

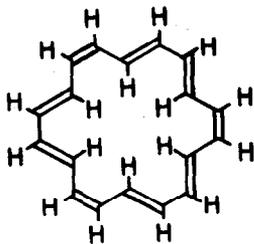
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON HEXA-m-PHENYLEN

Heinz A. Staab und Fritz Binnig

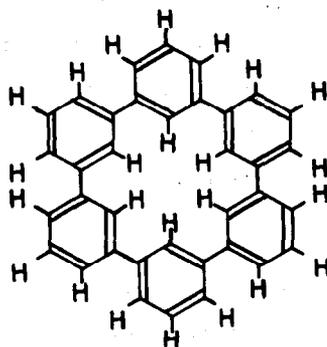
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 23 December 1963)

Beim [18]-Annulen (I) hat sich der aromatische Charakter besonders durch den NMR-spektroskopischen Nachweis des aromatischen Ringstroms beweisen lassen<sup>1</sup>. Uns interessierte in diesem Zusammenhang das Hexa-m-phenylen (II), dessen innerer Ring praktisch die gleiche Geometrie hat wie I und das ebenfalls bei zweifellos nahezu ebener Anordnung an jedem C-Atom dieses Ringes ein  $\pi$ -Elektron enthält. Trotz dieser formalen Ähnlichkeiten sollte sich hier bei der Protonenresonanz kein Ringstrom-Effekt ergeben, da die meta-Verknüpfung der Phenylen-Reste eine durchlaufende cyclische Konjugation ausschließt.



I



II

Während offenkettige *m*-Polyphenyle vielfach synthetisiert und gerade auch im Hinblick auf die Frage der  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung zwischen den Ringen eingehend untersucht worden sind <sup>2</sup>, scheint die Synthese der in diesem Zusammenhang viel interessanteren cyclischen Verbindungen mit meta-verknüpften Phenylen-Resten bisher nicht gelungen zu sein.

Wir erhielten II aus der Grignard-Verbindung des 3.3\*-Dibrom-diphenyls mit  $\text{CoCl}_2$  in Tetrahydrofuran in 1.5-proz. Ausbeute. II ist thermisch äußerst stabil; es schmilzt im evakuierten Schmelzpunktsröhrchen unzersetzt bei  $509.5\text{--}511^\circ$  (korr.) und läßt sich bei  $650^\circ$  im Hochvakuum ( $10^{-4}$  mm Hg) unzersetzt destillieren. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist äußerst gering; doch ist die Umkristallisation aus Xylol und 1-Methylnaphthalin möglich.

Für die angenommene Struktur spricht außer dem Syntheseweg und der Analyse (ber. C 94.70, H 5.30; gef. 94.49, 5.26) das sehr einfache IR-Spektrum mit den charakteristischen Absorptionen der 1.3-disubstituierten Benzolderivate. Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab  $456 \pm 2$  (ber. 456.4). Das Massenspektrum ist erwartungsgemäß sehr linienarm; es zeigt außer dem Peak der Massenzahl 456 einen recht intensiven Peak bei der Massenzahl 228, der dem doppelt ionisierten Molekelion zuzuordnen ist.

Die Protonenresonanz von II konnte wegen der schlechten Löslichkeitsverhältnisse bisher nur in 1-Methylnaphthalin bei  $180^\circ$

gemessen werden. Bei der unter diesen Bedingungen erreichbaren maximalen Konzentration von 6.5 mg/0.5 ml konnten keine Signale im  $\tau$ -Bereich von 3.7 bis 7.7 und von 8.5 bis 18.0 beobachtet werden. Eine besonders starke Abschirmung der inneren sechs Protonen durch einen aromatischen Kreisstrom glauben wir daher ausschließen zu können.

Für das Fehlen einer über das Diphenylsystem hinausgehenden Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Ringe spricht auch das UV-Spektrum: das längstwellige Maximum von II liegt bei 251.2 m $\mu$  ( $\epsilon = 138.000$ ; in CHCl<sub>3</sub>) und damit nahezu an der gleichen Stelle wie die längstwellige Bande des Diphenyls (251.5 m $\mu$ ;  $\epsilon = 18.300$ ).

Das Massenspektrum verdanken wir der Shell-Grundlagenforschungs-GmbH (Prof.Dr. F.Korte), Birlinghoven. Für die Untersuchung der Protonenresonanz danken wir Herrn Dr. Mannschreck aus unserem Institut.

- <sup>1</sup> L.M.Jackman, F.Sondheimer, Y.Anniel, D.A.Ben-Efraim, Y.Gaoni, R.Wolovsky und A.A.Bothner-By, J.Amer.chem.Soc. 84, 4307 (1962).
- <sup>2</sup> 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; R.L. Alexander jr., J.Organ.Chem. 21, 1464 (1958); G.F.Woods, D.D.Centola, H.E.Ruskie und C.D.Miller, J.Amer.chem.Soc. 82, 5227 (1960).