

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
69. Jahrgang · Nr. 8 · Seite 245–280 · 21. April 1957
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Bildungsweisen und Reaktionen von Dehydrobenzol(Cyclohexadienin)

Von Prof. Dr. G. WITTIG

Chemisches Institut der Universität Heidelberg¹⁾

Die Chemie der aromatischen Substitution hat mit der Entdeckung des Dehydrobenzols einen neuen Akzent erhalten. Es wird berichtet, wie sich Vermutungen, daß bei gewissen Reaktionen am Benzolkern intermediär Cyclohexadienin auftritt, zu seinem auf verschiedenen Wegen geglückten Nachweis verdichteten. Nach Erörterung der Bildungsweisen des neuen Verbindungstypus werden dessen dienophile Eigenschaften in den Vordergrund gerückt. Die mit *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Gegenwart des Diens leicht möglichen Diels-Alder-Synthesen bereichern die präparative Chemie. Darüber hinaus dürfte Dehydrobenzol auch bei technischen Prozessen im alkalischen Medium eine Rolle spielen.

Bis vor wenigen Jahren glaubte man, daß in der aromatischen Chemie mit den Vorstellungen der elektrophilen und nucleophilen Substitution ein Fundament geschaffen sei, das alle Abwandlungsvorgänge am Benzolkern gesetzmäßig erfassen läßt, soweit sie nicht radikalischen Ursprungs sind. Im eingefahrenen Geleise bewegten sich die zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet, auf dem anscheinend grundsätzlich Neues nicht mehr zu erwarten war.

Aber in jüngster Zeit mehren sich die Beobachtungen, wonach bei aromatischen Substitutionen das Prinzip der Strukturerhaltung entgegen der Theorie durchbrochen wird²⁾. So bilden, um nur ein Beispiel aufzuführen, 1- und 2-Chlor-naphthalin mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak α - und β -Naphthylamin im gleichen Mengenverhältnis 1:20³⁾. Unabhängig von dieser Entwicklung bin ich mit meinen Mitarbeitern⁴⁾ vor etwa 15 Jahren bei Reaktionen am Benzolkern auf ein Phänomen gestoßen, das uns zur Erklärung des Sachverhaltes nötigte, ein intermediäres Auftreten von Dehydrobenzol mit dipolarer Aufladung zu postulieren⁴⁾.

Zur Entdeckungsgeschichte des Dehydrobenzols

Wir setzten damals die vier Halogenbenzole mit Phenyl-lithium unter gleichen Bedingungen um — mit dem Ziele, die unterschiedliche Reaktionsweise aromatisch gebundenen Halogens gegenüber metallorganischen Verbindungen kennen zu lernen. Überraschenderweise lieferte dabei Fluorbenzol sehr viel leichter als die übrigen Halogenbenzole Diphenyl, was den bisherigen Erfahrungen von der besonderen Trägheit des Fluor-Substituenten widersprach. Nun konnte gezeigt werden, daß bei dieser Reaktion nicht unmittelbar Diphenyl, sondern *o*-Lithium-diphenyl (II) entstand; denn bei der Behandlung der Reaktionsmischung mit Benzophenon erhielt man das Carbinol III.

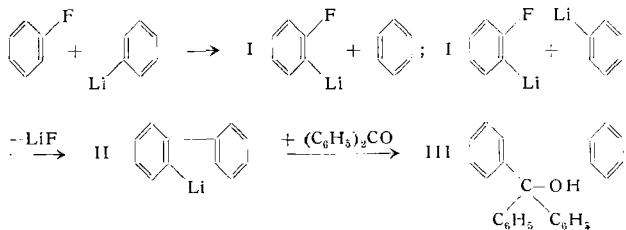
¹⁾ Nach Vorträgen, die im September 1956 in Helsinki, Stockholm und Oslo gehalten wurden.

²⁾ Vgl. J. F. Bunnett u. R. E. Zahler, Chem. Reviews 49, 382 [1951].

³⁾ R. S. Urner u. F. W. Bergstrom, J. Amer. chem. Soc. 67, 2108 [1945].

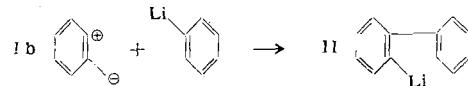
⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1193 [1940].

Mit diesem Befund konnte die Sonderstellung des Fluorbenzols entsprechend dem folgenden Schema⁵⁾:



verständlich gemacht werden.

Das Fluor als das elektronegativste Halogen vermag auf Grund des induktiven Effektes *o*-ständigen Wasserstoff besonders stark zu positivieren und erleichtert damit die *o*-Metallierung, d. h. den Austausch eines *o*-ständigen Protons gegen das Lithium-Kation. In der dabei entstehenden Verbindung I wird nun rückwirkend das Fluor so beweglich, daß sich die Kondensation mit noch vorhandenem Phenyl-lithium zu II rasch vollzieht. Bei dieser Interpretation wurde unentschieden gelassen, ob im Augenblick der Kondensation die beiden *o*-Liganden von I noch am Benzolkern haften oder ob unter Abspaltung von Lithiumfluorid das dipolare Gebilde Ib entsteht, an das sich Phenyl-lithium zum nachgewiesenen *o*-Lithium-diphenyl (II) anlagert:



In diesem Zusammenhang wurde auch die Möglichkeit diskutiert, daß sich — heute würde man sagen im Sinne der Mesomerie:



intermediär ein aromatisches System mit einer Dreifachbindung, also das Cyclohexadienin Ic, ausbildet, das wir Dehydrobenzol genannt hatten⁵⁾. So abenteuerlich uns 1942 diese Formulierungsweise erschien, ganz abwegig

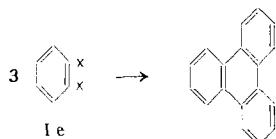
⁵⁾ G. Wittig, Naturwissenschaften 30, 699/670 [1942].

war sie nicht; denn zuvor hatten wir festgestellt, daß Halogenalkene wie das ω -Chlor-styrol:

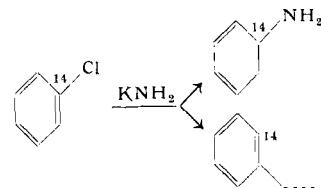


über eine hier nicht formulierte Metallierung in die zugehörigen Alkine übergehen⁶⁾.

Vor 1942 hat m.W. als einziger *W. E. Bachmann*⁷⁾ den Gedanken ausgesprochen, daß ein C_6H_4 -System intermediiär fungieren kann. Die Bildung von Triphenylen aus Chlorbenzol und Natrium hat er 1927 so gedeutet, daß sich drei Moleküle des primär entstehenden Diradikals Ie zum gefundenen Kohlenwasserstoff vereinigen:

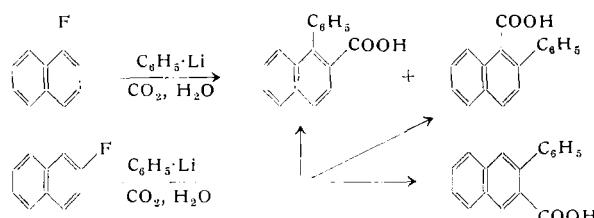


Demgegenüber führte uns die Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyl-lithium zum nachgewiesenen o-Lithium-diphenyl zu der Auffassung eines Dehydrobenzols mit dipolarer Grenzstruktur (Ib). Unabhängig von unserer damaligen Konzeption haben später 1954 *J. D. Roberts* und Mitarbeiter⁸⁾ gefunden, daß bei der Umsetzung von ^{14}C -markiertem Chlorbenzol mit Kaliumamid nebeneinander in angenehrt gleichen Ausbeuten die hier formulierten Aniline entstehen:

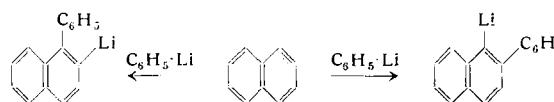


Die Autoren haben daraus geschlossen, daß zunächst das von ihnen „Arin“ genannte Cyclohexadienin auftritt, das als symmetrisches Gebilde der Addition von Kaliumamid an die Dreifachbindung zwei gleichwertige Angriffspunkte bieten muß.

Für die Auffassung, daß auch bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Fluorbenzol zunächst das „Arin“ entsteht, haben neuerdings *R. Huisgen* und *H. Rist*⁹⁾ ein beweiskräftiges Argument beigebracht. Sie setzten 1- und 2-Fluor-naphthalin mit Phenyl-lithium um und erhielten nach der Carbonisierung jeweils 1-Phenyl-naphthoësäure-(2) und 2-Phenyl-naphthoësäure-(1); ferner aus dem Ansatz mit 2-Fluor-naphthalin noch zusätzlich 2-Phenyl-naphthoësäure-(3):



Dieses Ergebnis zeigt eindringlich, daß aus beiden Fluor-naphthalinen unter Abspaltung von Lithiumfluorid ein- und dieselbe Zwischenstufe — hier Dehydronaphthalin-(1,2) — gebildet wird, das dann Phenyl-lithium zu den beiden neuen metallorganischen Derivaten anlagert:



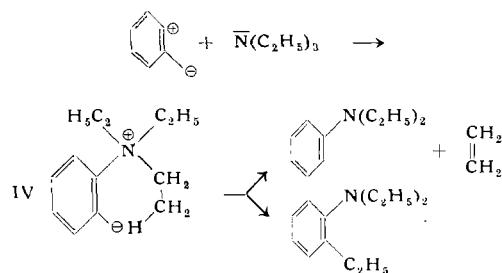
⁶⁾ *G. Wittig u. Mitarbeiter*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 [1941]; 77, 307, 315 [1944].

⁷⁾ *W. E. Bachmann u. H. T. Clarke*, J. Amer. chem. Soc. 49, 2089 [1927].

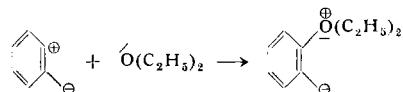
⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 3290 [1953].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 594, 137 [1955]; vgl. auch *E. F. Jenny u. J. D. Roberts*, Helv. chim. Acta 38, 1248 [1955].

Auf der Basis der neuen Erkenntnis wäre die Reaktion von Fluorbenzol und Phenyl-lithium mit Triäthylamin zu den nachgewiesenen Produkten Diäthyl-anilin und o-Äthyl-diäthylanilin¹⁰⁾ wie folgt zu formulieren:



Das intermediär entstehende Dehydrobenzol vereinigt sich mit Triäthylamin zum Betain IV, das sich nun in zweierlei Weise entlädt. In der Hauptreaktion gibt eine Äthyl-Gruppe in der gekennzeichneten günstigen Konstellation ein Proton an den o-ständigen Kohlenstoff ab, was im Prinzip dem *Hofmann-Abbau* entspricht¹¹⁾; hierbei bilden sich Diäthyl-anilin und Äthylen, die ebenfalls beobachtet wurden. In einem Nebenprozeß wandert die Äthyl-Gruppe kationisch vom positiven Stickstoff zum negativ geladenen Kohlenstoff, wobei o-Äthyl-diäthylanilin entsteht. Daß sich die tertiäre Base mit ihrem freien Dublett am Stickstoff an Dehydrobenzol anlagert, ist nur damit zu vereinbaren, daß die dipolare Grenzform Ib und nicht eine ebenfalls denkbare diradikalische Grenzform Ie in Aktion tritt. Die nucleophile Addition des Triäthylamins legt fernerhin nahe, daß die Carbenium-Ionen aus dem mesomeren Zustand des Dehydrobenzols im ätherischen Medium als Ätherat-Kationen herausgezogen werden:



Nachweis des Dehydrobenzols über sein Furan-Addukt

Daß Dehydrobenzol bei diesen Prozessen nicht unmittelbar nachweisbar ist, und daß auch Produkte der Selbstaddition zu Diphenylen, Triphenylen oder Polyphenylenen nicht gefunden werden, muß darauf zurückgeführt werden, daß bei den Umsetzungen Phenyl-lithium zugegen war, das entstehendes Dehydrobenzol rasch abfängt. Daher war das nächste Ziel, Dehydrobenzol nach einem Verfahren herzustellen, das diese Mitwirkung metallorganischer Verbindungen ausschließt.

Zu diesem Zweck wurde o-Fluor-brombenzol mit Lithium in Äther geschüttelt — in der Erwartung, daß auch hierbei o-Lithium-fluorbenzol (I) bzw. Dehydrobenzol gebildet wird¹²⁾. Die Reaktion war jedoch nicht in Gang zu bringen, da die Metallocberfläche durch Bedeckung mit Spuren von Lithiumfluorid deaktiviert wurde. Um das zu verhindern, behandelte man das Fluor-brombenzol mit Lithium-amalgam und konnte nun als Reaktionsprodukte 24% Diphenylen (VII) und 3% Triphenylen isolieren.

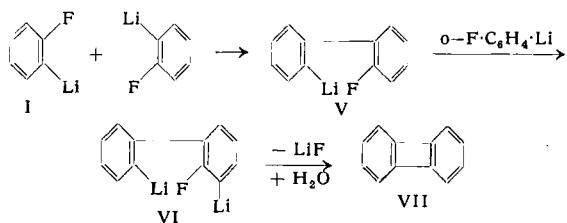
Wenn auch das Entstehen der beiden Kohlenwasserstoffe mit der Zusammenlagerung von zwei, bzw. drei Molekülen Dehydrobenzol erklärt werden kann, so stellt doch der Befund keinen eindeutigen Beweis für das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol dar. Wie am Beispiel der Bildung von Diphenylen erläutert sei, wäre es auch mög-

¹⁰⁾ *G. Wittig u. W. Merkle*, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 110 [1943].

¹¹⁾ Vgl. *G. Wittig u. R. Pölsler*, Liebigs Ann. Chem. 599, 13 [1956].

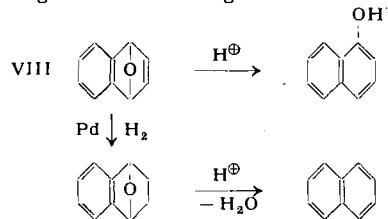
¹²⁾ *G. Wittig u. L. Pohmer*, Chem. Ber. 89, 1334 [1956].

lich, daß sich zwei Moleküle o-Lithium-fluorbenzol (I) zu V kondensieren, das nach Metallierung zu VI den Ring zum Diphenylen (VII) schließt:



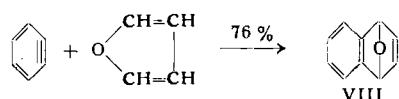
Wenn nun die gefundenen Kohlenwasserstoffe über Dehydrobenzol entstanden sind, so muß dieses eine hinreichend große Lebensdauer besitzen, um als dienophile Komponente mit geeigneten Partnern reagieren zu können. Als Dien erschien Furan besonders geeignet, da es als ätherisches Solvens die Bildung und Umsetzung metallorganischer Verbindungen begünstigen sollte, und da es mit Lithium-amalgam nicht reagiert.

Als man nun o-Fluor-brombenzol mit Lithium-amalgam in Furan einige Tage lang schüttelte, konnte in guter Ausbeute eine unangenehm riechende Verbindung $C_{10}H_8O$ vom Fp 55–56 °C isoliert werden. Ihre Konstitution ergibt sich aus den folgenden Umsetzungen:

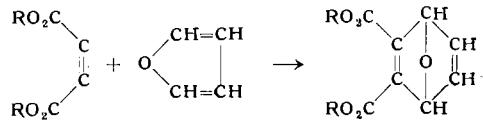


Die fragliche Verbindung isomerisierte sich in methanolischer Salzsäure glatt zum α -Naphthol; ferner nahm sie in Gegenwart von Palladium-Tierkohle ein Mol Wasserstoff zu einem Dihydro-Derivat auf, das in methanolischer Salzsäure unter Wasserabspaltung in Naphthalin überging.

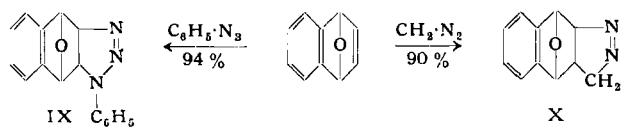
Daraus folgt, daß die Verbindung $C_{10}H_8O$ das 1,4-Dihydronaphthalin-endoxyd-(1,4) (VIII) ist, und nicht das übrigens ölige 2-Phenyl-furan der gleichen Summenformel. Gleichzeitig ist mit der Bildung des Endoxydes VIII gesichert, daß o-Fluor-brombenzol mit Lithium-amalgam in Dehydrobenzol übergeführt wird, das sich mit Furan in einer *Diels-Alder*-Reaktion vereinigt:



Der Vorgang ist analog der von O. Diels und K. Alder¹³⁾ entdeckten Anlagerung von Acetylen-dicarbonester an Furan:

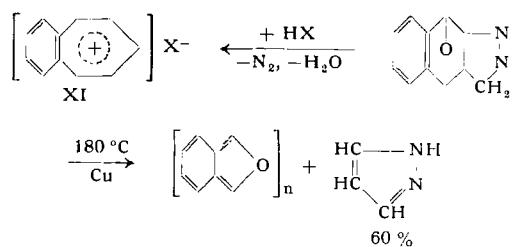


Die Struktur des Endoxydes VIII findet ihre Bestätigung in der starken Ringspannung, die sich in der Additionsfreudigkeit seiner Doppelbindung äußert. Phenylazid und Diazomethan vereinigten sich mit dem Endoxyd zu den wohlkristallisierten Verbindungen IX und X:

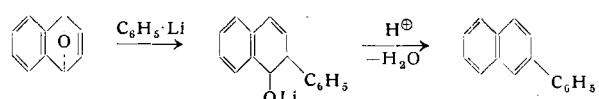


¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 490, 245 [1931]; K. Alder u. K. H. Backendorf, ebenda 535, 104 [1938].

Das Pyrazolin-Derivat X, das durch thermische Zersetzung und nachfolgende Behandlung mit Säuren in das Benzo-tropylium-salz XI verwandelt werden sollte¹⁴⁾, zerfiel beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver überraschend in Pyrazol und polymeres 3,4-Benzofuran:



Das Endoxyd VIII vermag auch metallorganische Verbindungen wie Phenyl-lithium zu addieren, wobei in diesem speziellen Falle über das Zwischenprodukt XII bei nachfolgender Einwirkung von methanolischer Salzsäure das 2-Phenyl-naphthalin gewonnen wurde:



Diese Methodik erschließt einen neuen Weg zur Synthese β -substituierter Naphthaline.

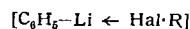
Bildungsweisen des Dehydrobenzols

Über den Bindungszustand des Dehydrobenzols läßt sich heute noch nichts Gesichertes aussagen. Es ist denkbar, daß sich das mit Einführung der Dreifachbindung neu hinzutretende π -Elektronenfeld in der Ebene des Benzolkerns ausbreitet, wie das E. F. Jenny und J. D. Roberts⁹⁾ postulieren. Aber solange diese Hypothese nicht experimentell untermauert ist, bevorzugen wir gegenüber dem von diesen Autoren geprägten Namen „Arin“ unsere Bezeichnungsweise „Dehydrobenzol“, die sich unverbindlich von der Summenformel ableitet.

Dagegen lassen sich zur Bildungsweise des Dehydrobenzols experimentell begründete Vorstellungen entwickeln, wie aus den nachfolgenden Betrachtungen hervorgeht. Die bevorzugt leichte Metallierbarkeit des Fluorbenzols zeigt, daß o-ständiger Wasserstoff vermöge des vom Fluor als dem elektronegativsten Element ausstrahlenden induktiven Effektes besonders stark acidifiziert wird. Da das sich gegen das Proton austauschende Lithium-Kation elektropositiver als Wasserstoff ist, wird das Dublett am o-Kohlenstoff freier verfügbar und daher das Fluor unter Mitnahme seines bindenden Dublettes anionisch abspaltbar. Voraussetzung zur Eliminierung von Lithiumfluorid ist also die starke Polarisation der C–Li- und C–F-Bindung¹⁵⁾, und die treibende Kraft hierzu muß die Ausbil-

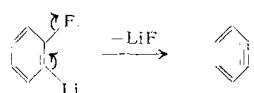
¹⁴⁾ Vgl. W. v. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 [1954].

¹⁵⁾ In der Reihe der Alkylhalogenide, wie u. a. beim tert. Butylchlorid, -bromid und -jodid nachgewiesen wurde (s. Ann. 6), spalten umgekehrt die Jodide bei Einwirkung von Phenyl-lithium am leichtesten Metallhalogenid ab. Dieses gegensätzliche Verhalten ungesättigter und gesättigter Halogenide ist darauf zurückzuführen, daß sich der Angriff der Lithium-organischen Verbindung bei jenen gegen ein β -ständiges Proton richtet, dagegen bei den Alkylhalogeniden entsprechend dem Schema:



gegen das Halogen, dessen komplexe Bindung an das als Zentralatom fungierende Lithium mit zunehmender Polarisierbarkeit des Halogens begünstigt wird. Über derartige Anlagerungs-komplexe verläuft offenbar auch eine Metall-Halogen-Austausch-reaktion, die erfahrungsgemäß sehr rasch vor sich geht; vgl. auch G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 5 [1956].

dung der Dreifachbindung sein, die offenbar im Resonanzsystem des Dehydrobenzols die zur Lithiumfluorid-Abspaltung hinreichende Energie hergibt:



Wenn diese Überlegungen zur Entstehung von Dehydrobenzol zutreffen, dann sollte mit abnehmender Elektronegativität des Halogens die Beständigkeit der o-metallierten Verbindungen zunehmen, da z. B. der Brom-Substituent mit seiner „weicheren“ Elektronenhülle die homöopolare Bindung zum Kohlenstoff hin verstärkt. Zur Prüfung des Sachverhaltes wurden daher Lösungen von o-Fluor-, o-Chlor- und o-Brom-brombenzol mit Lithium-amalgam in Furan umgesetzt. Wie Tabelle 1 zeigt, führen die Versuche keine Klärung herbei, da — wie die durchweg hohen Ausbeuten an Endoxyd VIII erkennen lassen — alle Halogenide

Dihalogenbenzol	nach Tagen	Endoxyd-Ausbeuten
o-Dibrombenzol	2	79 %
o-Chlor-brombenzol	2	75 %
o-Fluor-brombenzol	2	64 %
o-Fluor-brombenzol	4	76 %
o-Fluor-brombenzol	8	88 %

Tabelle 1

die der Endoxyd-Bildung vorausgehende Lithiumhalogenid-Abspaltung rasch eingehen, und da anscheinend das o-Fluor-brombenzol der Substitution des Broms durch Lithium einen stärkeren Widerstand entgegensezten.

Daher wurden in der Erwartung, daß eine von der Elektronegativität des Halogens abhängige Metallhalogenid-Abspaltung dann zu beobachten ist, wenn an Stelle des Lithiums ein weniger elektropositiver Metall fungiert, nun die *Grignard*-Verbindungen der drei Dihalogenbenzole untersucht. Die Umsetzung von o-Fluor-brombenzol mit Magnesium zunächst in Äther als Solvens verlief lebhaft und lieferte nach Abklingen der Reaktion 26 % an *Grignard*-Verbindung, wie titrimetrisch ermittelt wurde. Aber o-Chlor-brombenzol bildete 87 % an o-Chlor-phenyl-magnesiumbromid, das mit Benzophenon in das zu erwartende o-Chlor-tritanol überging. Die schwache Abnahme der Ausbeute an *Grignard*-Verbindung beim o-Dibrom-benzol ist angesichts der Fehlerquellen bei der Titrationsmethode experimentell ungesichert (s. Tabelle 2).

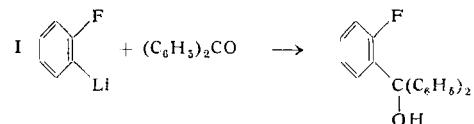
o-Dihalogen-benzol	Reaktion in Äther		Reaktion in Furan	
	Ausbeuten an <i>Grignard</i> -Verb.	Basizitäts-abnahme nach 5 Wochen	Endoxyd nach 40 min	Endoxyd nach 5 Wochen
o-Fluor-brombenzol	26 %		56 %	
o-Chlor-brombenzol	87 %	27 %	11 %	40 %
o-Dibrom-benzol ..	70 %	36 %		37 %

Tabelle 2

Um weiterhin zu klären, ob die geringere Ausbeute an *Grignard*-Verbindung beim o-Fluor-brombenzol auf eine schnellere Abspaltung von Magnesium-halogenid zurückzuführen ist, wurden die Ansätze in Furan als Solvens wiederholt. Um diese in Gang zu setzen, war eine Zugabe von Tetrahydrofuran erforderlich. Unter diesen Versuchsbedingungen erhielt man das Endoxyd VIII nach 40 min aus dem Fluor-brombenzol in 56 proz. Ausbeute, dagegen aus Chlorbrombenzol nur in 11 proz. Ausbeute. Die Steigerung der letzteren Ausbeute auf 40 % nach 5 Wochen Reaktionszeit und beim Dibrom-benzol auf 37 % — zusammen mit dem Befund, daß die beiden zugehörigen *Grignard*-Lösungen in Äther eine angenähert der Endoxyd-Bildung äquiva-

lente Basisitätsabnahme erfahren, beweist eindrucksvoll, daß Endoxyd-Bildung und Magnesiumhalogenid-Abspaltung miteinander gekoppelte Reaktionen sind, und daß o-Fluor-phenyl-magnesiumbromid ungleich rascher als die beiden anderen *Grignard*-Verbindungen Magnesium-halogenid verliert.

Weiterhin ist zu beachten, daß o-Lithium-fluorbenzol (I), das nach *H. Gilman* und *R. D. Gorsich*¹⁶⁾ in einer Brom-Lithium-Austauschreaktion aus o-Fluor-brombenzol und Butyl-lithium bei -70 °C herstellbar ist, bei dieser tiefen Temperatur existiert, wie die Umsetzung der gekühlten Lösung mit Benzophenon zum o-Fluor-tritanol in 84 proz. Ausbeute zeigt:

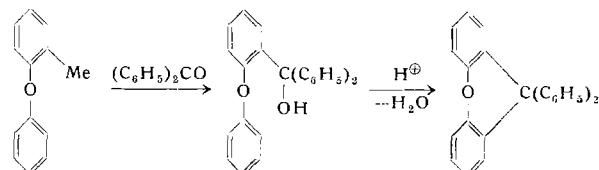


Beim Erwärmen der Lösung von I auf Raumtemperatur bildet sich o-Fluor-tritanol nur noch in geringer Menge, dagegen jetzt mit Furan das Endoxyd in 60 proz. Ausbeute, da sich inzwischen Lithiumfluorid aus I abgespalten hat.

Die Gesamtheit dieser Befunde beweist eindeutig, daß die Bildung von Dehydrobenzol aus orthometalliertem Halogenbenzol mit zunehmender Elektronegativität des Halogens und außerdem mit zunehmender Elektropositivität des Metalls begünstigt wird. Dieses Ergebnis fügt sich ausgezeichnet in den Rahmen der Überlegungen zur Entstehungsweise von Dehydrobenzol.

Da sich auch aromatische Äther o-metallieren lassen, wurden einige ebenfalls auf ihre Tendenz zur Bildung von Dehydrobenzol studiert. Anisol läßt sich mit Phenyl-lithium erst bei 100 °C metallieren und bleibt als o-Lithium-anisol bei dieser höheren Temperatur unverändert¹⁷⁾. Demgegenüber tauscht Diphenyläther — vermöge des induktiven Effektes, der beim Phenoxyl größer als beim Methoxyl ist — schon bei Raumtemperatur o-ständigen Wasserstoff gegen Lithium aus. Noch leichter gelingt diese Metallsubstitution mit dem von uns hergestellten Diphenyl-lithium-natrium-Komplex: [(C₆H₅)₂Li] Na, wobei o-ständiger Wasserstoff im Diphenyläther z. T. durch Lithium, z. T. durch Natrium ersetzt wird und hierzu übergehende Dimettallierungsprodukte entstehen.

Daß Diphenyläther unter den angegebenen Bedingungen o-metalliert wurde, folgt aus dem Verhalten der metallorganischen Lösungen gegenüber Benzophenon, das 9,9-Diphenyl-xanthen lieferte:



Erwärmte man nun die ätherischen Lösungen des metallierten Diphenyläthers 4 Tage auf 60 °C, dann entstehen eine Reihe von Verbindungen (s. Tabelle 3), deren Bildungsweise nur dann einleuchtend zu erklären ist, wenn

Isolierte Verbindungen	C ₆ H ₅ Li in Äther	[(C ₆ H ₅) ₂ Li]Na in Äther	C ₆ H ₅ Na in Benzol
Diphenyläther	72 %	23 %	4 %
o-Phenoxy-diphenyl	7 %	19 %	9 %
o-Hydroxy-diphenyl	—	20 %	46 %
Phenol	9 %	28 %	26 %

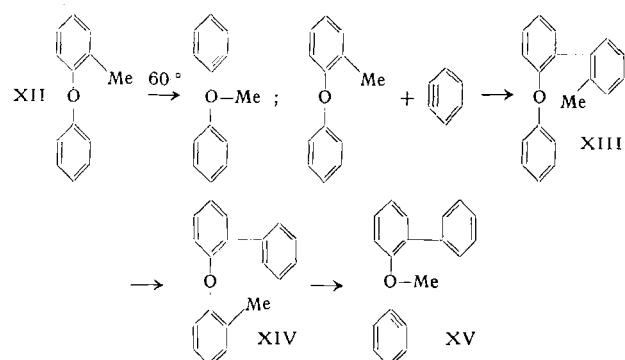
Tabelle 3

¹⁶⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3919 [1955].

¹⁷⁾ *G. Wittig u. Mitarb.*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 71, 1904 [1938].

man ein intermediäres Auftreten von Dehydrobenzol postuliert. Zur gleichen Konsequenz war bereits A. Lüttringhaus¹⁸⁾ gelangt, der Diphenyläther mit Phenyl-natrium in Benzol umgesetzt hatte.

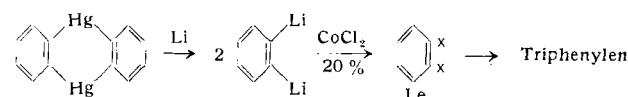
Zur Interpretation der Vorgänge sei nur die Herkunft der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen erörtert, deren Zahl nachweislich größer ist. Das folgende Schema illustriert den Zusammenhang:



Danach zerfällt der o-metallierte Diphenyläther XII bei 60°C langsam in Dehydrobenzol und Metall-phenolat, das bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung, nämlich der Zersetzung mit Wasser, in das nachgewiesene Phenol übergeht. Das freiwerdende Dehydrobenzol lagert sich an noch vorhandenes XII zur Verbindung XIII an, die bei der Hydrolyse als o-Phenoxy-diphenyl anfällt. Ein Anteil an XIII erleidet eine Ummetallierung zu XIV, da der zum Sauerstoff o-ständige Wasserstoff azider als der jetzt herübergewanderte ist. XIV spaltet nun seinerseits Dehydrobenzol ab, wobei gleichzeitig o-Phenyl-phenolat (XV) entsteht, das bei der Aufbereitung als o-Hydroxy-diphenyl auftaucht.

Daß diese Abwandlungsprodukte des metallierten Diphenyläthers unter vergleichbaren Bedingungen dann in größerer Ausbeute (s. Tabelle) anfallen, wenn an Stelle von Lithium Natrium in die Phenoxy-Gruppe eingeführt ist, weist wiederum darauf hin, daß mit zunehmend elektropositivem Charakter des o-ständigen Metalls (Me) die Tendenz zur Dehydrobenzol-Bildung verstärkt wird. Das bei allen Untersuchungen widerspruchlos bestätigte Resultat der optimalen Dehydrobenzol-Bildung führt zu der Konsequenz, daß bei der Abspaltung von Metall-halogenid, bzw. Metall-phenolat eine dipolare Vorstufe Ib zum Dehydrobenzol hinüberleitet.

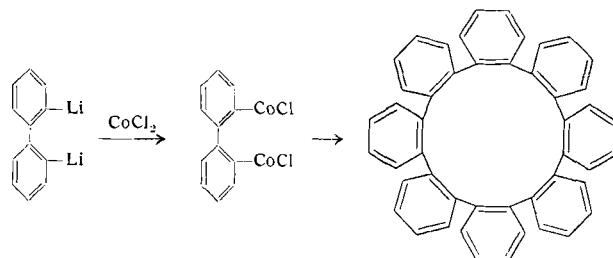
Das schließt nicht aus, daß auf anderen Bildungswegen ein Dehydrobenzol mit Einzelelektronen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, also ein Diradikal (Ie) primär entsteht. Hierfür könnte der folgende Befund einen Fingerzeig geben. Aus dem bereits bekannten Dimercura-9,10-dihydroanthracen, das aus o-Dibrom-benzol und Natrium-amalgam in 42proz. Ausbeute erhältlich ist, gewinnt man mit Lithium in Äther glatt das o-Dilithium-benzol, dessen rote Lösung haltbar ist. Bei seiner Umsetzung mit Kobalt(II)-chlorid — also unter Bedingungen, bei denen magnesium-organische Verbindungen nach M. S. Kharasch Radikalreaktionen eingehen — erhielt man 20% Triphenylen¹⁹⁾, das anscheinend aus drei Molekülen des Diradikals Ie entstanden war:



¹⁸⁾ Naturwissenschaften 42, 17 [1955]; K. Schubert, Dissertation, Halle 1950.

¹⁹⁾ F. Bickelhaupt, Dissert. Tübingen 1957; vgl. auch E. Müller u. G. Röhrheisen, Chemiker-Ztg. 80, 101 [1956].

Wenn wirklich der Kohlenwasserstoff aus drei Molekülen des Diradikals Ie entstanden war, sollte o-Dilithium-benzol auch bei Einwirkung von Chloriden anderer Übergangsmetalle analog reagieren. Tatsächlich aber lieferte z. B. Nickel(II)-chlorid bei der Umsetzung mit der lithium-organischen Verbindung nur 1% Triphenylen und als Hauptprodukte Tetraphenylen (15%) und Oktaphenylen (12%). Den letzteren Kohlenwasserstoff erhielt man auch bei der Vereinigung von ätherischem o-Dilithium-diphenyl mit Kobalt(II)-chlorid in 24proz. Ausbeute gemäß dem Schema:



Dem bei 425°C schmelzenden Oktaphenylen kommt insofern ein besonderes Interesse zu, als es dem Kalottenmodell (Bild 1) zufolge ein röhrenförmiges Gebilde darstellt, dessen Hohlraum von acht miteinander verknüpften o-Phenyl-Gruppen umhüllt ist.

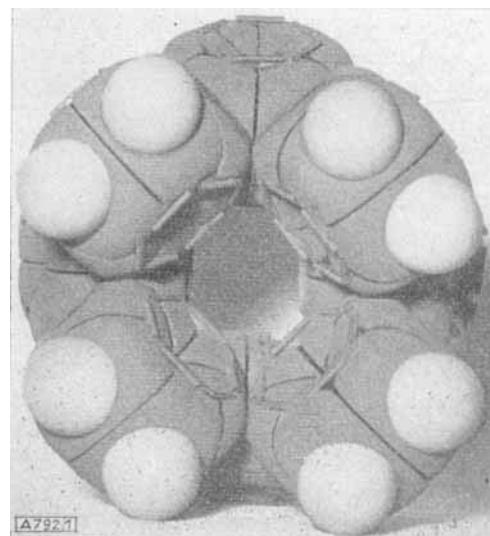


Bild 1
Kalottenmodell des Oktaphenylen

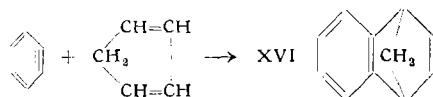
Der unterschiedliche Kondensationsverlauf²⁰⁾ weist darauf hin, daß bei Einwirkung der Metallchloride nicht eine identische Zwischenstufe — hier ein Diradikal — entsteht, sondern daß die zugehörigen metallorganischen Derivate begrenzter Lebensdauer gebildet werden, über die hinweg die Verknüpfung zu den isolierten Polyphenylenen verläuft. Der in diesem Zusammenhang angestellte Versuch, aus der dem o-Dilithium-benzol entsprechenden magnesium-organischen Verbindung in Furan bei Einwirkung von Kobalt(II)-chlorid oder Silberbromid über das Diradikal Ie das Dihydronephthalin-endoxyd VIII zu gewinnen, scheiterte, da man statt VIII wiederum Triphenylen und andere Polyaromaten erhielt.

²⁰⁾ G. Lehmann, Dissertation, Tübingen 1956. F. Bickelhaupt, Dissertation, Tübingen, 1957.

Weitere Dien-Reaktionen

Da also noch nicht entschieden werden konnte, ob Dehydrobenzol als Diradikal Ie fungieren kann, und da andererseits mit Sicherheit nachgewiesen ist, daß jenes nach besprochener Methodik als dipolares Gebilde Ib, bzw. Id entsteht und reagiert, muß offen gelassen bleiben, über welche Grenzform sich die Diensynthese mit Furan vollzieht²¹⁾. Abseits von dieser Problematik wurde nun das dienophile Verhalten des Dehydrobenzols gegenüber anderen ungesättigten Verbindungen studiert und dabei festgestellt, daß es ein hervorragendes Reagenz für die *Diels-Alder*-Synthese ist. Als Quelle für die Herstellung von Dehydrobenzol diente dabei stets die Umsetzung von o-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran.

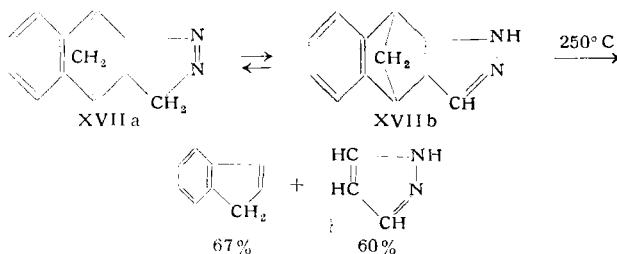
Fügt man beim Anspringen der *Grignard*-Reaktion z. B. Cyclopentadien hinzu, dann läßt sich bereits beim Molverhältnis 1:1 der Partner das erwartete Endo-methylen-dihydronaphthalin (XVI) in einer Reinausbeute von 65% gewinnen; daneben 1% Triphenylen²²⁾:



Danach geht das Cyclopentadien die *Diels-Alder*-Synthese leichter als Furan ein, das nur in größerem Überschuß mit guter Ausbeute reagiert. Dieser Befund steht mit den bislang gemachten Erfahrungen, etwa mit Maleinsäure-anhydrid als dienophiler Komponente in Übereinstimmung. Bemerkenswert ist, daß also die Dien-Synthese schneller abläuft als eine mögliche Metallierung der „sauren“ Methylen-Gruppe des Cyclopentadiens durch das primär entstehende o-Fluor-phenyl-magnesiumbromid.

Daß sich Furan schwieriger an Dehydrobenzol anlagert, ist verständlich, da ein freies Dublett am Sauerstoff zusammen mit den π -Elektronen der beiden C=C-Bindungen ein quasi-aromaticsches System erzeugt, das resisterter als Cyclopentadien sein muß. Daher stand zu erwarten, daß bei einer Aromatisierung dieses Kohlenwasserstoffes, die durch eine Metallierung der Methylen-Gruppe zu erwirken ist, die Dien-Synthese erschwert wird. Das ist auch tatsächlich der Fall. Stellt man nämlich zunächst Cyclopentadienyl-magnesiumhalogenid her, und läßt dieses auf das aus o-Fluor-brombenzol mit Magnesium entstehende Dehydrobenzol einwirken, dann sinkt die Ausbeute an XVI von 65% auf 21%, während umgekehrt die Ausbeute an Triphenylen von 1% auf 10% ansteigt.

Der Strukturbeweis für das Endomethylen-dihydronaphthalin (XVI) gründet sich — abgesehen von spektralen Daten — wiederum auf die erhöhte Additionsbereitschaft der Doppelbindung im gespannten Ring. So ließ sich Phenylazid und Diazomethan an XVI zu gut kristallisierenden Verbindungen anlagern. Das im letzteren Falle sich bildende Pyrazolin XVII zerfiel beim Erhitzen in Pyrazol und Inden:

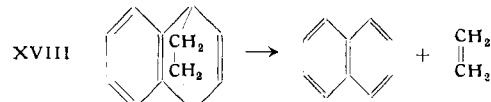


²¹⁾ Vgl. H. Henecka, Z. Naturforsch. 4b, 15 [1949].

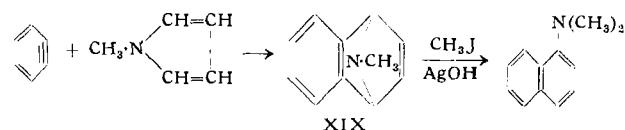
²²⁾ E. Knauf, Diplomarbeit, Tübingen 1956.

Daß das Pyrazolin-Derivat und auch das früher besprochene Addukt von Diazomethan an das Endoxyd VIIIa die Konstitution XVIIa, bzw. X mit einer Methylen-Gruppe im Hetero-Ring haben, konnte mit ihren Infrarotspektren bewiesen werden, in denen die für NH-Schwingungen charakteristischen Banden fehlen. Außerdem ließ sich XVIIa durch Erhitzen mit Kupferpulver zur tautomeren Form XVIIb isomerisieren, die zum Unterschied von XVIIa leicht polymerisiert und Maleinsäureanhydrid substituierend anlagert.

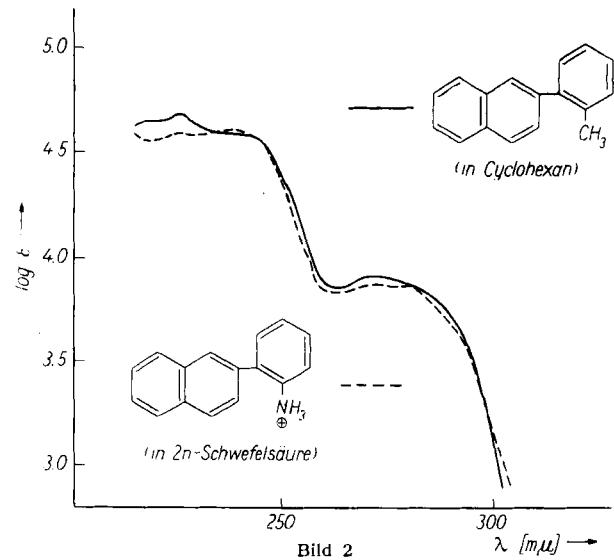
Cyclohexadien vereinigt sich schwieriger als Cyclopentadien mit Dehydrobenzol — im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen. Das entstehende Addukt XVIII zerfiel bei höherer Temperatur in Naphthalin und Äthylen²³⁾:



Einen interessanten Verlauf nahm die Addition von Dehydrobenzol an N-Methyl-pyrrol, das normalerweise z. B. Maleinsäureanhydrid nicht in 2,5-Stellung, sondern in 2-Stellung substituierend aufnimmt. Hier mit Dehydrobenzol ließ sich nur eine 2,5-Anlagerung zum Endo-methylenimino-dihydronaphthalin XIX nachweisen, das über sein Jodmethylat aus der Reaktionsmischung isoliert werden konnte²⁴⁾. Da der *Hofmann*-Abbau der quartären Base 1-Dimethylamino-naphthalin lieferte, ist die Konstitution von XIX gesichert:



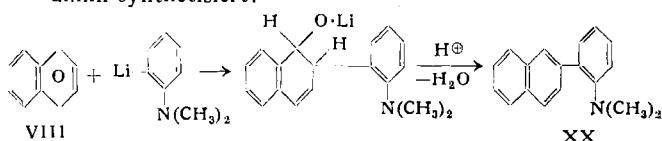
Allerdings überstiegen die Ausbeuten nicht 5%, da XIX zu einem unmittelbar zu isolierenden Amin C₁₇H₁₅N (18%) weiterreagierte, in dessen Moleköl formell also zwei Mol Dehydrobenzol mit einem Mol N-Methyl-pyrrol vereinigt sind. Einen ersten Hinweis auf eine der denkbaren Strukturen des fraglichen Amins erhielt man, als man dessen Jodmethylat dem *Hofmann*-Abbau unterwarf und das entstehende Amin mit Jodwasserstoffsäure entmethylierte. Das UV-Spektrum dieses letzteren Amins in saurer Lösung entsprach im Kurvenverlauf dem des o-(β -Naphthyl)-toluols (Bild 2), womit die Konstitution des o-(β -Naphthyl)-anilins für die fragliche Base wahrscheinlich gemacht ist.



UV-Spektren von o-(β -Naphthyl)-toluol und o-(β -Naphthyl)-anilin

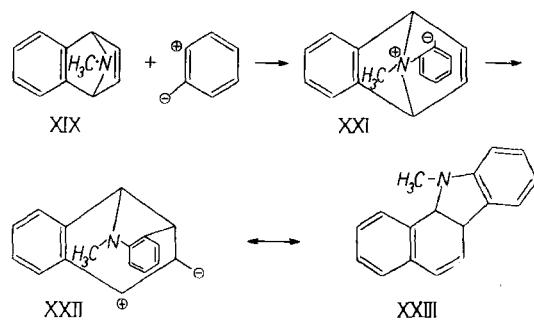
²³⁾ W. Behnisch, Diplomarbeit, Tübingen 1956.

Da demnach die beim *Hofmann*-Abbau resultierende Base das o-(β -Naphthyl)-N,N-dimethyl-anilin (XX) sein muß, wurde diese entsprechend dem oben erörterten Vorgang aus dem Endoxyd VIII und o-Lithium-dimethyl-anilin synthetisiert:

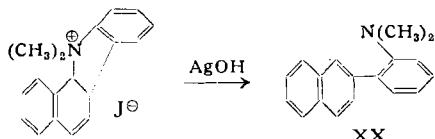


Die Mischprobe mit dem bei 55–56 °C schmelzenden Abbauamin schmolz ohne Depression.

Mit der Strukturaufklärung von XX sind auch die genetischen Zusammenhänge in die Hand gegeben. Wie bereits bei der Addition von Triäthylamin an Dehydrobenzol dargelegt, lagert sich auch hier das zunächst gebildete tertiäre Amin XIX mit seinem freien Dublett am Stickstoff an Dehydrobenzol zu XXI an. Dieses nicht faßbare Ammonium-betain stabilisiert sich – analog zu der erörterten Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf das Endoxyd VIII – unter Ringsprengung über XXII zum N-Methyl-1,2-benzo-10,11-dihydrocarbazol (XXIII):



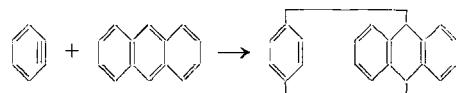
XXIII ist also das fragile Amin $C_{17}H_{15}N$, dessen Jod-methylat entspricht dem Schema:



beim *Hofmann*-Abbau zum o-Naphthyl-dimethylanilin XX geführt hatte, und das neuerdings durch Schwefel-Dehydrierung in das auch auf anderem Wege zugängliche N-Methyl-benzo-carbazol verwandelt werden konnte.

Der quasiaromatische Charakter der besprochenen Diene Cyclopentadien, Furan und N-Methyl-pyrrol äußert sich eindrucksvoll in dem abgestuften Verhalten bei der Addition an Dehydrobenzol. Unter gleichen Versuchsbedingungen, bei denen Dien und Dehydrobenzol im Molverhältnis 1:1 vorlagen, betrugen die Ausbeuten an Dehydrobenzol-2,5-Addukt beim Cyclopentadien 65%, beim Furan 34% und beim Methyl-pyrrol ca. 15%. Die Dien-Eigenschaften schwinden also mit zunehmender Aromatisierung der Fünfringsysteme.

Für die präparative Chemie eröffnet sich – wiewohl diese wenigen Beispiele erkennen lassen – ein weites Feld, da es additionsfreudige Diene in Hülle und Fülle gibt. Hier sei abschließend noch ein charakteristisches Beispiel aufgeführt. Triptycen, das von *P. Bartlett* und Mitarbeitern²⁴⁾ aus Anthracen über sieben Stufen erstmalig dargestellt worden war, ließ sich in einem Reaktionsgang gewinnen, als man Anthracen mit o-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran umsetzte²⁵⁾. Das intermedial entstehende Dehydrobenzol lagerte sich an den aromatischen Kohlenwasserstoff in 9,10-Stellung an, und bei der Aufarbeitung isolierte man neben 11% Triphenylen das erwartete Triptycen in einer Reinausbeute von 26%.



Technische Bedeutung und Ausblick

Die hier geschilderte Reaktionsweise von Dehydrobenzol dürfte nicht nur präparativ und theoretisch bedeutungsvoll sein, sondern auch in technischer Hinsicht interessieren. Nach Untersuchungen von *A. Lüttringhaus* und *D. Ambros*²⁶⁾ findet man bei dem „Druck-Phenol-Prozeß“, der technischen Chlorbenzol-Hydrolyse mittels Natronlauge, die Reaktionsprodukte wieder, die bei Einwirkung von Phenyl-natrium auf Diphenyläther (s. oben) entstehen. Dieser Befund zeigt, daß die Phenol-Gewinnung ebenfalls die Dehydrobenzol-Stufe durchläuft. Hierfür spricht auch die Beobachtung von *R. N. Shreve* und *C. J. Marsel*²⁷⁾, daß die drei Chlor-toluole unter gleichen Bedingungen eine Mischung von Kresolen mit dem Metaisomeren als Hauptprodukt liefern. Ein intermediäres Auftreten von Dehydrobenzol ist daher auch bei der Bildung von Resorcin aus den drei isomeren Chlorphenolen im alkalischen Medium anzunehmen; und Analoges wohl auch bei der Resorcin-Bildung aus m- und p-Benzol-disulfonsäure in der Alkalischmelze.

Aus den zusammengetragenen Ergebnissen und den angestellten Überlegungen zeichnet sich der Aspekt ab, daß auch in der präparativen Chemie grundsätzlich Neues noch zu finden ist. Um die im Verborgenen ruhenden Schätze zu heben, muß man experimentieren und dabei die Hemmungen, die uns die allmächtig gewordene theoretische Chemie auferlegt, gelegentlich über Bord werfen. Selbstverständlich soll der Chemiker theoretische Zusammenhänge beherrschen, da der ökonomisch Denkende mehr und weiter sieht. Aber er darf nicht umgekehrt einem Dogmatismus verfallen, der ihn dazu verführt, in vorgefaßter Meinung den Versuch zu scheuen. Denn die den Fortschritt bedingenden Impulse gehen im Entscheidenden vom Experiment aus, an dessen Resultate die sich wandelnde Theorie anzupassen hat.

Eingegangen am 7. Januar 1957 [A 792]

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 2649 [1942].

²⁵⁾ G. Wittig u. R. Ludwig, diese Ztschr. 68, 40 [1956].

²⁶⁾ Chem. Ber. 89, 463 [1956].

²⁷⁾ Ind. Engng. Chem. 38, 254 [1946].