

Fritz Vögtle und Heinz A. Staab

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, XII¹⁾

Versuche zur Darstellung des Cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.d.e]dodekakisbenzens. Eine neue Synthese von 1.2;7.8-Dibenzo-anthracenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 14. Februar 1968)

■

Eine neue Synthese von 1.2;7.8-Dibenzo-anthracenen (**9**), ausgehend von 4.6-Dinitro-*m*-xylol und aromatischen Aldehyden, wurde entwickelt. 3.4.5.6-Tetrahydro-1.2;7.8-dibenzo-anthracen (**6**) wurde zur 5'.4''-Bis-brommethyl-Verbindung **8** umgesetzt, die zu dem makrocyclischen System **13** cyclisiert werden konnte. Versuche zur katalytischen Dehydrierung von **13** zu **1** wurden durchgeführt. Die zu **13** analoge makrocyclische Verbindung **14** ließ sich über 4.4''-Dimethyl-*m*-terphenyl (**12**) und 4.4''-Bis-brommethyl-*m*-terphenyl (**11**) darstellen. Die stereochemischen Verhältnisse bei **13** und **14** werden an Hand der ¹H-NMR-Spektren diskutiert. — Über 2.7-Disubstitutionen in der Phenanthren-Reihe durch elektrophile Substitution des 9.10-Dihydro-phenanthrens, z. B. Chlormethylierung zu **3**, wird berichtet.

■

Im Rahmen experimenteller Untersuchungen zur Abgrenzung benzoider und nicht-benzoider Aromatizität²⁾ interessierte Cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.d.e]dodekakisbenzen³⁾ (**1**). Diese Verbindung läßt sich formal einerseits als ein doppeltes Annulen — innen [18]-Annulen, außen [30]-Annulen — auffassen (**1a**); andererseits kann **1** als normaler benzoider Kohlenwasserstoff (**1b**) formuliert werden, bei dem nur die angulare Kondensation ein zu einem Ring geschlossenes System ergeben hat. Kondensierte Aromaten, deren Molekeln wie bei **1** im Inneren einen Hohlraum mit Wasserstoffatomen haben, sind bisher nicht beschrieben worden⁴⁾. Die ¹H-NMR-Absorption

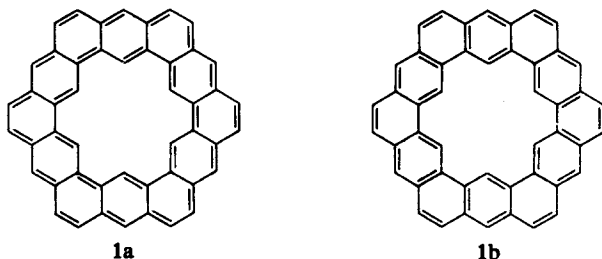
1) XI. Mitteil.: H. A. Staab und Ch. Wünsche, Chem. Ber. 101, 887 (1968).

2) H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967).

3) Bei der Bezeichnung von **1** kann man nicht von bestehenden Nomenklaturregeln ausgehen. Wenn **1** als polycyclisches System unter willkürlicher Heraushebung zweier Brückenkopf-atome benannt würde, erhielte man einen sehr unübersichtlichen, die Symmetrie der Molekel nicht wiedergebenden Namen. Die oben gewählte Nomenklatur ist einfach und klar; sie schließt zum Unterschied von einem Vorschlag von Jenny und Peter, l. c.⁴⁾, die Möglichkeit der Benennung anders anellierter Isomerer von **1** ein. Wir danken dem Beilstein-Institut, Frankfurt/Main, für die Beratung in dieser Nomenklaturfrage.

4) Über Versuche zur Darstellung einer **1** ähnlichen Verbindung, des „[10]-Coronaphens“, haben W. Jenny und R. Peter (Angew. Chem. 77, 1027 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 979 (1965)) berichtet; vgl. a. R. Peter und W. Jenny, Helv. chim. Acta 49, 2123 (1966).

der inneren Wasserstoffatome sollte Auskunft darüber geben, ob sich ein annulenartiger makrocyclischer Ringstrom gegenüber den Ringströmen innerhalb der benzoïden Untereinheiten durchzusetzen vermag. Nach MO-Berechnungen⁵⁾ sollte dies nicht der Fall sein.



Die Synthese von **1** haben wir auf zwei verschiedenen Wegen versucht: Mit den für die Darstellung der Poly-*m*-phenylene^{2,6)} und des 3.6';3'.6'';3''.6-Triphenanthrylens⁷⁾ ausgearbeiteten Methoden sollte zuerst der *innere* 18-gliedrige Ring geschlossen werden, um dann die Einführung der noch fehlenden äußeren C₂-Brücken mit Hilfe geeigneter Substituenten zu versuchen. Man konnte aber auch zuerst Kohlenwasserstoffe mit dem *äußeren* Kohlenstoffgerüst aufbauen und anschließend durch Dehydrierung die innere Cyclisierung durchführen, wofür es in der Chemie polycyclischer Aromaten Analogien gibt. Über einige Ergebnisse bei der Verfolgung dieses zweiten Weges berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

Als Ausgangsprodukte kamen zunächst *m*-Xylylendibromid (**2**) oder ein in 2- und 7-Stellung halogenmethyliertes Phenanthren in Frage. Chlormethylierung von 9.10-Dihydro-phenanthren ergab selektiv das 2.7-Bis-chlormethyl-9.10-dihydro-phenanthren (**3**), dessen Struktur durch ¹H-NMR-Spektrum [scharfe Singulets (je 4 H) bei $\tau = 7.16$ und 5.42; ABX-System (6 H) $\tau = 2.25 - 2.83$, in CDCl₃] und Umwandlung über 2.7-Dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren in 2.7-Dimethyl-phenanthren bewiesen ist.

Der Vergleich dieser Synthese mit den für die beiden zuletztgenannten Verbindungen angegebenen Darstellungswegen⁸⁾ zeigt, wie vorteilhaft die in der Phenanthren-Reihe sonst schwierig zu erreichende Substitution in 2- und 7-Stellung auf dem Umweg über 9.10-Dihydro-phenanthren erzielt werden kann; auch bei der Acetylierung nach Friedel-Crafts läßt sich so die 2.7-Disubstitution glatt erreichen.

Cyclisierungsversuche mit **2** und **3**, z. B. mit Natrium/Dioxan, ergaben eine größere Anzahl cyclischer und linearer Reaktionsprodukte, unter denen die gewünschten Verbindungen nur in kleiner Ausbeute vertreten waren⁹⁾.

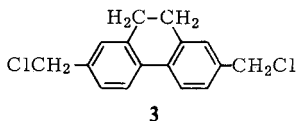
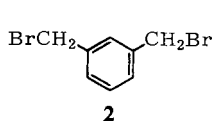
⁵⁾ G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London] **23**, 149 (1967); vgl. a. R. McWeeney, Proc. Phys. Soc., Sect. A **64**, 261, 921 (1951).

⁶⁾ H. Bräunling, F. Binnig und H. A. Staab, Chem. Ber. **100**, 880 (1967); H. A. Staab und F. Binnig, ebenda **100**, 889 (1967).

⁷⁾ H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, Chem. Ber. **101**, 879 (1968).

⁸⁾ R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick, J. chem. Soc. [London] **1934**, 454; L. A. Paquette, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4085 (1964); M. S. Newman und P. Zeelen, Ohio J. Sci. **65**, (4), 187 (1965), C. A. **63**, 11454a (1965).

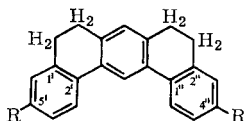
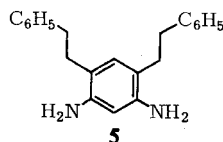
⁹⁾ Über entsprechende Ergebnisse bei der Cyclisierung von *m*-Xylylendibromid haben auch K. Burri und W. Jenny (Chimia [Aarau, Schweiz] **20**, 403 (1966)) berichtet.



Günstiger mußte der Aufbau des gewünschten Ringsystems aus 2 statt aus 3 bzw. 6 Einheiten, d. h. ausgehend von entsprechenden 1.2;7.8-Dibenzo-anthracenen, sein. Voraussetzung dafür war allerdings eine wesentliche Verbesserung der bisher sehr unbefriedigenden 1.2;7.8-Dibenzo-anthracen-Synthesen¹⁰⁾.

Synthese von 1.2;7.8-Dibenzo-anthracenen

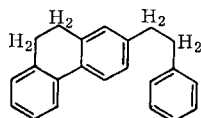
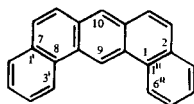
4.6-Dinitro-*m*-xylol wurde mit Benzaldehyd zu 4.6-Dinitro-1.3-distyryl-benzol (**4**) kondensiert. Hydrierung von **4** mit Raney-Nickel ergab 4.6-Diamino-1.3-bis-[β -phenyl-äthyl]-benzol (**5**), das mit Isoamylnitrit zu 3.4.5.6-Tetrahydro-1.2;7.8-dibenzo-anthracen (**6**) cyclisiert wurde. Dessen Dehydrierung mit Pd/Tierkohle bei 300° lieferte sehr reines 1.2;7.8-Dibenzo-anthracen (**9**). Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** erscheinen das Singulett von H-9 bei besonders niedriger Feldstärke ($\tau = 0.06$), die Absorption von H-3' und H-6'' (angenäh. Dublett von Dubletts) bei $\tau = 1.06$, das Singulett von H-10 bei $\tau = 1.74$ und das Multiplett der übrigen Protonen bei $\tau = 2.0-2.5$ (in CDCl₃). — Als Nebenprodukt bei der Reaktion **5** \rightarrow **6** entstand eine als 2-[β -Phenyl-äthyl]-9.10-dihydro-phenanthren (**10**) identifizierte Verbindung.



6: R = H

7: R = CH₃

8: R = CH₂Br

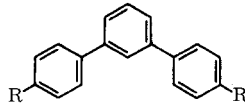


10

In einer entsprechenden Reaktionsfolge ließ sich ausgehend von *m*-Toluylaldehyd 5'.4''-Dimethyl-3.4.5.6-tetrahydro-1.2;7.8-dibenzo-anthracen (**7**) erhalten. Die für die Cyclisierung zu **13** gewünschte 5'.4''-Bis-brommethyl-Verbindung **8** konnte jedoch besser als über **7** durch Brommethylierung von **6** dargestellt werden. Diese Reaktion, die in Analogie zu der oben erwähnten Umsetzung des 9.10-Dihydro-phenanthrens durchgeführt wurde, ergab **8** selektiv in befriedigender Ausbeute [¹H-NMR-Spektrum: Singulets bei $\tau = 7.12$ (8 H) und 5.47 (4 H); Multiplett (8 H) $\tau = 1.8-3.0$; in CDCl₃].

¹⁰⁾ Siehe E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1, S. 337, Academic Press, London-New York/Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964; dort weitere Literaturangaben.

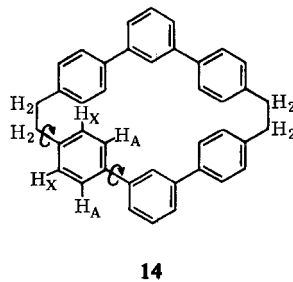
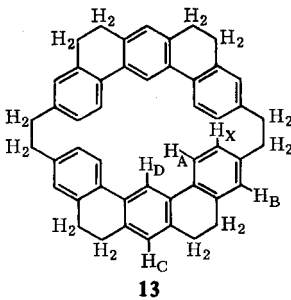
Dagegen ließ sich *m*-Terphenyl auch unter verschärften Reaktionsbedingungen nicht zum 4,4''-Bis-brommethyl-Derivat **11** umsetzen. **11**, dessen Cyclisierung zu **14** im Zusammenhang mit der Reaktion **8** → **13** interessierte, konnte aber über 4,4''-Dimethyl-*m*-terphenyl (**12**, aus 3-*p*-Tolyl-cyclohexen-(2)-on und *p*-Tolylmagnesiumbromid) mit *N*-Brom-succinimid erhalten werden.



11: R = CH₂Br
12: R = CH₃

Cyclisierungsreaktionen

Aus **8** ließ sich mit Phenyllithium in Äther/Benzol in 1.5proz. Ausb. das Cyclisierungsprodukt **13** in farblosen Kristallen vom Schmp. 561–563° (korr.) erhalten. Analyse, Molekulargewicht (M⁺: 616) und spektroskopische Daten sind mit der Struktur **13** in Übereinstimmung. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) beobachtet man für alle zwölf Methylene-Gruppen ein einzelnes etwas verbreitertes Signal bei τ = 7.08, ein Multiplett bei τ = 2.7–3.0 für die aromatischen Protonen H_A, H_B und H_C sowie ein Singulett bei τ = 2.32 für H_D. Besonders auffallend ist das Signal der vier äquivalenten H_X-Protonen bei τ = 4.13, das infolge der Kopplung mit den *o*- und *m*-Protonen näherungsweise als ein Dublett von Dubletts (*J*_{AX} = 8 Hz, *J*_{BX} = 1.8 Hz) aufgefaßt werden kann. Die Absorption bei so hoher Feldstärke spricht für eine treppenförmige Anordnung der Molekel, durch die die H_X-Protonen über bzw. unter den benachbarten aromatischen Ringen der anderen Molekelhälfte deren abschirmendem Ringstromeffekt ausgesetzt sind. Eine entsprechende Struktur wurde auch für das [2.2]-*m*-Cyclophan aus der Protonenresonanz abgeleitet¹¹⁾.

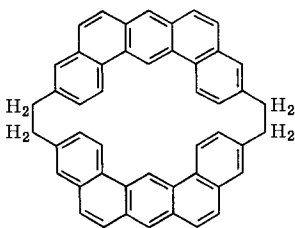
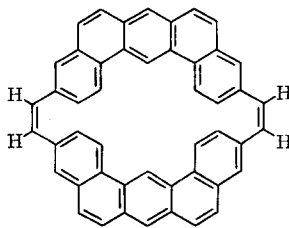


Bei dem aus **11** in analoger Cyclisierungsreaktion erhaltenen **14** sind dagegen die sterischen Verhältnisse dadurch verändert, daß hier die vier *p*-verknüpften Phenylen-Reste aus der Molekelebene herausgedreht sein können. Daß dies in der Tat der Fall ist, folgt aus dem – zwischen –15° und +160° temperaturunabhängigen –¹H-NMR-Spektrum, das für die je vier Wasserstoffatome dieser vier Ringe eine paarweise Äquivalenz (τ_A = 2.64, τ_X = 3.20, *J*_{AX} = 8 Hz, CDCl₃) zeigt.

¹¹⁾ Vgl. W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber und V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. **83**, 943 (1961); H. S. Gutowsky und C. Juan, J. chem. Physics **37**, 120 (1962).

Dehydrierungsversuche

Wegen der sehr kleinen Substanzmengen, die bisher von **13** zur Verfügung standen, mußten die Versuche der Dehydrierung von **13** zu **1** in einem katalytischen Mikroverfahren ausgeführt werden, bei dem in einem Quarzrohr mit mehreren verschiebbaren Ringöfen die Substanz im Hochvakuum durch auf bestimmte Temperaturen geheizte Katalysator-Schichten sublimiert wurde (s. Versuchsteil). Nach der massenspektrometrischen Analyse wurde bei 500° überwiegend ein Dehydrierungsprodukt des Molekulargewichts 608 erhalten, bei dem es sich wahrscheinlich um die Verbindung **15** mit doppeltem Dibenzo-anthracen-System handelt. Bei höheren Temperaturen und längeren Katalysator-Schichten entstand ein Dehydrierungsprodukt, das nach dem Massenspektrum zu etwa gleichen Teilen aus zwei Verbindungen der Molekulargewichte 604 (wahrscheinlich **16**) und 600 (**1**) bestand. Eine präparative Trennung war wegen der geringen Ausbeute bisher nicht möglich. Als zum Zwecke einer vollständigeren Dehydrierung zu **1** die Katalysatortemperatur weiter gesteigert wurde, konnten im Massenspektrum des Produktes überhaupt keine Molekelpeaks im Gebiet um 600 beobachtet werden. Peaks im Bereich von $m/e = 270$ bis 306 zeigten vielmehr, daß nun ein thermischer Abbau der Molekel eingetreten war.

**15****16**

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, sehr für die wirksame Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2.7-Bis-chlormethyl-9.10-dihydro-phenanthren (3): In ein Gemisch aus 90 g (0.5 Mol) *9.10-Dihydro-phenanthren*, 45 g (0.3 Mol) wasserfr. *Zinkchlorid*, 45 g (1.5 Mol) *Paraformaldehyd* und 150 ccm Petroläther (60–70°) wurde unter Eiskühlung *Chlorwasserstoff* in raschem Strom eingeleitet. Nach 1 Stde. erwärmte man auf 50–60°, setzte das Einleiten von *Chlorwasserstoff* noch 1 Stde. fort, goß auf 400 ccm Eiswasser und extrahierte dreimal mit je 200 ccm Benzol. Nach Waschen mit verd. *Ammoniak-Lösung*, verd. *Salzsäure* sowie Wasser und Trocknen mit *Natriumsulfat* wurde destilliert; bei 190–210°/1–2 Torr erhielt man 33.5 g (24%) **3**, das aus Äthanol mit Schmp. 145° kristallisierte.

$C_{16}H_{14}Cl_2$ (277.2) Ber. C 69.33 H 5.09 Cl 25.58 Gef. C 69.03 H 4.87 Cl 25.52

2.7-Dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren: 1.5 g (5.4 mMol) **3** in 70 ccm Essigester/Äthanol (5:2) wurden in Gegenwart von 50 mg Pd/Tierkohle-Katalysator (10proz.) bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Übliche Aufarbeitung ergab aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 98° (Lit.⁸⁾: 98.5–101°; Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{16}H_{16}$ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.53 H 7.67

2.7-Dimethyl-phenanthren: Das Rohprodukt einer wie oben durchgeführten Hydrierung von 20 g (72 mMol) **3** wurde mit 16 g (0.5 g-Atom) Schwefel 8 Stdn. auf 210° erhitzt. Den Benzol-Extrakt dieses Ansatzes schüttelte man 3 Stdn. mit 5 ccm Quecksilber, chromatographierte an neutralem Aluminiumoxid und kristallisierte die eingengten Eluate mehrmals aus Äthanol um: 7.0 g (47%), Schmp. 101° (Lit.⁸⁾: 101—102°).

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.30 H 6.96

2.7-Diacetyl-9.10-dihydro-phenanthren: 31.5 g (0.14 Mol) **2-Acetyl-9.10-dihydro-phenanthren**¹²⁾ in 30 ccm Schwefelkohlenstoff wurden zu 37.4 g (0.48 Mol) Acetylchlorid und 66 g (0.5 Mol) wasserfr. Aluminiumchlorid in 250 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Man rührte 3 1/2 Stdn. bei 20°, erwärmte noch 1 Stde. unter Rückfluß, zersetzte mit 200 g Eis und 30 ccm konz. Salzsäure und arbeitete die nach Zusatz von 300 ccm Benzol/Äther (1:1) abgetrennte organische Phase wie üblich auf. Aus Äthanol 14 g (36%) gelbliche Blättchen vom Schmp. 142°. Die 2.7-Diacetyl-Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bewiesen [scharfes Singulett (6 H) bei $\tau = 7.39$; scharfes Singulett (4 H) bei $\tau = 7.06$; Signal (6 H) bei $\tau = 2.13$, in $CDCl_3$].

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.96 H 6.07

3.4.5.6-Tetrahydro-1.2;7.8-dibenzo-anthracen (6)

a) **4.6-Dinitro-m-xylol**¹³⁾: Vereinfachte Darstellung zur Herstellung größerer Mengen: 400 g (470 ccm; 3.8 Mol) *m*-Xylol tropfte man (1 Tropfen/Sek.) unter gutem Rühren bei Eiskühlung in 1120 ccm rauch. Salpetersäure, hielt 1 Stde. bei 20°, dann 8 Stdn. bei 90—100° und goß auf 4 kg Eis. Das ausgefallene Rohprodukt wurde nach Waschen mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser aus Methanol umkristallisiert. Die Fraktionen mit Schmp. zwischen 80 und 95° konnten unmittelbar für die folgende Umsetzung verwendet werden. Ausb. 220 g (30%).

b) **4.6-Dinitro-1.3-distyryl-benzol (4)**: Darst. nach l. c.¹³⁾, jedoch bei 130—140°. Ausb. 305 g (82%), aus 196 g *Dinitro-m-xylol*.

c) **4.6-Diamino-1.3-bis-[\beta-phenyl-äthyl]-benzol (5)**: 30 g (80 mMol) **4** wurden in 600 ccm Äthanol/Essigester (1:1) in Gegenwart von 30 g Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Das Ende der Hydrierung, das je nach Reinheit des Ausgangsproduktes nach 3—10 Stdn. erreicht war, erkannte man am Umschlagen der nach Reduktion der Nitrogruppen auftretenden intensiv grünen in eine schwache bläuliche Fluoreszenz. Übliche Aufarbeitung ergab das Rohprodukt nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde aus sehr wenig Äthanol umkristallisiert; Schmp. 53°.

$C_{22}H_{24}N_2$ (316.4) Ber. C 83.50 H 7.64 N 8.85 Gef. C 83.83 H 7.85 N 9.24

Die Hydrierung von **4** wurde auch im Großansatz mit 1.6 kg **4** in 50 l Essigester/Methanol (1:1) in Gegenwart von 2.4 kg Raney-Nickel durchgeführt. Hierbei war zuerst Kühlung, nach Reduktion der Nitrogruppen Erwärmung auf 45° und leichte Erhöhung des Wasserstoffdrucks erforderlich. Rohausb. nahezu quantitativ.

d) **Cyclisierung zu 6**¹⁴⁾: α) Zu 30 g (59 mMol) **5-Dihydrogensulfat** (aus **5** in Äthanol mit äquiv. Menge konz. Schwefelsäure; umkristallisiert aus Äthanol) in 400 ccm Aceton tropfte man nach Zusatz von 1 g „Naturkupfer C“ und 15 ccm konz. Schwefelsäure unter Rühren

¹²⁾ A. Burger und E. Mosettig, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2731 (1935).

¹³⁾ Siehe P. Ruggli, A. Zimmermann und R. Thouvay, Helv. chim. Acta **14**, 1250 (1931).

¹⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. F. Binnig für experimentelle Beiträge zur Verbesserung des Cyclisierungsverfahrens.

20 ccm (150 mMol) *Isoamylnitrit*. Übliche Aufarbeitung ergab nach Extraktion mit Benzol und Chromatographie an Aluminiumoxid und Kieselgel 1.4 g (6.5 %) **6** vom Schmp. 162° (aus Benzol/Äthanol, 1 : 1).

$C_{22}H_{18}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.34 H 6.37
Mol.-Gew. 282 (M^+ , massenspektrometr.)

β) Die Cyclisierung von 40 g (0.13 Mol) **5** mit 44 ccm (0.34 Mol) *Isoamylnitrit* wurde auch in 500 ccm Äthanol nach Zusatz von 35 ccm konz. *Schwefelsäure* durchgeführt. Dabei entstanden neben 2.1 g (6%) **6** noch 2.8 g (8%) einer leichter löslichen Verbindung vom Schmp. 78° (aus Benzol/Äthanol, 1 : 5), die auf Grund der spektroskopischen Daten als 2-[β-Phenyl-äthyl]-9,10-dihydro-phenanthren (**10**) identifiziert wurde.

$C_{22}H_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.96 H 7.13
Mol.-Gew. 284 (M^+ , massenspektrometr.)

1,2;7,8-Dibenzo-anthracen (**9**): 500 mg (1.9 mMol) **6** wurden mit 50 mg *Pd/Tierkohle* (10proz.) in Kohlendioxid-Atmosphäre 45 Min. auf 300° erhitzt. Aus Benzol 300 mg (60%) **9** vom Schmp. 187°; nach erneutem Umkristallisieren aus Benzol wird ein besonders reines Produkt vom Schmp. 198–199° (Lit.¹⁰): 196° erhalten.

5'.4''-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-1,2;7,8-dibenzo-anthracen (**7**)

a) 4,6-Dinitro-1,3-bis-[*m*-methyl-styryl]-benzol: Aus 98 g (0.5 Mol) 4,6-Dinitro-*m*-xylole und 120 g (1 Mol) *m*-Tolylaldehyd nach dem für **4** angegebenen Verfahren. Aus Eisessig orangegelbe Kristalle vom Schmp. 156–157°; Ausb. 78%.

$C_{24}H_{20}N_2O_4$ (400.4) Ber. C 71.98 H 5.03 N 7.00 Gef. C 72.11 H 5.14 N 6.86

b) 4,6-Diamino-1,3-bis-[β-(*m*-methyl-phenyl)-äthyl]-benzol: Hydrierung von 4,6-Dinitro-1,3-bis-[*m*-methyl-styryl]-benzol, wie für die Darstellung von **5** angegeben. Rohausb. quantitativ; aus Äthanol fast farblose Kristalle vom Schmp. 103°.

$C_{24}H_{28}N_2$ (344.5) Ber. C 83.67 H 8.19 N 8.13 Gef. C 83.76 H 7.98 N 8.28

c) *Cyclisierung zu 7*: Ausführung wie bei der Darstellung von **6**. Ausb. 2.2%; Schmp. 215° (aus Benzol/Äthanol 1 : 1).

$C_{24}H_{22}$ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 92.71 H 7.18
Mol.-Gew. 310 (M^+ , massenspektrometr.)

Cyclisierung von 5'.4''-Bis-brommethyl-3,4,5,6-tetrahydro-1,2;7,8-dibenzo-anthracen (8) zu 13

a) *Darstellung von 8 durch Brommethylierung von 6*: 1.3 g (4.6 mMol) **6** wurden mit 0.8 g (26.0 mMol) *Paraformaldehyd*, 35 ccm (200 mMol) 36.7proz. *Bromwasserstoffsäure* in Eisessig, 0.5 ccm krist. *Phosphorsäure* und 0.1 ccm *Acetanhydrid* 40 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr unter gelegentlichem Schütteln auf 70° erhitzt. Man verdünnte dann mit 500 ccm Wasser, saugte vom Niederschlag ab und wusch diesen mit Wasser und wenig Äther. Das getrocknete Rohprodukt lieferte aus Benzol 400 mg (19%) **8**, Schmp. um 260°, das ohne weitere Reinigung zu **13** umgesetzt wurde.

b) *Cyclisierung 8 → 13*: Eine Lösung von 500 mg (1.07 mMol) **8** in 100 ccm Benzol wurde unter kräftigem Rühren in Stickstoffatmosphäre während 30 Min. zu 135 ccm (70 mMol) einer 0.5*n* *Phenyllithium*-Lösung in Äther getropft. Man erwärmte 30 Min. auf 60°, hydrolysierte mit verd. *Schwefelsäure*, trennte die organische Phase ab und engte sie ein. Zusatz von 20 ccm Methanol/Aceton/Äther (1 : 1 : 1) ergab nach Absaugen und Waschen mit Äther 400 mg eines

gelblichen Pulvers, das in 7 ccm heißem Toluol gelöst wurde; beim Abkühlen kristallisierten 20 mg (1.5%) **13** in farblosen Nadeln aus. Schmp. (Zers.) 561–563° (korr.).

$C_{48}H_{40}$ (616.8) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.23 H 6.72

Mol.-Gew. 616 (M^+ , massenspektrometr.)

4.4''-Dimethyl-*m*-terphenyl (12): Zu einer aus 2.4 g (0.1 g-Atom) *Magnesium* und 17 g (0.1 Mol) *p*-Brom-toluol in 20 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung wurden 18.6 g (0.1 Mol) *3-p*-Tolyl-cyclohexen-(2)-on¹⁵) in 70 ccm Benzol getropft. Man kochte 3 Stdn. unter Rückfluß, hydrolysierte mit verd. Schwefelsäure, trennte die organische Phase ab und brachte sie i. Vak. zur Trockne. Nach Zusatz von 100 ccm Toluol und 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure erhitze man am Wasserabscheider, bis kein Wasser mehr überging. Nach Waschen der Lösung mit 10proz. Natronlauge und Wasser wurde getrocknet und i. Vak. eingengt. Den Rückstand erhitze man mit 100 mg *Pd/Tierkohle* (10proz.) in einem 50-ccm-Kolben mit Steigrohr 2 Stdn. auf 300°. Bei anschließender Destillation gingen 8.5 g (33%) **12** bei 185–205°/1 Torr über. Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 114°.

$C_{20}H_{18}$ (258.3) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 93.18 H 7.13

4.4''-Bis-brommethyl-*m*-terphenyl (11): Durch Umsetzung von 26 g (0.1 Mol) **12** mit 40 g (0.22 Mol) *N*-Brom-succinimid in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von 500 mg *Dibenzoylperoxid*. Übliche Aufarbeitung ergab aus Benzol/Äthanol (5:1) 23 g (55%) **11**, Schmp. 105°. Das nicht ganz befriedigende Analyseergebnis konnte auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht verbessert werden.

$C_{20}H_{16}Br_2$ (416.2) Ber. C 57.72 H 3.88 Br 38.40 Gef. C 56.90 H 3.70 Br 39.86

Cyclisierung 11 → **14**: 6.0 g (14.5 mMol) **11** in 100 ccm Benzol tropfte man unter Rühren und in Stickstoffatmosphäre zu 100 ccm (200 mMol) ätherischer *2n* *Phenyllithium*-Lösung. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurde wie bei der Darstellung von **13** mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert und aufgearbeitet. Mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol ergab 90 mg (2.4%) **14** in mm-breiten farblosen Würfeln vom Schmp. 330° (Zers.).

$C_{40}H_{32}$ (512.7) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.64 H 6.47

Mol.-Gew. 512 (M^+ , massenspektrometr.)

Dehydrierungsversuche mit 13: Benutzt wurde ein einseitig verschlossenes Quarzrohr von 40 cm Länge und 5 mm Weite, das mit verschiebbaren elektrischen Ringöfen versehen war. Die folgenden Versuche sind nur einige Beispiele aus einer größeren Serie von Dehydrierungsversuchen.

a) 3 mg **13** wurden mit 200 mg *Palladium/Tierkohle* (10proz.) vermischt, in das Quarzrohr gefüllt, mit Quarzwolle, dann mit 100 mg Platin/Tierkohle (10proz.) und wieder mit Quarzwolle überschichtet. Im Hochvak. wurde jetzt mittels der Ringöfen die Substanz durch die auf 500° vorgeheizte Katalysator-Schicht sublimiert. Das resultierende Sublimat (~1 mg) wurde massenspektrometrisch untersucht; es enthielt Verbindungen der Massenzahlen 608 und 610; ein Molekelpeak bei 600 wurde nicht gefunden.

b) 3 mg **13** wurden im Quarzrohr, jeweils getrennt durch Quarzwolle, mit drei je 1.2 cm langen Schichten aus *Palladium/Aktivkohle* (10proz.), denen 10% *Kupferpulver* zugemischt war, überschichtet. Im Hochvak. wurde die Substanz durch die drei auf 500° geheizten Schichten hindurchsublimiert. Das Massenspektrum des Sublimats (1–2 mg) zeigte Molekelpeaks bei $m/e = 600$ und 604.

c) Es wurde die vorstehend beschriebene Versuchsanordnung benutzt, wobei jedoch die Katalysator-Schichten auf 800° vorgeheizt waren. Das Massenspektrum des erhaltenen Sublimats zeigte keine Peaks um $m/e = 600$, sondern nur im Gebiet zwischen 270 und 306.

¹⁵ Siehe *G. F. Woods, A. L. von Artsdale und F. T. Reed, J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3221 (1950).