

BEMERKUNGEN ZUR BIPHENYLENSYNTHESE NACH LOTHROP

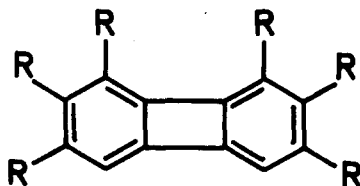
J.Chr. Salfeld und E. Baume

Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt
für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode

Direktor: Prof.Dr. W. Flaig

(Received 9 May 1966)

Trotz einer Reihe neuerer Darstellungsmethoden für Biphenylene (1,2,3) bildet die Synthese nach Lothrop (4) immer noch den präparativ wertvollsten Zugang zu diesem Verbindungstyp. Die Ausbeute bei der letzten Stufe dieser Synthese, der Enthalogenierung passend substituierter 2,2'-Dijoddiphenyle bzw. der entsprechenden Jodoniumjodide, ist allerdings in der Regel relativ gering. Lothrop erhielt Biphenylen in einer Ausbeute von 15 %. Baker und Mitarbeiter (5) konnten die stark schwankende Ausbeute auf 21 % im Mittel erhöhen.



(1a) R = H

(1b) R = OCH₃

Die formal einer Biaryl-Synthese nach Ullmann entsprechende Ringverknüpfung verläuft nach den Angaben von Lothrop nur mit Kupfer-I-oxid als Kondensationsmittel, jedoch nicht mit Kupfer-

pulver. In der Folgezeit wurde diese Reaktion daher ausschließlich mit Kupfer-I-oxid durchgeführt. Dabei wird darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten in kritischer Weise von der Qualität des Kupferoxids abhängen. Fanta (3) kommt aufgrund dieser Befunde zu dem Schluß, daß die Ullmann'sche Biarylsynthese und die Biphenylsynthese nach Lothrop nach verschiedenen Mechanismen ablaufen müßten.

TABELLE 1

Reaktionsprodukt	Ausbeuten mit verschiedenen Kondensationsmitteln (%)		
	Cu ₂ O	Cu-Pulver Präparat 1 ^{a)}	Präparat 2 ^{b)}
Biphenylen (1a)	31 (15-30) ^{c)}	38	44
1,2,3,6,7,8-Hexamethoxybiphenylen (1b)	18 (22) ^{c)}	46	-
2,4-2',4'-Tetramethoxydiphenyl	47	73	72

a) Handelspräparat der Firma Schuchardt

b) Dargestellt nach Brady und McHugh (7)

c) In Klammern Literatursausbeute nach Baker und Mitarbeitern (5,6).

Ein erneuter Vergleich der Wirkung verschiedener Kondensationsmittel ergab jedoch, daß, entgegen den Angaben der Literatur, die Ausbeuten bei 2,2'-Dijoddiphenylen mit Kupferpulver wesentlich besser sind, als mit Kupfer-I-oxid. Die Unterschiede in den Ausbeuten entsprechen denen bei anderen Ullmann-Reaktionen, wie etwa der Bildung von 2,4,2',4'-Te-

tramethoxydiphenyl aus Jodhydrochinondimethyläther (TABELLE 1). Die Reaktion wurde, abgesehen vom Kondensationsmittel, nach den Angaben von Baker und Mitarbeitern (5) durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden durch eine Chromatographie über Kieselgel gereinigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf schmelzpunktne Substanzen.

Literatur

1. J.F.W. McOmie, Rev. Chim.Acad.R.P.R. 7, 1071 (1962)
2. W.Baker and J.F.W. McOmie, "Cyclobutadiene and related compounds" in "Non-Benzenoid aromatic compounds," David Gensburg, New York (1959)
3. P.E. Fanta, Chemical Reviews, 64, 613 (1964)
4. W.C. Lothrop, J.Amer.Chem.Soc. 63, 1187 (1941)
5. W.Baker, M.P.V.Boarland, and J.F.W.McOmie, J.Chem.Soc. (London) 1954, 1476.
6. W.Baker, H.J.McLean, and J.F.W. McOmie, J.Chem.Soc. (London) 1963, 922.
7. O.L. Brady and G.P. McHugh, J. Chem.Soc.(London) 1923, 2047.