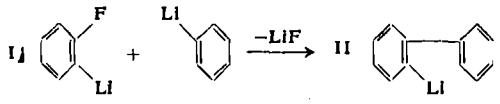
## Intermediäre Bildung von Dehydrobenzol (Cyclohexa-dienin)

*Von Prof. Dr. G. WITTIG*
*und Dipl.-Chem. LISELOTTE POHMER*
*Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen*

Fluorbenzol setzt sich mit Phenyl-lithium in Äther zum o-Lithium-diphenyl (II) um[1]). Der Vorgang wurde so erklärt, daß sich entsprechend:

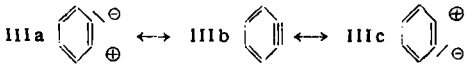


primär entstehendes o-Lithium-fluorbenzol (I) mit dem lithium-organischen Reagenz zu II kondensiert. Da ferner Halogenalkene bei Einwirkung von Phenyl-lithium in glatter Reaktion die zugehörigen Alkine[2]) liefern:

$$R{\cdot}CH{=}CH{\cdot}Hal \xrightarrow{+\,C_6H_5{\cdot}Li} R{\cdot}C(Li){=}CH{\cdot}Hal \xrightarrow{-LiHal} R{\cdot}C{\equiv}CH,$$

wurde bereits 1942 von *G. Wittig*[3]) die Möglichkeit diskutiert, daß Fluorbenzol nach seiner Metallierung Lithiumfluorid abspaltet und als Zwitterion IIIa, bzw. IIIc oder als Dehydrobenzol IIIb noch vorhandenes Phenyl-lithium zum o-Lithium-diphenyl addiert.

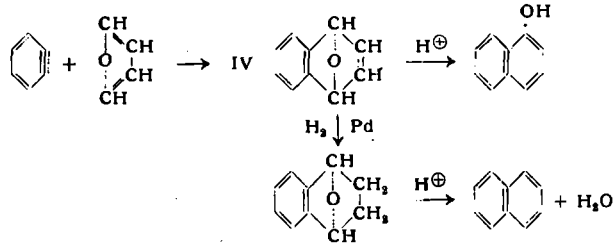
*R. Huisgen* und *H. Rist*[4]), die bei der Umsetzung von 1-Fluornaphthalin mit Phenyl-lithium und durch nachfolgende Carboxylierung 1-Phenyl-naphthoesäure-2 und 2-Phenyl-naphthoesäure-1 erhielten, zeigten, daß bei der Metallierung der Fluoraromaten unter Austritt von Lithiumfluorid ein elektrosymmetrischer Bindungszustand angestrebt wird, über den hinweg die Kondensationen stattfinden. Beim metallierten Fluorbenzol würde dieser Zwischenzustand durch die Mesomerie:



gekennzeichnet sein.

Um die störenden Kondensationen mit dem sehr reaktiven Metallierungsmittel auszuschalten, versuchen wir I oder III auf anderem Wege herzustellen. So wurde eine ätherische Lösung von o-Brom-fluorbenzol mit Lithium-amalgam geschüttelt, wobei sich 24 % Diphenylen[5]) und 3 % Triphenylen isolieren ließen. Dieser Befund gestattet aber keine sichere Aussage darüber, ob die Kondensation über I oder III verlaufen ist.

Es wurde daher die Umsetzung des o-Brom-fluorbenzols mit Lithium-amalgam in Furan als Lösungsmittel[6]) wiederholt — in der Erwartung, daß sich das intermediär auftretende Dehydrobenzol III als dienophile Komponente an Furan anlagert. Man isolierte in 76proz. Ausbeute eine wohlkristallisierte Verbindung $C_{10}H_8O$, Fp 55–56 °C, die im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar war und beim Aufkochen in methanolischer Salzsäure in α-Naphthol überging. Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle führte zu einem Öl, das sich bei längerem Kochen in methanolischer Salzsäure zum Naphthalin (62 %) umwandelte.



Es ist also bei der *Diels-Alder*-Addition das stark gespannte 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd (IV) entstanden. Mit seiner Bildungsweise dürfte gleichzeitig überzeugend dargetan sein, daß das auch hier zunächst auftretende o-Lithium-fluorbenzol (I) unter Abspaltung von Lithiumfluorid in Dehydrobenzol (III) übergeht, das dann als höchst reaktives Gebilde die beobachteten Anlagerungen eingeht.

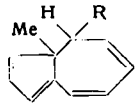
Mit dem Ausbau dieser neuartigen Reaktionen sind wir noch beschäftigt.

Eingeg. am 21. Juni 1955 [Z 207]

[1]) *G. Wittig, G. Pieper* u. *G. Fuhrmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. *73*, 1193 [1940].
[2]) *G. Wittig* u. *H. Witt*, Ber. dtsch. chem. Ges. *74*, 1480 [1941].
[3]) Naturwiss. *30*, 700 [1942].
[4]) Naturwiss. *41*, 358 [1954]; bei der Umsetzung von o-Fluoranisol mit Phenyl-lithium gelang uns (*G. Wittig* u. *G. Fuhrmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. *73*, 1198 [1940]) der entscheidende Nachweis des zweiten Kondensationsproduktes nicht; vgl. ferner *A. Lüttringhaus* u. *K. Schubert*, Naturwiss. *42*, 17 [1955].
[5]) Vgl. *G. Wittig* u. *W. Herwig*, Chem. Ber. *87*, 1511 [1954].
[6]) Ein Blindversuch zeigte, daß Furan allein mit Lithium-amalgam unter den gewählten Bedingungen nicht reagiert.

## Berichtigung

In der Zuschrift „Einführung von Substituenten in den 7-Ring des Azulens mit Hilfe metallorganischer Verbindungen" (diese Ztschr. *67*, 302 [1955]) wurden versehentlich in der Formel I an Stelle der Metallalkyl- oder -aryldihydroazulene die entspr. Alkyl- oder -aryldihydroazulene formuliert. Richtig muß I folgendermaßen geschrieben werden:



*K. Hafner* *H. Weldes* [Z 206]

# Versammlungsberichte

## American Chemical Society

**29. März - 7. April 1955 Cincinnati, Ohio**

Aus den Vorträgen:

*P. D. GARN* und *ST. S. FLASCHEN*, Murray Hill, N. J.: *Die Erkennung von Phasenumwandlungen durch kontinuierliche Messung des elektrischen Widerstandes.*

Bei Phasenumwandlungen mit geringem thermischen Effekt bzw. Überdeckungen durch die starke Wärmetönung einer anderen Phasenumwandlung bei ähnlicher Temperatur, kann die fortlaufende Messung des elektrischen Widerstandes die Ergebnisse der thermischen Analyse ergänzen. Versuche wurden mit Materialien vom Ba-Titanat-Typ und Silberjodid ausgeführt. Die Meßeinrichtung besteht aus einer Widerstandsmeßbrücke, einem Gleichstromverstärker und einem Schreiber. Außer für den angegebenen Zweck läßt sich das Verfahren auch zum Studium von Oxydations-Reduktionsvorgängen, Reaktionen im festen Zustande und Umsetzungen von Festsubstanzen mit Gasen verwenden.

*J. M. DUNHAM* und *P. S. FARRINGTON*, Los Angeles, Calif.: *Coulometrische Titrationen mit elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer.*

Metallisches Kupfer, das mit Cu(I)-Halogenid-Lösungen in Berührung steht, ist als Reduktionsmittel so wirksam wie Ti(III)-Lösungen. Überschüssiges Kupfer wird aus einer Cu(I)-Halogenid-Lösung auf einer Pt-Netzelektrode unter inerter Atmosphäre abgeschieden. Die Lösung der zu bestimmenden reduzierbaren Substanz wird von Sauerstoff befreit und in die Zelle gegeben. Nach Ablauf der Umsetzung wird umgepolt und das Kupfer elektrolytisch von der Netzelektrode heruntergelöst. Das entstandene Cu(II) wird entweder direkt oder nach Zusatz von Jodid über das entstandene Jod amperometrisch titriert. Es wurden so Titrationen von Cu(II)-sulfat, Fe(III)-chlorid, K-Jodat und K-Dichromat ausgeführt. Die Ergebnisse waren bei Mengen von weniger als 1 mg Substanz auf 0,5–1 % genau.

*R. H. MUNCH*, St. Louis, Mo.: *Gasphasen-Chromatographie.*

Das Prinzip der Säulenchromatographie wurde auf die Analyse von Gasen und leicht verdampfbaren Flüssigkeiten ausgedehnt. Man benötigt Probemengen von nur 0,02 ml Flüssigkeit. Das Chromatogramm wird automatisch aufgezeichnet. Qualitative und quantitative Analysen sind möglich. Der z. Z. erreichte Entwicklungsstand läßt es als möglich erscheinen, daß die Methode als analytisches Hilfsmittel fast die gleichen Möglichkeiten bietet, wie der Massenspektrograph.