer(II)-chlorid ergab in 0.47-proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 489° , die sich jedoch nicht als das gewünschte **4**, sondern als das entsprechend substituierte Octa-*m*-phenylen **5** erwies. Im Massenspektrum²⁾ herrscht wie bei allen Poly-*m*-phenylenen der M^+ -Peak ($m/e = 720$) mit seinen Isotopenpeaks — das

²⁾ Einzelheiten s. H. A. Staab und Ch. Wünsche, Chem. Ber., in Vorbereitung.

³⁾ B. Williamson und W. H. Rodebush, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3018 (1941).

($M + 1$)-Ion ($m/e = 721$) tritt hier infolge der 56 C-Atome mit einer relativen Intensität von 61.5% auf – und die entsprechenden Peaks der doppelt geladenen Molekelionen ($m/e = 360, 360.5, 361, 361.5$) vor. Daneben findet man schwache Peaks bei $m/e = 705, 690, 675$ und 660, die wie bei **2** der Abspaltung von Methyl-Gruppen entsprechen. Diese Fragmentierung ist aber so unbedeutend, daß der Beitrag der einfach, doppelt und dreifach geladenen Molekelionen zum Gesamtionenstrom im Vergleich zum unsubstituierten Octa-*m*-phenylen nur von 73.7 auf 68.1% herabgesetzt ist.

Das Hexamethyl-hexa-*m*-phenylen (**4**) konnte in dem Reaktionsprodukt nicht einmal massenspektrometrisch nachgewiesen werden. In der Tat läßt sich **4** wegen der sterischen Wechselwirkung zwischen den Methyl-Gruppen nicht aus Kalottenmodellen aufbauen, während sich an dem ohnedies stark verdrillten Octa-*m*-phenylen-System die acht *o*-Methyl-Gruppen spannungsfrei unterbringen lassen. Diese ungünstigen sterischen Verhältnisse bewirken, daß die sonst immer begünstigte Bildung des Hexa-*m*-phenylen-Systems zugunsten der Octa-*m*-phenylen-Bildung ganz zurücktritt. Es handelt sich hier um einen Fall von Reaktionslenkung durch sterische Effekte, die nicht an den Reaktionszentren selbst, sondern über eine Beeinflussung der Konformationsverhältnisse in den Ausgangsverbindungen und im Übergangszustand zur Wirkung gelangen⁴⁾.



Das 5,5'-Dijod-2,4,2',4'-tetramethyl-biphenyl ließ sich dagegen über die Di-Grignard-Verbindung mit Kupfer(II)-chlorid weder zum Dodecamethyl-hexa-*m*-phenylen noch zu einem Hexadecamethyl-octa-*m*-phenylen cyclisieren. Das für diese Versuche benötigte 5,5'-Dijod-2,4,2',4'-tetramethyl-biphenyl wurde über die 5,5'-Dinitro- und die 5,5'-Diamino-Verbindung nach üblichen Verfahren hergestellt.

9.10.9'.10'.9''.10''-Hexahydro-3.6':3'.6'' :3'' .6-triphenanthyren (**7**)

Beim Hexa-*m*-phenylen hat die Röntgenstrukturanalyse ergeben, daß die einzelnen benzoiden Ringe um die exocyclischen Bindungen um einen Winkel von angenähert 30° gegeneinander verdreht sind⁵⁾. Um entscheiden zu können, wie weit die Eigen-

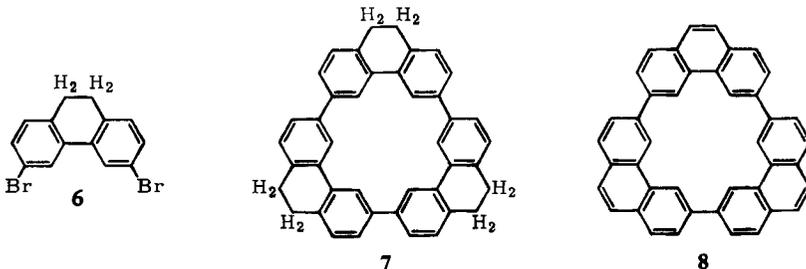
⁴⁾ Interessanterweise entsteht bei der entsprechenden Reaktion des 3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-biphenyls, das also die Methyl-Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Reaktionszentren hat, die Hexa-*m*-phenylen-Verbindung **4**, deren Reindarstellung allerdings wegen der nur geringen Löslichkeitsunterschiede zu den entsprechenden offenkettigen Poly-*m*-phenylenen noch nicht gelungen ist; **5** wird bei dieser Reaktion nur in massenspektrometrisch nachweisbaren Spuren gebildet.

⁵⁾ H. Irngaringer, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, persönl. Mittel.

schaften des Hexa-*m*-phenylens¹⁾ – vor allem die π -Elektronen-Wechselwirkung im makrocyclischen System – von dieser Abweichung von der ebenen Anordnung beeinflusst sind, ist der Vergleich mit analogen Verbindungen wichtig, bei denen durch zusätzliche Brücken zwischen den *o*-Positionen die Verdrillung entweder unmöglich gemacht oder in bestimmten Verdrillungswinkeln fixiert ist. Die einfachste Methode, dies zu erreichen, ist die Einfügung von $[\text{CH}_2]_n$ -Brücken mit $n = 1, 2$ und 3 .

Aus dieser Serie von Verbindungen kann hier über das 9.10.9'.10'.9''.10''-Hexahydro-3.6':3'.6'':3''.6-triphenanthrylen (**7**) berichtet werden, das aus drei 9.10-Dihydro-phenanthren-Einheiten aufgebaut ist. Im 9.10-Dihydro-phenanthren kann die Verdrillung des Biphenyl-Systems maximal etwa $18-20^\circ$ betragen, was auch in Übereinstimmung mit UV-spektroskopischen Untersuchungen ist⁶⁾.

Zur Synthese von **7** wurde 3.6-Dibrom-9.10-dihydro-phenanthren (**6**) benötigt, das – wie auch schon die Vorstufen für die Darstellung von **2** und **5** – über eine Reihe bisher in der Literatur nicht beschriebener Zwischenstufen dargestellt wurde. Da hierbei im wesentlichen in Analogie zu bekannten Methoden verfahren wurde, sei bezüglich der experimentellen Details auf den Versuchsteil hingewiesen.



6 wurde über die Di-Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran mit Kupfer(II)-chlorid in 8-proz. Ausbeute in **7** übergeführt. **7** wurde in farblosen Kristallen erhalten, die beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung bei 480 bis 500° durch Dehydrierung in das von uns auf anderem Wege dargestellte gelbe 3.6':3'.6'':3''.6-Triphenanthrylen (**8**)⁷⁾ übergehen. Bei dieser Dehydrierung lassen sich UV-spektroskopisch partiell dehydrierte Zwischenstufen nachweisen: daß molekularer Wasserstoff abgespalten wird, konnte massenspektrometrisch gezeigt werden.

Auch das Massenspektrum von **7** zeigt die leichte Dehydrierbarkeit. Zwar ist der M^+ -Peak bei $m/e = 534$ der intensivste Peak des Spektrums, doch treten daneben die Ionen $(M - 2)^+$, $(M - 4)^+$ und vor allem der Peak des Triphenanthrylens bei $m/e = 528$ mit bemerkenswerter Intensität auf²⁾. Die relativen Intensitäten dieser Peaks sind von der Temperatur der Ionenquelle abhängig, so daß es sich hier mindestens teilweise um eine primäre thermische Dehydrierung handeln muß.

Das UV-Spektrum von **7** steht zu dem des 9.10-Dihydro-phenanthrens im gleichen Verhältnis, wie die Spektren anderer Hexa-*m*-phenylene zu denen entsprechend substituierter Biphenyle: das Maximum ($\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ m}\mu$, in Tetrahydrofuran) liegt prak-

6) E. A. Braude und W. F. Forbes, J. chem. Soc. [London] 1955, 3776.

7) H. A. Staab und H. Bräunling, Tetrahedron Letters [London] 1965, 45.

tisch an der gleichen Stelle wie das des 9.10-Dihydro-phenanthrens ($\lambda_{\max} = 263.5$, in Äthanol⁶⁾), doch ist die Extinktion auch hier beträchtlich erhöht ($\epsilon = 165000$ bzw. 17000).

Im Protonenresonanz-Spektrum von **7** in Arsentrichlorid findet man bei $\tau = 7.00$ ein scharfes Singulett (relat. Intensität 2) für die Methylenprotonen; bei $\tau = 2.64$ und $\tau = 2.30$ erscheinen die als AB-System ($J = 8.5$ Hz) aufgespaltenen Signale der 1.8- bzw. 2.7-Protonen. Diese Aufspaltung, für die wegen der Größe der Kopplungskonstante nur zwei unmittelbar benachbarte Protonen in Frage kommen, macht es auch hier völlig eindeutig, daß das Signal der relat. Intensität 1 bei $\tau = 1.37$ den sechs inneren Protonen zuzuordnen ist. Daß dieses Signal bei wesentlich niedrigerem Feld liegt als bei den anderen Hexa-*m*-phenylenen, dürfte in Übereinstimmung mit der Diskussion der Protonenresonanz der anderen Poly-*m*-phenylene^{1,8)} mit der stärkeren Fixierung der ebenen Anordnung in **7** zusammenhängen, durch die die inneren Protonen einerseits dem Ringstromeffekt der benachbarten benzoiden Untereinheiten stärker ausgesetzt sind und andererseits einander auf einen kleineren HH-Abstand genähert werden.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die für die Verbindungen **2** und **5** angegebenen Schmelzpunkte wurden in einem elektrisch beheizten Kupferblock mit einem Thermometer mit korrigierter Temperaturskala bestimmt. Die übrigen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Für die spektroskopischen Untersuchungen dienten die in l. c.¹⁾ angegebenen Apparate.

3.3'-Dinitro-5.5'-dimethyl-biphenyl: 247 g (0.94 Mol) 3-Jod-5-nitro-toluol⁹⁾ wurden in 700 ccm Dimethylformamid 10 Stdn. unter Stickstoff mit 250 g *Kupferpulver* bei kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration der heißen Lösung durch eine vorgeheizte Nutsche wurde der Rückstand noch zweimal mit je 100 ccm siedendem Dimethylformamid extrahiert. Die aus den vereinigten Filtraten beim Abkühlen auskristallisierte Substanz wurde aus Dimethylformamid umgelöst und mit Methanol gewaschen: 91 g (71%), Schmp. 247–249°.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (272.3) Ber. C 61.76 H 4.44 N 10.29 Gef. C 61.94 H 4.54 N 10.38

Ein entsprechender Versuch mit Biphenyl als Lösungsmittel ergab nur 5% 3.3'-Dinitro-5.5'-dimethyl-biphenyl.

3.3'-Diamino-5.5'-dimethyl-biphenyl: 91 g (0.33 Mol) 3.3'-Dinitro-5.5'-dimethyl-biphenyl wurden analog der Darstellung des 3.3'-Diamino-biphenyls¹⁾ im Autoklaven mit Raney-Nickel in Äthanol hydriert. Nach Umkristallisation aus Benzol 62 g (88%), Schmp. 109–110°.

$C_{14}H_{16}N_2$ (212.3) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.20 Gef. C 79.37 H 7.78 N 13.27

3.3'-Dibrom-5.5'-dimethyl-biphenyl (**1**)

a) Aus 3.3'-Diamino-5.5'-dimethyl-biphenyl: 61.9 g (0.29 Mol) wurden nach dem früher für 3.3'-Dibrom-biphenyl angegebenen Verfahren¹⁾ in einer Sandmeyer-Reaktion umgesetzt. Ausb. 42 g (43%), Schmp. 107–108°, Sdp._{0.2} 164°.

$C_{14}H_{12}Br_2$ (340.0) Ber. C 49.45 H 3.55 Br 47.00 Gef. C 49.22 H 3.53 Br 47.13

⁸⁾ H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 889 (1967), nachstehend.

⁹⁾ H. L. Wheeler, Ch. A. Brautlecht, Ch. Hoffmann und S. G. Scholes, Amer. chem. J. **44**, 144, 497 (1910).

b) Aus 3.3'-Dibrom-5.5'-dimethyl-benzidin: 103.4 g (0.28 Mol) 3.3'-Dibrom-5.5'-dimethyl-benzidin (durch Bromierung von 3.3'-Dimethyl-benzidin in Anlehnung an l. c.¹⁰⁾) wurden in 400 ccm konz. Salzsäure mit 40 g (0.58 Mol) Natriumnitrit in 100 ccm Wasser bei -10 bis 0° diazotiert. Die Bis-diazoniumsalz-Lösung wurde in 750 ccm 30-proz. unterphosphorige Säure gegossen. Nach 2 Tagen wurde mit Benzol extrahiert; der Extrakt wurde mit verd. Natronlauge und mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit CaCl₂ und Abdampfen des Benzols i. Vak. destilliert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol: 69 g (73%), Schmp. 107–108°.

5.5'.5''.5'''.5''''-Hexamethyl-hexa-m-phenylen (2)

a) Mit Kupfer(II)-chlorid: Zu der aus 19.6 g (57.5 mMol) 1 und 2.9 g (120 mg-Atom) Magnesium unter Stickstoff in 200 ccm Tetrahydrofuran bereiteten Lösung der Grignard-Verbindung wurden nach Verdünnen mit 500 ccm Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren 30.5 g (227 mMol) wasserfr. CuCl₂ gegeben. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß, wobei die zunächst aufgetretene kirschrote Färbung nach etwa 30 Min. wieder verschwand, wurde mit 30 g Ammoniumchlorid und 50 ccm konz. Salzsäure in 150 ccm Wasser versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde abgesaugt und dreimal aus je 250 ccm Toluol umkristallisiert: 1.44 g (14%) kleine Nadeln vom Schmp. 452–453° (korr.). Nach Sublimation bei 350°/10⁻⁴ Torr: Schmp. 456°.

C₄₂H₃₆ (540.7) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.03 H 6.94

b) Mit Kobalt(II)-chlorid: Aus 13.6 g (0.04 Mol) 1 wurde unter Stickstoff in 150 ccm Tetrahydrofuran mit 1.17 g (0.048 g-Atom) Magnesium die Grignard-Verbindung hergestellt, zu der unter Rühren 100 mg (8 mMol) Kobalt(II)-chlorid in 100 ccm Tetrahydrofuran gegeben wurden. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit 10 g Ammoniumchlorid und 15 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde aus 50 ccm Toluol umkristallisiert: 106.5 mg (1.5%), Schmp. 452–453° (korr.).

5.5'-Dibrom-2.2'-dimethyl-biphenyl (3)

a) Aus 5.5'-Dinitro-2.2'-dimethyl-biphenyl¹¹⁾: 36.5 g (0.134 Mol) wurden in 250 ccm Äthanol in Gegenwart von 1 g Raney-Nickel reduziert, indem 120 g Hydrazinhydrat in 5 Stdn. in die siedende Lösung eingetropfelt wurden. Nach Abdampfen des Äthanol i. Vak. wurde mit 500 ccm Wasser versetzt; das ausgefällte 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-biphenyl wurde ohne weitere Reinigung mit 200 g Eis und 200 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und mit 20 g (0.29 Mol) Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde unter Rühren zu 60 g Kupfer(I)-bromid in 200 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure eingetropfelt. Das Reaktionsgemisch wurde dann kurz zum Sieden gebracht und nach Abkühlen mit Benzol extrahiert. Nach Waschen des Benzol-Extraktes mit verd. Natronlauge und Wasser und Abdampfen des Benzols i. Vak. wurde i. Hochvak. destilliert: das bei 143–145°/10⁻³ Torr übergegangene Destillat wurde durch Zusatz der gleichen Menge Äthanol zur Kristallisation gebracht und aus Äthanol umkristallisiert: 4.5 g (10%), Schmp. 68°.

C₁₄H₁₂Br₂ (340.0) Ber. C 49.45 H 3.55 Br 47.00 Gef. C 49.67 H 3.84 Br 47.27

b) Aus 4-Brom-3-nitro-toluol: 216 g (1 Mol) 4-Brom-3-nitro-toluol wurden entsprechend der Darstellung des 3.3'-Dibrom-biphenyls¹²⁾ durch Reduktion zum 2.2'-Dibrom-5.5'-dimethyl-hydrazobenzol, Umlagerung zum 5.5'-Dibrom-2.2'-dimethyl-benzidin und reduktive Desaminierung mit unterphosphoriger Säure dargestellt. Aufbereitung wie oben. Ausb. 60 g (35%), Schmp. 68°.

¹⁰⁾ W. Schlenk und A. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 363, 337 (1908).

¹¹⁾ R. Pummerer, H. Puttfarken und P. Schopflocher, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1808 (1925).

¹²⁾ H. R. Snyder, C. Weaver und C. D. Marshall, J. Amer. chem. Soc. 71, 289 (1949).

4.6'.4''.6'''.4'''''.6'''''.4'''''''.6'''''''''-Octamethyl-octa-*m*-phenylen (5): Aus 26.3 g (0.0775 Mol) 3 und 3.8 g (0.156 g-Atom) *Magnesium* wurde unter Stickstoff in 200 ccm Tetrahydrofuran die Di-Grignard-Verbindung bereitet, zu der nach Verdünnen mit 500 ccm Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren 21.0 g (0.156 Mol) $CuCl_2$ gegeben wurden. Es wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bevor mit einer Lösung von 30 g Ammoniumchlorid und 30 ccm konz. Salzsäure in 150 ccm Wasser versetzt wurde. Die nach Zusatz von 1500 ccm Wasser und 500 ccm Methanol erhaltene Ausfällung wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Cyclohexan extrahiert und aus je 20 ccm Toluol dreimal umkristallisiert: kleine Prismen vom Schmp. 489° (korr.); Ausb. 65.2 mg (0.47%).

$C_{56}H_{48}$ (720.9) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.50 H 6.68

5.5'-Dinitro-2.4.2'.4'-tetramethyl-biphenyl wurde aus 125 g (0.45 Mol) 4-Jod-6-nitro-*m*-xylo¹³⁾ durch Ullmann-Reaktion in Dimethylformamid analog der Darstellung des 3.3'-Dinitro-5.5'-dimethyl-biphenyls gewonnen. Aus Dimethylformamid 40.5 g (60%), Schmp. 166°.

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.82 H 5.39 N 9.54

5.5'-Diamino-2.4.2'.4'-tetramethyl-biphenyl: Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 39.5 g (0.132 Mol) der Dinitro-Verbindung in 500 ccm Äthanol, der 10 g Raney-Nickel zugesetzt waren, wurden 66 g (1.32 Mol) *Hydrazinhydrat* langsam zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung saugte man vom Raney-Nickel ab und dampfte das Äthanol i. Vak. ab: 31.2 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 94–96°. Aus Benzol Schmp. 97–98.5°.

$C_{16}H_{20}N_2$ (240.4) Ber. C 79.95 H 8.39 N 11.66 Gef. C 79.96 H 8.45 N 11.60

5.5'-Dijod-2.4.2'.4'-tetramethyl-biphenyl: Eine aus 29.5 g (0.123 Mol) der 5.5'-Diamino-Verbindung in 400 ccm 5*n* HCl bei 0° mit 18 g (0.26 Mol) *Natriumnitrit* in 100 ccm Wasser bereitete Diazoniumsalz-Lösung wurde mit 90 g (0.54 Mol) *Kaliumjodid* in 100 ccm Wasser umgesetzt. Aufarbeitung durch Chromatographie aus Cyclohexan an Kieselgel (Merck 0.2–0.5 mm) und Umkristallisation aus Äthanol ergab 22.7 g (40%), Schmp. 110°.

$C_{16}H_{16}J_2$ (462.1) Ber. C 41.58 H 3.49 J 54.92 Gef. C 41.52 H 3.31 J 55.15

Versuche, das 5.5'-Dijod-2.4.2'.4'-tetramethyl-biphenyl über die Di-Grignard-Verbindung mit $CuCl_2$ oder durch Ullmann-Reaktion in Biphenyl zu dem entsprechenden Hexa- oder Octa-*m*-phenylen umzusetzen, führten zu Reaktionsprodukten, die nach dem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie aus einer großen Zahl einzelner Verbindungen bestanden und aus denen die gewünschten Verbindungen bisher nicht isoliert werden konnten.

5.5'-Diamino-diphensäure: 27.5 g (0.083 Mol) 5.5'-Dinitro-diphensäure, die sich entgegen den Angaben von Pufahl¹⁴⁾ in Anlehnung an die Vorschrift von Vorländer und Meyer¹⁵⁾ aus dem Diazoniumsalz der 2-Amino-4-nitro-benzoesäure mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung in 73-proz. Ausb. erhalten ließ, wurden in 400 ccm Wasser durch Zusatz von konz. Ammoniak in Lösung gebracht. In Gegenwart von Raney-Nickel wurde nach Zugabe von 31 g (0.62 Mol) *Hydrazinhydrat* 4 Stdn. auf 90° erhitzt, wobei mehrmals neues Raney-Nickel zugesetzt wurde. Danach wurde heiß abfiltriert und mit Eisessig angesäuert. Die beim Abkühlen auskristallisierende Diamino-diphensäure wurde bei 90° getrocknet: 17.5 g (78%); Schmp. 263° u. Zers. (Lit.¹³⁾: 265–267°).

5.5'-Dijod-diphensäure: 17.5 g (0.064 Mol) 5.5'-Diamino-diphensäure, gelöst in 200 ccm Wasser und 25 ccm konz. Schwefelsäure, wurden bei 0° mit 9.1 g (0.130 Mol) *Natriumnitrit* in 50 ccm Wasser diazotiert. Nach Zusatz dieser Lösung zu 40 g *Kaliumjodid* in 200 ccm

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

¹⁴⁾ F. Pufahl, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2817 (1929).

¹⁵⁾ D. Vorländer und F. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 320, 122 (1902).

Wasser und 1 stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen auskristallisierte *5.5'-Dijod-diphensäure* wurde aus verd. Ammoniak mit Eisessig ausgefällt. 27.0 g (86%), Schmp. 295—298°. Zur Gewinnung einer analysenreinen Substanz wurden von dem nach der Imidazolid-Methode erhaltenen Dimethylester (s. unten) 5 g durch 4 stdg. Erhitzen mit 1 g NaOH in 25 ccm Methanol/Wasser (1 : 1) verseift; nach Umfällen aus verd. Ammoniak mit Eisessig: 4.4 g (93%), Schmp. 312—314° (Zers.).

$C_{14}H_8J_2O_4$ (494.0) Ber. C 34.04 H 1.63 J 51.38 Gef. C 34.16 H 1.87 J 51.13

Dimethylester: 30.0 g (60.7 mMol) *Säure* wurden zu einer siedenden Lösung von 20 g (123 mMol) *N.N'-Carbonyl-di-imidazol*¹⁶⁾ in 400 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Nach 1 stdg. Kochen unter Rückfluß wurden bei Raumtemp. 20 ccm *Methanol* und eine Spatelspitze Natriumhydrid hinzugefügt. Nach halbstdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde aus Benzol an Silicagel (Merck 0.2—0.5 mm) chromatographiert: 27.3 g (86%), Schmp. 146—147°; nach Sublimation bei 130°/10⁻³ Torr: Schmp. 147—148°.

$C_{16}H_{12}J_2O_4$ (522.1) Ber. C 36.81 H 2.32 J 48.61 Gef. C 37.00 H 2.50 J 48.64

5.5'-Dibrom-diphensäure: 24.2 g (89 mMol) *5.5'-Diamino-diphensäure* wurden in einer Lösung aus 100 ccm Wasser, 100 g Eis und 100 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure mit 13.1 g (190 mMol) *Natriumnitrit* in 50 ccm Wasser diazotiert. Die erhaltene Lösung wurde unter Rühren zu 14 g (0.1 Mol) *Kupfer(1)-bromid* in 200 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* eingetroppt. Aufarbeitung durch Umfällen aus heißer 2 n Na₂CO₃ durch Zutropfen von Eisessig ergab 30.1 g (84%), Schmp. 300—301°. Analysenreines Produkt durch Verseifen des Dimethylesters (s. unten) wie bei der *5.5'-Dijod-diphensäure* in 95-proz. Ausb.: Schmp. 306—309°.

$C_{14}H_8Br_2O_4$ (400.0) Ber. C 42.04 H 2.02 Br 39.95 Gef. C 42.31 H 2.22 Br 39.80

Dimethylester: Umsetzung von 30.1 g (75 mMol) *Säure* mit 30 g (185 mMol) *N.N'-Carbonyl-di-imidazol* und Aufbereitung wie bei der *5.5'-Dijod-Verbindung* ergab 28 g (87%) *5.5'-Dibrom-diphensäure-dimethylester* vom Schmp. 122—124° (aus Benzin, 90—100°).

$C_{16}H_{12}Br_2O_4$ (428.9) Ber. C 44.89 H 2.83 Br 37.33 Gef. C 45.17 H 3.11 Br 37.21

5.5'-Dijod-diphensäure-dichlorid: 14.6 g (29.3 mMol) *5.5'-Dijod-diphensäure* und 13 g (62.5 mMol) *Phosphorpentachlorid* wurden im Ölbad 45 Min. auf 120° erhitzt. Aus Benzol kamen 10 g (65%) mit Schmp. 173—177° (Zers.).

$C_{14}H_6Cl_2J_2O_2$ (530.9) Ber. C 31.67 H 1.14 Gef. C 31.89 H 1.37

5.5'-Dijod-diphensäure-anhydrid: 4.3 g (8.7 mMol) *5.5'-Dijod-diphensäure* wurden in 25 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aus Benzin (140—160°) erhielt man 3.2 g (77%) mit Schmp. 214—216°.

$C_{14}H_6J_2O_3$ (476.0) Ber. C 35.32 H 1.27 J 53.32 Gef. C 35.48 H 1.54 J 53.56

5.5'-Dijod-2.2'-bis-hydroxymethyl-biphenyl: 12.2 g (23.4 mMol) *5.5'-Dijod-diphensäure-dimethylester* in 100 ccm absol. Äther wurden mit einer Aufschlammung von 1.2 g (31.6 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in absol. Äther versetzt. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluß wurde zunächst wenig *Methanol*, dann verd. Schwefelsäure zugegeben. Aus *Methanol* 8.46 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 203—204°.

$C_{14}H_{12}J_2O_2$ (466.1) Ber. C 36.08 H 2.60 J 54.46 Gef. C 36.11 H 2.83 J 54.50

5.5'-Dibrom-2.2'-bis-hydroxymethyl-biphenyl: 27.0 g (62.5 mMol) *5.5'-Dibrom-diphensäure-dimethylester* ergaben entsprechend mit 3.6 g (95 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 150 ccm Äther nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. 23.1 g (98%), Schmp. 185—186°. Aus Äthanol 21 g (90%), Schmp. 187—188°.

$C_{14}H_{12}Br_2O_2$ (372.1) Ber. C 45.20 H 3.25 Br 42.96 Gef. C 45.21 H 3.45 Br 42.80

¹⁶⁾ H. A. Staab und K. Wendel, Chem. Ber. 96, 3374 (1963).

5,5'-Dijod-2,2'-bis-brommethyl-biphenyl: 7.3 g (15.6 mMol) *5,5'-Dijod-2,2'-bis-hydroxymethyl-biphenyl* wurden in 50 ccm Benzol in der Hitze unter Rühren mit 5 g (18.5 mMol) *Phosphortribromid* umgesetzt. Der nach Extraktion mit Wasser und Trocknen der Benzolschicht mit Calciumchlorid nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin (140–180°) 6.8 g (77%) vom Schmp. 132.5–133.5°.

$C_{14}H_{10}Br_2J_2$ (591.9) Ber. C 28.41 H 1.70 Gef. C 28.27 H 1.84

5,5'-Dibrom-2,2'-bis-brommethyl-biphenyl: 21.0 g (56.5 mMol) *5,5'-Dibrom-2,2'-bis-hydroxymethyl-biphenyl* wurden in 150 ccm Benzol mit 30.5 g (113 mMol) *Phosphortribromid* umgesetzt. Aufarbeitung nach halbstdg. Kochen wie oben. Aus Benzin (90–100°) kamen 22.5 g (80%), Schmp. 109–109.5°.

$C_{14}H_{10}Br_4$ (497.9) Ber. C 33.77 H 2.03 Br 64.20 Gef. C 33.91 H 2.26 Br 63.91

3,6-Dibrom-9,10-dihydro-phenanthren (6): Zu einer Aufschlammung von 22 g (44.3 mMol) *5,5'-Dibrom-2,2'-bis-brommethyl-biphenyl* in 100 ccm Äther wurden unter Stickstoff bei starkem Rühren im Laufe von 30 Min. 41 ccm einer 1.1 *n* äther. *Phenyllithium*-Lösung gegeben. Nach Zugabe von etwa 15 ccm war das Ausgangsprodukt vollständig gelöst, und der Äther begann zu siedeln. Nach 15 Min. weiteren Rührens bei Raumtemp. wurden 100 ccm Wasser zugesetzt und die äther. Phase abgetrennt. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Abdampfen des Äthers wurde die erhaltene farblose Substanz mit Petroläther (40–60°) extrahiert und bei 130–140°/10⁻⁴ Torr destilliert: 8.8 g eines farblosen, kristallinen Produktes vom Schmp. 116–120°. Umkristallisation aus Petroläther (60–70°) ergab 7.5 g (45%) reines 6 vom Schmp. 128–129°.

$C_{14}H_{10}Br_2$ (338.1) Ber. C 49.71 H 2.98 Br 47.28 Gef. C 49.73 H 2.99 Br 47.56

9,10,9',10',9'',10''-Hexahydro-3,6':3',6'':3'',6''-triphenanthrylen (7)

a) *Mit Kupfer(II)-chlorid*: 6.5 g (16.75 mMol) 6 wurden in 70 ccm Tetrahydrofuran mit 925 mg (38 mg-Atom) *Magnesium* durch Erhitzen unter Rückfluß in die Di-Grignard-Verbindung übergeführt. Nach Verdünnen mit 250 ccm Tetrahydrofuran wurden 6.2 g (46 mMol) wasserfr. *CuCl₂* zugegeben. Anschließend wurde noch 1/2 Stde. unter Rühren erhitzt und dann mit 30 g Ammoniumchlorid und 5 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag, zus. mit einer zweiten durch Verdünnen der Tetrahydrofuran-Phase mit Methanol erhaltenen Fraktion, betrug 334 mg (11.2%); diese Substanz war bereits dünnschichtchromatographisch einheitlich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol 240 mg (8%) analysenreiner Substanz.

$C_{42}H_{30}$ (534.7) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.28 H 5.78

Beim Erhitzen auf 480 bis 500° geht 7 in 8⁷⁾ über. Der dabei abgespaltene molekulare Wasserstoff wurde nachgewiesen, indem die zugeschmolzenen Röhrchen, in denen 7 erhitzt wurde, im Einlaßsystem des Massenspektrometers geöffnet wurden.

b) *Mit Kobalt(II)-chlorid*: 5.5 g (16.3 mMol) 6 wurden in 30 ccm Tetrahydrofuran mit 470 mg (19.4 mg-Atom) *Magnesium* unter Stickstoff zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Nach Verdünnen mit 50 ccm Tetrahydrofuran wurden 50 ccm einer gesättigten Lösung von wasserfr. *Kobalt(II)-chlorid* in Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 12stdg. Belassen bei Raumtemp. wurde mit 20 ccm konz. Salzsäure und 20 g Ammoniumchlorid in 80 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert: 27 mg (1%) 7, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.