

TRIPTYCEN AUS DEHYDROBENZOL UND ANTHRACEN

G. WITTIG und E. BENZ

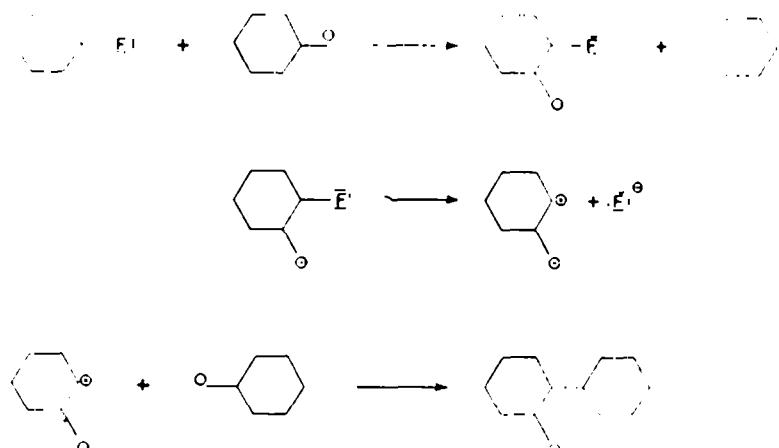
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 29 January 1960)

Abstract—Lithium hexaphenyl antimonide, $\text{LiSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$, dissociates reversibly to a very small extent into pentaphenyl antimony and phenyl lithium. This equilibrium allows the use of phenyl lithium in extremely high dilution. By this means triptycen could be prepared in 23 per cent yield starting from the "at-complex", fluorobenzene and anthracene.

Zusammenfassung—Der nur geringfügige Zerfall des Lithium-hexaphenyl-antimonats zu Pentaphenylantimon und Phenyl-lithium im reversiblen Gleichgewicht gestattet es, Phenyl-lithium in minimaler Konzentration gemäß dem Verdünnungsprinzip einzusetzen. Unter diesen Bedingungen liess sich im "Eintopfverfahren" aus dem at-Komplex, Fluorbenzol und Anthracen Triptycen in 23 proz. Ausbeute gewinnen.

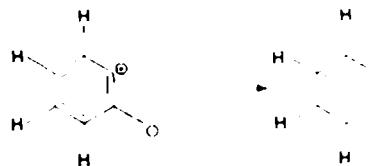
WITTIG¹ [Naturwissenschaften 30, 697 (1942)] teilte mit: "Im anionisierten Fluorbenzol kann sich nun das Fluoranion mit seinem stabilen Oktett (zum Unterschied vom Methoxyl im Anisol) heteropolar ablösen und mit einem weiteren Molekül Phenyl-lithium das anionische Diphenyl bilden, das mit den vorhandenen Lithium-ionen *o*-Lithium-diphenyl liefert:



Und weiter S.700: "Das unterschiedliche Verhalten der aromatischen und olefinischen Halogenide (bei ihrer Anionisierung) dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das intermediär entstehende Zwitterion $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{R}$ in der olefinischen Reihe

¹ Dieses Zitat erscheint nicht überflüssig als Ergänzung zu den jüngst erschienenen Artikeln von R. Huisgen, *Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium S.158*. London (1959) und von V. Franzen, *Chemiker-Ztg.* 1, 3 (1960). Siehe auch G. Wittig, *Angew. Chem.* 66, 11 (1954).

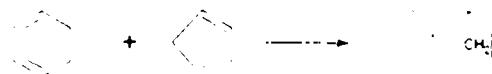
sofort zum Acetylenderivat stabilisiert wird, während das aromatische Zwitterion die entsprechende Unwandlung zum Dehydrobenzol:



nicht vollziehen kann und den Ladungsausgleich auf anderem Wege sucht.“ Diese Überlegungen sind das Fazit von Untersuchungen, die seit 1938 mit einer Reihe von Mitarbeitern an metallierten Benzol- und Olefin-Derivaten durchgeführt und publiziert wurden.²

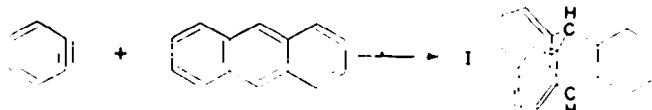
Nach dem damaligen Stand der Resultate wurde zwar das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol als Zwitterion postuliert, aber der Beweis für eine Symmetrisierung der dipolaren “Arinbildung” konnte nicht erbracht werden. Gewichtige, wenn auch in ihrer Beweiskraft nicht bindende Argumente zur Existenz kurzlebiger Dehydrobenzol-Moleküle fanden später in ausgezeichneten Arbeiten unabhängig voneinander Roberts und Huisgen.³ Da die Operationen in Lösung durchgeführt wurden, konnte insbesondere eine Komplexbildung zwischen vorhandenen Neutralsalzen und Dehydrobenzol nicht ausgeschlossen werden.⁴ Es erscheint daher notwendig, Dehydrobenzol als Gas – also im nackten Zustand – zu präparieren, worauf unsere im Gang befindlichen Untersuchungen abgestellt sind.

Auch die von Wittig und Mitarbeitern⁵ nachgewiesenen Anlagerungen von Dehydrobenzol an cyclische und auch acyclische Diene⁶ zu wohldefinierten Produkten wie z.B.:



erscheinen uns nicht streng beweisend für ein kurzlebiges Intermediärprodukt – sei es als dipolares oder seine beiden π -Elektronen schwach überlappendes Gebilde.⁴

Wir haben daher das dienophile Verhalten von Dehydrobenzol auf breiterer Basis studiert – in der Erwartung, hierbei auf einen eindeutigen Sachverhalt zu stossen. Im Zuge dieser Arbeiten gelang u.a. die Synthese des *Triptycens* (I),⁷ das von Bartlett und Mitarbeitern⁸ erstmalig auf anderem Wege synthetisiert worden war. Aus *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrosuran in Anwesenheit von Anthracen erhielt man den Kohlenwasserstoff I in 28 proz. Ausbeute (bezogen auf *o*-Fluor-brombenzol):



² Erste Mitteilung von G. Wittig, U. Pockels u. H. Droege, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 71, 1903 (1938).

³ Zusammenfassender Artikel von E. F. Jenny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, *Experientia* 14, 349 (1958).

⁴ Vgl. G. Wittig u. H. Härtle, *Liebigs Ann.* 623, 27 (1953).

⁵ Zusammenfassung von G. Wittig, *Angew. Chem.* 69, 245 (1957).

⁶ G. Wittig u. H. Dürr, unveröffentlicht.

⁷ G. Wittig u. R. Ludwig, *Angew. Chem.* 68, 40 (1956); *Organic Syntheses* Vol. 39, p. 75. McGraw-Hill, New York (1959).

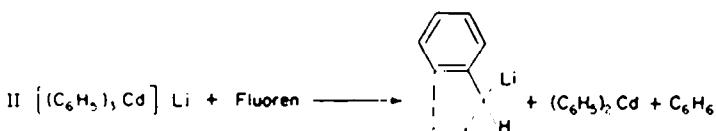
⁸ *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2649 (1942).

Im Bestreben, das schwerer zugängliche *o*-Fluor-brombenzol durch *Fluorbenzol* zu ersetzen, da dieses nach unseren Untersuchungen⁹ bei Einwirkung von Phenyl-lithium ebenfalls in einer eliminierenden Substitution in Dehydrobenzol übergeht, wurde ein positives Resultat erzielt, als man zu einer Tetrahydrofuran-Lösung von Anthracen und überschüssigem Fluorbenzol im Laufe von 7 Stunden eine dem Kohlenwasserstoff äquivalente Menge Butyl-lithium zuführte. Man isolierte I in einer Ausbeute von 10 Proz.¹⁰

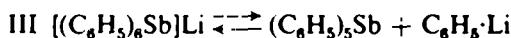
Dem hierbei angewandten Verdünnungsprinzip wird nun auch die folgende Variante gerecht. Wir hatten vor Jahren beobachtet,¹¹ dass metallorganische Komplexalze eine unterschiedliche Stabilität besitzen, die durch ihr Zerfallsgleichgewicht:



gekennzeichnet ist. Ein Indizium für ihre Zerfallstendenz liefert u.a. das Verhalten der at-Komplexe¹² gegenüber Fluoren in Äther, das z.B. von Lithium-tetraphenylborat oder Lithium-triphenyl-beryllat überhaupt nicht angegriffen wird, während z.B. II im Laufe von 3 Tagen Fluoren in dass orangefarbene Metallierungsprodukt umwandelt:



das bei der nachfolgenden Carboxylierung 64 Proz. Diphenylenessigsäure bildete. Der gleiche Test auf die Beständigkeit des *Lithium-hexaphenyl-antimonats* (III)¹³ führte zu dem Resultat, dass auch dieser isolierbare at-Komplex eine schwache Dissoziation in seine Addenden zeigt:



Eine ätherische Lösung von Fluoren nahm beim 15-stündigen Schütteln mit dem schwerlöslichen Antimonat III eine gelbe Farbe an, wonach durch Carboxylierung 12.5 Proz. Diphenylen-essigsäure erhalten wurden.

Da Pentaphenylantimon als Zerfallsprodukt Halogenbenzole nicht angreift, erschien III besonders geeignet, Phenyl-lithium in grosser Verdünnung zu liefern. Das ist in der Tat der Fall. Als man im "Eintopfsverfahren" III mit Fluorbenzol und Anthracen in Tetrahydrofuran auf 100° erhitzte, konnte *Triptycen* (I) in 23 proz. Reinausbeute (bezogen auf den at-Komplex) isoliert werden. Es steht zu erwarten, dass sich die Ausbeuten namentlich bei Variation der at-Komplexe und der Solutienten noch steigern lassen.

Das neue Prinzip, metallorganische Komplexalze als Lieferanten für Phenyl-lithium in grosser Verdünnung einzusetzen, dürfte auch für andersartige Umsetzungen von Nutzen sein. Auch für die Kinetik der zum Dehydrobenzol führenden

⁹ G. Wittig, G. Pieper u. G. Fuhrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 73, 1193 (1940).

¹⁰ G. Wittig u. E. Benz, *Angew. Chem.* 70, 166 (1958).

¹¹ G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, *Liebigs Ann.* 571, 171 (1951); G. Wittig, *Angew. Chem.* 62, 231 (1950).

¹² Zur Definition der at-Komplexe s. G. Wittig, *Angew. Chem.* 70, 67 (1958).

¹³ G. Wittig u. K. Clauss, *Liebigs Ann.* 577, 28 (1952).

eliminierenden Substitution wird es eine neue Basis schaffen, da die Möglichkeit gegeben ist, die Konzentration des metallorganischen Reagenzies—z.B. unter Pentaphenylantimon-Zusatz—nicht nur niedrig, sondern auch stationär zu halten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Metallierung von Fluoren. 4 m Mol frisch bereitetes und mit Äther gewaschenes *Lithium-hexaphenyl antimonat*¹² wurde nach dem Trocknen mit einer Lösung von 4 m Mol *Fluoren* in 70 cc absol. Äther überschichtet (alle Operationen unter Stickstoff) und 15 Stunden lang geschüttelt. Das gelb gewordene Reaktionsgut carboxylierte man durch Zugabe von Trockeneis, fügte nach etwa 10 Min. Wasser hinzu und extrahierte die ätherische Phase mit verd. Natronlauge. Die beim Ansäubern sich abscheidende *Diphenylen-essigsäure* wurde ausgeäthert und aus Ameisensäure umkristallisiert. Sie schmolz allein und auch in Mischung mit einem Vergleichspräparat bei 210° u. Zers.. Ausbeute 12,5% d.Th.

Triptycen. 3 g (5 m Mol) *Lithium-hexaphenyl-antimonat* wurden zusammen mit 15 g *Fluorbenzol* und 1,8 g (10 m Mol) *Anthracen* in 100 cc absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff 60 Stunden lang geschüttelt. Da sich die Menge des schwerlöslichen at-Komplexes nur wenig verringert zu haben schien, wurde nun der Ansatz unter gleichzeitigem Schütteln auf 80–100° erhitzt. Nach 2 Stunden war das Komplexsalz nahezu vollständig verschwunden.

Nach Zugabe von Methanol wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit siedendem Wasser, dem etwas verd. Salzsäure zugefügt war, zweimal ausgezogen, getrocknet und mit 3 g *Maleinsäureanhydrid* in 30 cc Xylool 20 Min. gekocht. Das auskristallisierende *Anthracen-Addukt* wurde abgesaugt (2,2 g vom Schmp. 254–256). Anschliessend kochte man die verbleibende Xylool-Lösung 2 Stunden mit 40 cc 2 N Natronlauge, trennte die Schichten und dampfte die Xylool-Lösung ein.

Beim Digerieren des anfallenden Produktes mit Tetrachlorkohlenstoff blieben 1,1 g *Triphenylstibinoxid* vom Schmp. 205–209° ungelöst. Beim nachfolgenden Chromatographieren der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung an 50 g Aluminiumoxyd (Merck, sauer) erhielt man neben 50 mg *Triphenylstibin* vom Schmp. 48–49° (Mischprobe) 0,4 g rohes *Triptycen*, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 252–254° schmolz. (Mischprobe mit Vergleichspräparat). Ausbeute 0,29 g = 23% d.Th., bezogen auf den eingesetzten at-Komplex.