

Damit hängt es dann zusammen, daß zu dem für eine Additionsreaktion notwendigen „Aufbrechen“ des π -Elektronensystems ein besonders großer Energiebetrag notwendig wäre. Der aromatische Charakter des Benzols findet so zwanglos eine Erklärung.

Da die Hückelsche Theorie aus einem topologischen und aus einem energetischen Teil besteht, und da die wichtigen, d.h. die qualitativen, Aussagen der Theorie praktisch allein durch die topologischen Hückelschen Zahlen p_i bestimmt sind, kann man den energetischen Teil der Theorie, d.h. die charakteristische Funktion f , abändern, ohne die wesentlichen Resultate zu verändern. Theoretische Betrachtungen legen es nahe, für f den in Abbildung 1 gestrichelt eingezeichneten Verlauf für zutreffender zu halten [8]. Auf diese Weise gelingt es, wei-

tere Beobachtungen – wie das Scheibische Phänomen [9] – im Rahmen der von Hückel begründeten Einelektronentheorie der π -Elektronensysteme zu beschreiben.

Die Entwicklung der Benzoltheorie von Kekulé bis Hückel ist ein erregendes Stück Chemiegeschichte. Es ist charakterisiert durch ein inniges Zusammenwirken von chemischer Experimentierkunst und mechanistischer Betrachtungsweise.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [A 468]

[8] H. Hartmann, Z. Naturforsch. 15a, 993 (1960); E. Ruch, ibid. 16a, 808 (1961); H. Hartmann, Adv. chem. Physics 5, 1 (1963).

[9] Als Scheibisches Phänomen bezeichnet man die Erscheinung, daß die Differenz von Ionisierungs- und erster Anregungsenergie für viele aromatische Kohlenwasserstoffe eine stoffunabhängige Konstante ist.

1.2-Dehydrobenzol [*]

VON PROF. DR. G. WITTIG

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Die Entwicklungslinien der Methodik zur Darstellung von Dehydrobenzol werden umrissen. – Dehydrobenzol zeigt Bereitschaft zur Addition nucleophiler wie elektrophiler Partner. Darüberhinaus erweist sich die Diels-Alder-Addition an Diene als wertvolles Syntheseprinzip. Daß tatsächlich Dehydrobenzol in Lösung auftritt, wurde für polare Additionen an ^{14}C -markierten oder geeignet substituierten Aromaten nachgewiesen, für die Diels-Alder-Reaktion gelang dies auf der Basis konkurrierender Additionen. Die bei beiden Reaktionstypen beobachtete Selektivität des Dehydrobenzols kann nicht wesentlich durch Solvation hervorgerufen sein, da neuerdings das Auftreten von Dehydrobenzol in der Gasphase gesichert wurde, wobei es ähnliche Reaktionen wie in Lösung eingeht.

I. Einleitung

August Kekulé schrieb im ersten Band seines 1861 erschienen Lehrbuches „Organische Chemie“ [1]: „Die Chemie, auf ihrem jetzigen Stand, hat außer dem Gesetz der constanten und der multiplen Proportionen . . . noch keine Gesetze mit Sicherheit ermittelt. Über die Ursache der Verschiedenheit der Elemente; über die Natur der Kraft, die die chemischen Verbindungen veranlaßt; über die Gesetze, welche die chemischen Metamorphosen beherrschen u.s.f. haben wir keinerlei exacte Kenntnis. Von einer eigentlichen Theorie kann also bis jetzt in der Chemie nicht die Rede sein. Alle s.g. theoretischen Betrachtungen sind nur *Wahrscheinlichkeits- und Zweckmäßigkeitbetrachtungen*. Aus einer großen Zahl von Tatsachen abgeleitet, bei Anwendung auf andere passend gefunden, sind sie vorerst als ein der Wahrheit sich nähernder Ausdruck, aber deshalb nicht als erkannte Wahrheit zu betrachten.“

Man gewinnt daraus den Eindruck, daß die Chemie vor 100 Jahren einem Bauplatz glich, auf dem sich zuge-

hauene Steine türmten, die der noch fehlende Architekt zu einem Gebäude zusammenfügen sollte. Kekulé war der Baumeister, der mit seiner im gleichen Buch dargelegten Strukturlehre das Ziel setzte, „eine Anschauungsweise aufzusuchen, welche sich einer möglichst großen Zahl von Tatsachen in möglichst ungezwungener Weise anpaßt, welche die chemischen Vorgänge in möglichst einfacher und umfassender Weise darstellt und von ihnen, wenn auch keine Erklärung, doch wenigstens eine einigermaßen klare Vorstellung gibt.“

Die von Kekulé zunächst aus dem denkökonomischen Prinzip heraus gestaltete Strukturlehre, die einige Jahre später die Benzolstruktur einschloß, hat entscheidend zu der raschen Entwicklung der organischen Chemie beigetragen. Ihrer Bedeutung ebenbürtig ist im Bereich der anorganischen Chemie die Komplexlehre Alfred Werners, die eine verwirrende Fülle experimenteller Beobachtungen zu einer gemeinsamen und damals kühnen Vorstellungsbasis zusammenführte. Beide Konzeptionen haben sich aus dem ursprünglichen Stadium des „Als ob“ zu festfügten Theorien verdichtet, die in der Folgezeit wohl verfeinert und vertieft, aber nicht umgestoßen werden konnten, und die in wechselseitiger Befruchtung das gemeinsame Arbeitsfeld der organischen und anorganischen Chemie, wie wir es heute sehen, erschließen halfen.

Es ist nicht meine Aufgabe, die Auswirkungen der von Kekulé 1865 konzipierten Benzolstruktur auf die Entwicklung der Chemie der Aromaten zu verfolgen. Mein

[*] Nach einem Vortrag anlässlich der Kekulé-Feier am 15. September 1965 in Bonn.

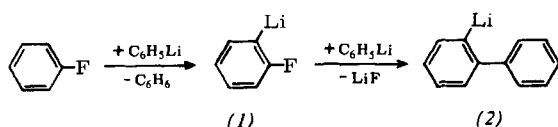
[1] A. Kekulé: Organische Chemie. Verlag Friedrich Enke, Erlangen 1861, S. 95.

Interesse hier gilt nur einem Zweig am Baum der Erkenntnis, dessen Entstehung und Wachstum wir näher betrachten wollen. Gemeint ist ein Abwandlungsprodukt des Benzols, das formal durch Entfernung zweier orthoständiger Wasserstoffatome aus dem Aromaten gebildet ist, und das ich sinngemäß als Dehydrobenzol bezeichne. Eine Berechtigung, hier im Rahmen der Kekulé-Feier darüber zu sprechen, ergibt sich daraus, daß in dem neuen Verbindungstypus der aromatische Sechsring erhalten bleibt, und daß dieses in den letzten Dezennien untersuchte Zwischenprodukt, das zum Unterschied vom Benzol nicht greifbar, sondern nur begreifbar ist, frische Impulse in die aromatische Chemie und schließlich in die Forschung der nur durch Indizienbeweise zu ermittelnden kurzlebigen Intermediärprodukte hineingetragen hat.

II. Zur Entdeckungsgeschichte des Dehydrobenzols

Der Gedanke, daß ein C_6H_4 -Gebilde als Zwischenprodukt bei bestimmten aromatischen Umsetzungen mitwirkt, wurde wiederholt ausgesprochen [2], aber es handelte sich um Gelegenheitsideen, die weder begründet noch weiter verfolgt wurden. Der erste Versuch, ein größeres Erfahrungsmaterial, das bei metallorganischen Umsetzungen gesammelt wurde, durch das Postulat des intermediären Auftretens von Dehydrobenzol zu ordnen, ging vom Freiburger Laboratorium aus [3].

Der überraschende Befund, daß Fluorbenzol ungleich rascher als die drei anderen Halogenbenzole mit Phenyllithium Biphenyl bildet, wurde so gedeutet, daß im Fluorbenzol vermöge des ausgeprägt induktiven Effektes des Fluorliganden ortho-ständiger Wasserstoff besonders leicht gegen das Lithiumkation ausgetauscht wird und erst das o-Lithiumfluorbenzol (1), mit noch vorhandenem Phenyllithium reagiert.



Da das hiernach zu erwartende o-Lithium-biphenyl (2) mit Benzophenon über das zugehörige Carbinol gesicherter Struktur als 9,9-Diphenylfluoren nachzuweisen war, und da eine Metallierung von Biphenyl unter den Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden konnte, erschien die schnellere Biphenylbildung aus Fluorbenzol mit Phenyllithium geklärt.

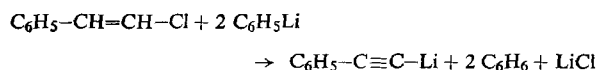
Problematisch blieb aber, warum das Fluor am Aromatenkern nach Ersatz eines orthoständigen Protons durch das Lithiumkation so reaktionsfähig wird. Den Schlüssel zur Erklärung gaben unsere weiteren Befunde [4], daß olefinische Halogenide wie ω -Chlor-styrol mit lithiumorganischen Agentien leicht in Acetylderivate

[2] Vgl. *W. E. Bachmann u. H. T. Clarke*, J. Amer. chem. Soc. 49, 2089 (1927); *A. A. Morton, J. B. Davidson u. B. L. Hakan*, J. Amer. chem. Soc. 64, 2242 (1942); *R. Stoermer u. B. Kahlert*, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1633 (1902); *A. Lüttringhaus u. G. v. Sääf*, Liebigs Ann. Chem. 542, 250 (1939).

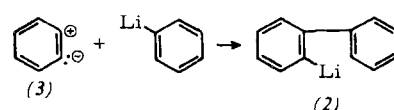
[3] G. Wittig, G. Pieper u. G. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1193 (1940).

[4] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 (1941); G. Wittig u. G. Harborth, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 306, 316 (1944).

übergehen, ein Vorgang, der durch β -Metallierung und darauffolgende Lithiumhalogenid-Abspaltung interpretiert wurde.

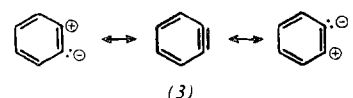


Bei der Übertragung des Substitutions-Eliminierungs-Mechanismus auf aromatische Halogenide wurde 1942 [5] die These aufgestellt, daß eine Anionisierung der Halogenbenzol-Molekel rückwirkend die Abspaltung des Fluoridions zur Folge hat, und daß das intermediär entstehende Dehydrobenzol (3) in seiner dipolaren Form mit dem nucleophilen Phenyllithium zum nachgewiesenen o-Lithium-biphenyl (2) vereinigt wird.



Diese Deutung stand mit der Tatsache in Einklang, daß es damals nicht gelungen war, o-Lithium-halogenbenzol etwa in Form seines Adduktes mit Benzophenon nachzuweisen [*].

Die Konsequenz, daß die Mesomerie des Dehydrobenzols (welche durch die Energieeinbuße erst die Metallhalogenid-Abspaltung begünstigt) eine Symmetrisierung



des Bindungszustandes zwischen den beiden wasserstofffreien Ringatomen bedingt und daher Isomere bei der nucleophilen Addition erwarten läßt, konnten wir dagegen nicht experimentell stützen [6]. Wir hatten zwar einleuchtende Hinweise für das Auftreten des kurzlebigen elektrophilen Dehydrobenzols, die durch später zu erörternde Resultate bei Umsetzungen von Halogenbenzolen mit Phenyllithium in Gegenwart von tertiären Aminen erweitert wurden, aber wir hatten keine zwingenden Beweise in der Hand.

III. Evidenz für das Auftreten von kurzlebigen Dehydroaromaten

a) Dehydrobenzol in Lösung

Die überzeugenden Argumente für das Auftreten von Dehydrobenzol erbrachten erst die Versuche von *Roberts* und Mitarbeitern in Pasadena [7], die 1953 unabhängig von unseren Befunden und Überlegungen den Symme-

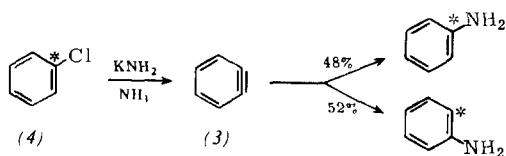
[5] G. Wittig, *Naturwissenschaften* 30, 696 (1942).

[*] Später konnten *H. Gilman* u. *R. D. Gorsich* [33] derartige Zwischenprodukte bei tiefer Temperatur abfangen.

[6] G. Wittig u. G. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1197 (1940); R. Huisgen u. H. Rist, Liebigs Ann. Chem. 594, 143 (1955).

[7] J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith u. C. W. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 75, 3290 (1953); J. D. Roberts, D. A. Semenov, H. E. Simmons u. L. A. Carlsmith, *ibid.* 78, 601 (1956).

trisierungseffekt zeigen konnten. Bei der Umsetzung von $[1-^{14}\text{C}]$ -Chlorbenzol (4) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhielten sie die beiden zu erwartenden Aniline in angenähert je 50-proz. Ausbeute.

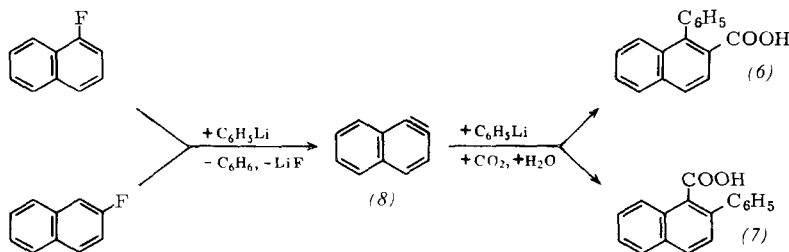


Der Name „Arim“ von *Roberts* und Mitarbeitern für das von ihnen postulierte Zwischenprodukt erscheint weniger glücklich, da er sich auf eine Kohlenstoffdreifachbindung [Cyclohexadienin (3)] festlegt, der man aber aufgrund der Kekulé'schen Benzolstruktur mit derselben Berechtigung ein dreifach kumuliertes System von Doppelbindungen [Cyclohexatetraen (5)] gegenüberstellen könnte.



Auf den Bindungszustand im Dehydrobenzol komme ich noch zurück.

1954 erschien eine Untersuchung von *Huisgen* und *Rist* [8] aus Tübingen, die 1- und 2-Fluornaphthalin mit Phenyllithium umgesetzt und nach der Carboxylierung



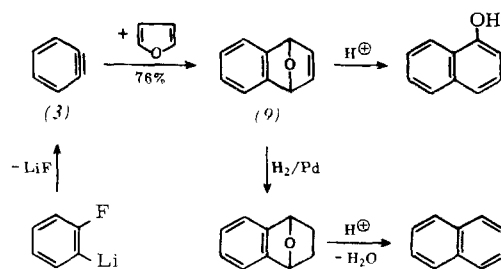
der Reaktionsmischung 1-Phenyl-2-naphthoesäure (6) und die isomere 2-Phenyl-1-naphthoesäure (7) nachgewiesen hatten.

Dieser Befund ergänzt die Ergebnisse von *Roberts*, als damit festgestellt ist, daß auch hier eine kurzlebige Zwischenstufe – in diesem Fall 1.2-Dehydronaphthalin (8) – durchlaufen wird.

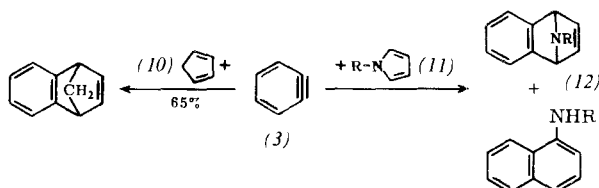
Auf ganz anderer Basis argumentierten *Wittig* und *Pohmer* [9] mit der Überlegung, daß Dehydrobenzol als Dienophil reagieren sollte. Sie behandelten o-Bromfluorbenzol mit Lithiumamalgam in Furan, das einerseits als ätherisches Medium metallorganische Umsetzungen fördern sollte und andererseits als Dien das entstehende Dehydrobenzol in situ im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion abfangen sollte. Man isolierte das Endoxyd (9), dessen Strukturbeweis u.a. durch säurekatalysierte Isomerisation zum α -Naphthol und Hydrierung mit anschließender Dehydratation zum Naphthalin erhärtet wurde.

[8] R. *Huisgen* u. H. *Rist*, *Naturwissenschaften* 41, 358 (1954); *Liebigs Ann. Chem.* 594, 137 (1955).

[9] G. *Wittig* u. L. *Pohmer*, *Angew. Chem.* 67, 348 (1955); *Chem. Ber.* 89, 1334 (1956).

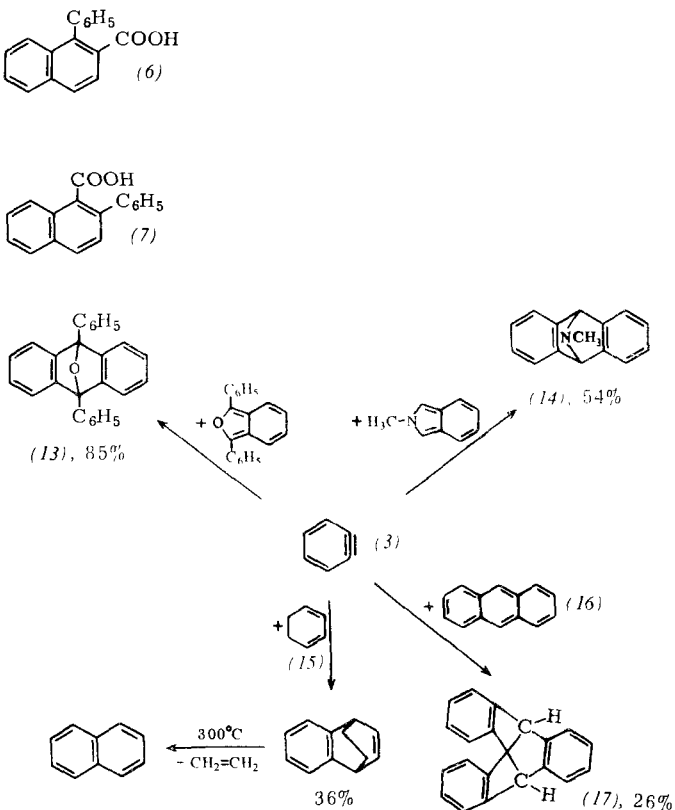


Derartige Dienadditionen an Dehydrobenzol wurden auch bei Anwesenheit von Pyrrolderivaten (11) [10] und Cyclopentadien (10) [11] beobachtet.



Die unbeständigen Endamin-Derivate (12) wurden während der Reaktion größtenteils zu den isomeren Naphthylaminen und zu Carbazolen abgewandelt.

Das im allgemeinen aus o-Fluor-brombenzol und Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran erzeugte Dehydrobenzol diente als Baustein zur Synthese neuer Heterocyclen, z. B. (13) und (14), wie Schema 1 illustriert [12].



Schema 1

[10] G. *Wittig* u. W. *Behnisch*, *Chem. Ber.* 91, 2358 (1958); G. *Wittig* u. B. *Reichel*, *ibid.* 96, 2851 (1963).

[11] G. *Wittig* u. E. *Knauf*, *Chem. Ber.* 91, 895 (1958).

[12] G. *Wittig*, W. *Stilz* u. E. *Knauf*, *Angew. Chem.* 70, 166 (1958); G. *Wittig*, E. *Knauf* u. K. *Niethammer*, *Liebigs Ann. Chem.* 630, 10 (1960).

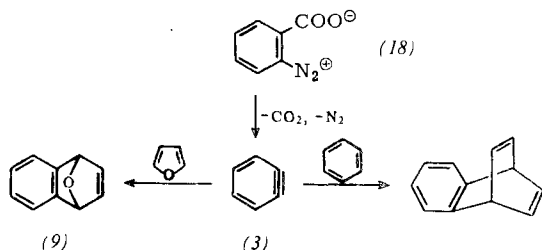
Analog der Diels-Alder-Reaktion zwischen Dehydrobenzol (3) und Cyclohexadien (15) [13] ließ sich Anthracen (16) auf dem gekennzeichneten Wege in das Triptycen (17) [14] überführen.

Hierbei erwies sich eine Variante der Bildung von Dehydrobenzol aus Fluorbenzol und Phenyllithium als vorteilhaft:

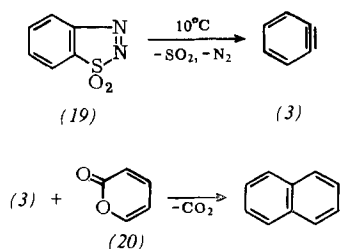


Die Konzentration des Phenyllithiums wurde in Gegenwart von Pentaphenylantimon durch die reversible Bildung des at-Komplexes auf einen minimalen Wert abgepuffert, so daß nun die Addition von Phenyllithium an Dehydrobenzol nicht mehr mit der Addition von Anthracen konkurriert und Triptycen in 26-proz. Ausbeute entsteht [15].

Derartige Cycloadditionen dienten später als Indizium dafür, ob bei irgendwelchen Operationen Dehydroaromaten kurzzeitig auftreten. So konnten neue Wege zum Dehydrobenzol, die die metallorganische Basis umgehen, eröffnet werden. Bedeutungsvoll ist die von Stiles und Miller [16] untersuchte Thermolyse des Benzol-diazonium-o-carboxylates (18), die in siedendem Furan zum Endoxyd (9) führte. Dabei zeigte sich die hohe dienophile Aktivität von Dehydrobenzol, das sogar Benzol zu addieren vermag [17].



Verwandt damit ist das von Wittig und Hoffmann [18] entwickelte Verfahren, Dehydrobenzol aus Benzothiadiazoldioxyd zu erzeugen, das als hier formulierter Heterocyclus (19) und nicht als Betain vorliegt. Mit dem Lacton (20) vereinigt sich Dehydrobenzol unter CO₂-Abgabe zu Naphthalin.



Diese schon bei Raumtemperatur zersetzliche Verbindung (19) und ihre Derivate gestatten, das Verhalten der Dehydroaromaten unter milden Bedingungen zu studieren, worauf noch später eingegangen wird.

Unter 0 °C bildet sich aus (19) und Cyclopentadien das Addukt (21), das sich isolieren läßt, und das sich bei 75 °C

[13] E. Knauf, Dissertation, Universität Tübingen, 1957; vgl. G. Wittig u. H. Dürr, Liebigs Ann. Chem. 672, 55 (1964).

[14] G. Wittig u. R. Ludwig, Angew. Chem. 68, 40 (1956); Organic Syntheses, Wiley, New York 1959, Bd. 39, S. 75.

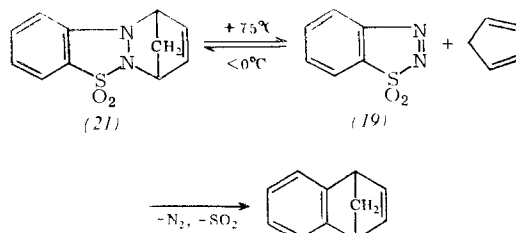
[15] G. Wittig u. E. Benz, Tetrahedron 10, 37 (1960).

[16] M. Stiles u. R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 (1960).

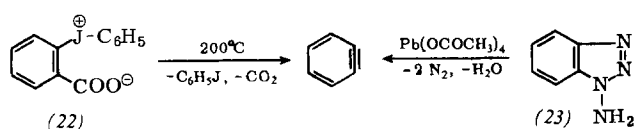
[17] R. G. Miller u. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 85, 1798 (1963).

[18] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).

unter Retrodienzerfall in seine Komponenten spaltet. Das hierbei entstehende Dehydrobenzol wird vom Cyclopentadien als Methano-dihydronaphthalin abgefangen.



Temperaturen bis 200 °C benötigt der Dehydrobenzol liefernde Zerfall der Jodoniumverbindung (22) [19], während die Bleitetraacetat-Oxydation des N-Amino-benzotriazols (23) in Benzol Dehydrobenzol schon bei Raumtemperatur entstehen läßt [20, 21]. Bei der Anlagerung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.3-cyclopentadienon an Dehydrobenzol entsteht unter CO-Austritt 1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin.



Ebenfalls durch Cycloadditionen gelang es Huisgen und Knorr [22], das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol streng zu beweisen. Sie setzten das aus o-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran entstehende Dehydrobenzol gleichzeitig mit Furan und Cyclohexadien um und ermittelten die Konkurrenzkonstante der simultan ablaufenden Diels-Alder-Additionen mit $K \approx 20$. Da diese mit den Konkurrenzkonstanten gut übereinstimmte, die bei der Freisetzung von Dehydrobenzol aus Benzoldiazonium-o-carboxylat (18) sowie aus Benzothiadiazoldioxyd (19) unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurde, folgt daraus, daß bei den genannten Reaktionen dieselbe Zwischenstufe – hier Dehydrobenzol – reagiert.

b) Dehydrobenzol im Gaszustand

Daß Dehydrobenzol auch losgelöst von einer Solvathülle, also im gasförmigen Zustand, kurzzeitig existiert, ergaben Versuche von Wittig und Ebel [23], die Bis-o-jodphenyl-quecksilber (24) und Phthaloylperoxyd (25) jeweils unter Argon im Vakuum bei 600 °C zersetzten, wobei Biphenylen entstand.

[19] E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962); F. M. Berlinger u. S. J. Huang, J. org. Chemistry 29, 445 (1964).

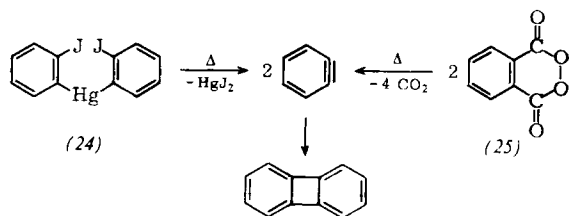
[20] C. D. Campbell u. C. W. Rees, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 296. Der Vorgang entspricht der Erzeugung von Cycloalkinen durch Photolyse von Tosylaminotriazol-Anionen nach F. G. Wiley, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 138 (1964).

[21] Über den Nachweis von Dehydrobenzol, das auf anderen Wegen erzeugt wurde, durch Cycloadditionen s. J. I. G. Cadogan u. P. G. Hibbert, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 338; G. Cainelli, G. Zubiani u. S. Morrocchi, Chim. e Ind. 46, 1489 (1964); R. F. C. Brown u. R. K. Solly, Chem. and Ind. 1965, 181.

[22] R. Huisgen u. R. Knorr, Tetrahedron Letters 1963, 1017.

[23] G. Wittig u. H. F. Ebel, Liebigs Ann. Chem. 650, 20 (1961); vgl. auch H. Günther, Chem. Ber. 96, 1801 (1963); I. P. Fisher u. E. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. 85, 1018 (1963).

Mit Furan, das hinter die Zersetzungszone eingeblasen wurde, bildete sich α -Naphthol als Folgeprodukt des primär entstandenen Dihydro-naphthalinendoxyds (9).

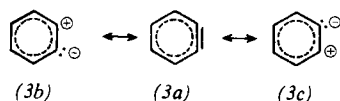


Ebel und Hoffmann [24] haben unter diesen Bedingungen für Dehydrobenzol eine Lebensdauer von maximal 20 msec ermittelt.

Eine Kombination von Blitzlichtphotolyse und Massenspektrometrie nach Berry und Mitarbeitern [25] ergab, daß beim Zerfall von Benzoldiazonium-o-carboxylat (18) nur Dehydrobenzol ($m/e=76$), N_2 (28) und CO_2 (44) auftreten. Die Spitze bei $m/e=76$ erreicht ihr Maximum, wenn im UV-Spektrum eine breite, dem Dehydrobenzol zugeordnete Absorption bei 2430 Å erscheint. Diese weicht dem Spektrum des Biphenyls, das im Massenspektrum mit $m/e=152$ erkennbar wird.

IV. Strukturfragen

Während die Struktur der aus 1,3- und 1,4-Benzoldiazonium-carboxylat hervorgegangenen C_6H_4 -Fragmente noch nicht bekannt ist [26], dürfte der Bindungszustand



des 1,2-Dehydrobenzols durch die Mesomerie (3b) \leftrightarrow (3a) \leftrightarrow (3c) in Übereinstimmung mit allen Erfahrungen charakterisiert sein [27].

Unter Erhaltung des aromatischen 6π -Elektronensystems werden sich die bei Abspaltung zweier Ortholiganden freiwerdenden und in der Benzolebene liegenden sp^2 -Orbitale wie in (3a) angedeutet überlappen. Die dabei gewonnene Energie erleichtert die zum Dehydrobenzol führende Metall-halogenid-Eliminierung aus o-Lithium-halogenbenzol. Doch kann die Überlappung wegen der Ringspannung des Dehydrobenzols im Vergleich zu der Überlappung bei acyclischen Acetylenen nur schwach sein, womit die gesteigerte dieneophile Reaktionsbereitschaft der Dehydrobindung verständlich wird.

Die relative Schwäche der Dehydrobindung erklärt aber auch ihre Anfälligkeit gegenüber Nucleophilen wie Phenyllithium, das wie oben beschrieben Dehydrobenzol zum o-Lithiumbiphenyl abfängt. Die polare Deformierbarkeit der Dehydrobindung ermöglicht im Übergangsstadium der zur Reak-

[24] H. F. Ebel u. R. W. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 673, 1 (1964).

[25] R. S. Berry, G. N. Spokes u. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 84, 3670 (1962); R. S. Berry, J. Clardy u. M. E. Schafer, ibid. 86, 2738 (1964).

[26] R. S. Berry, J. Clardy u. M. E. Schafer, Tetrahedron Letters 1965, 1001, 1011.

[27] Vgl. R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 107 (1960).

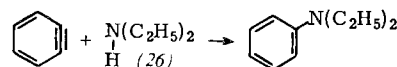
tion genährten Partner eine Umordnung zur dipolaren Grenzform, die durch die Mesomerie (3a) \leftrightarrow (3b) \leftrightarrow (3c) symbolisiert ist [28].

V. Dehydroaromaten als elektrophile und nucleophile Partner

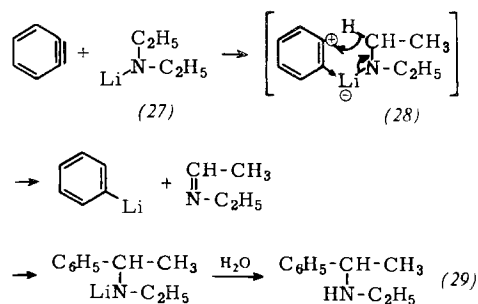
Die ausgeprägte Elektrophilie der Dehydroaromaten ist in zahlreichen Untersuchungen bestätigt worden, wofür einige charakteristische Beispiele gebracht werden sollen.

So addieren sich Lithiumpiperidid oder Phenyllithium glatt an Dehydrobenzol zu N-Phenylpiperidin bzw. Biphenyl, wie Huisgen und Mitarbeiter [29] feststellten. Diese Autoren schlossen aus der konkurrierenden Addition z. B. von Lithiumpiperidid und Phenyllithium, daß es sich bei der auswahlfähigen Zwischenstufe um kurzlebige „Benz-in“ handelt.

Wie komplex die Reaktionsverläufe sind, geht u. a. aus Untersuchungen von Wittig, Schmidt und Renner [30] hervor, die feststellten, daß aus Fluorbenzol und Lithiumdiäthylamid und Diäthylamin (26) je nach dem Molverhältnis der Partner in stark streuenden Ausbeuten Diäthylanilin und α -Phenyl-diäthylamin erhalten werden. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß sich das freie Amin an der Bildung von Diäthylanilin beteiligt,



und daß Lithiumdiäthylamid (27) über den at-Komplex (28) im Sinne einer Redoxreaktion in Äthyliden-äthylamin und Phenyllithium übergeht, die das isomere α -Phenyl-diäthylamin (29) bilden.



Auch tertiäre Amine greifen nucleophil aus Fluorbenzol und Phenyllithium freigesetztes Dehydrobenzol an, wie am Beispiel des Triäthylamins gezeigt sei [31].

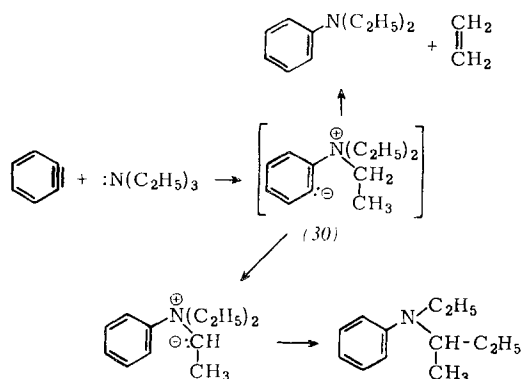
[28] Von Interesse in diesem Zusammenhang wäre es, die Reaktionsfähigkeit der Dehydrobindungen im spannungsfreien Bisdehydro-annulen zu untersuchen; vgl. F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey u. R. Masoni, J. Amer. chem. Soc. 84, 274 (1962); 86, 521 (1964).

[29] Sammelberichte: R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960); R. Huisgen: Theoretical Organic Chemistry. London 1959, S. 160ff; R. Huisgen in H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 78.

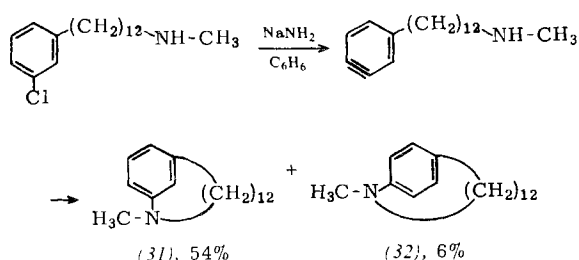
[30] G. Wittig, H.-J. Schmidt u. H. Renner, Chem. Ber. 95, 2377 (1962).

[31] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 92, 1999 (1959).

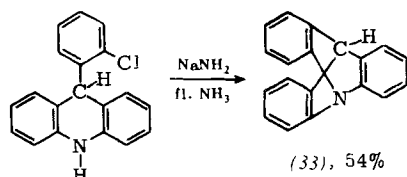
Das intermediär entstehende Betain (30) entlädt sich zu Diäthylanilin und Äthylen und in einer Stevens-Isomerisation zum N-Äthyl-N-sek.-butyl-anilin.



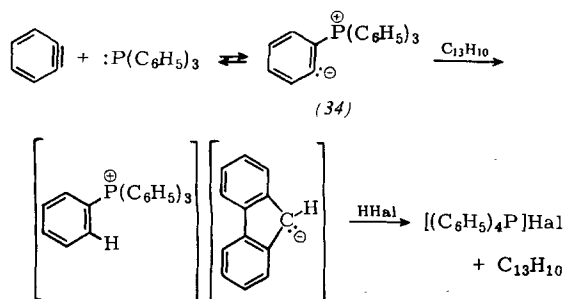
Die nucleophile Reaktionsbereitschaft von N-Basen gegenüber Dehydroaromaten ermöglichte präparative Anwendungen auf der Basis intramolekularer Ringschlüsse. So ließen sich u. a. hochgliedrige cyclische Amine wie (31) und (32) [29] synthetisieren.



Auch das theoretisch interessante, stark basische Azatriptycen (33) konnte nach dem gleichen Ringschlußprinzip zugänglich gemacht werden [32].



Eindeutig im Sinne einer nucleophilen Anlagerung an Dehydrobenzol verläuft die Umsetzung mit Triphenylphosphin. Das nach Gilman und Gorsich [33] bereitete o-Lithiumfluorbenzol reagierte mit Triphenylphosphin

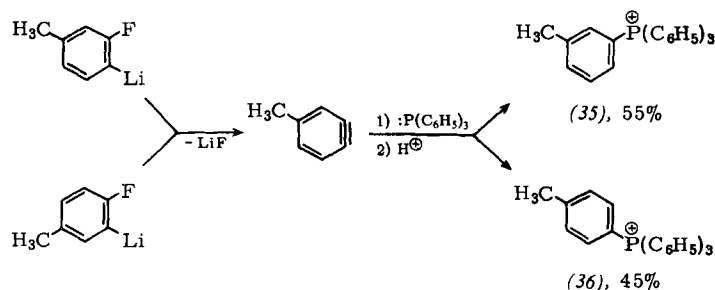


[32] G. Wittig u. G. Steinhoff, Liebigs Ann. Chem. 676, 21 (1964).
[33] H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 77, 3919 (1955); 78, 2217 (1956).

bei Anwesenheit von Fluoren ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}$) erst oberhalb -70°C , wenn die Metallhalogenid-Eliminierung einsetzt [34].

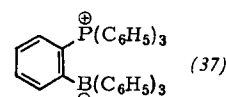
Das in guter Ausbeute isolierte Tetraphenylphosphonium-halogenid hatte sich aus dem Betainaddukt (34) unter Mitwirkung des protonliefernden Fluorens gebildet, dessen Anion die Lösung dunkelrot färbte.

Daß es sich bei dieser generell unter milden Bedingungen anwendbaren Quaternisierung der aromatischen Phosphine im Primärschritt nicht um eine unmittelbare nucleophile Verdrängung des Fluoridions durch das tertiäre Phosphin handelt, konnte ausgeschlossen werden, als man Fluortoluol den gleichen Bedingungen unterwarf und unabhängig von der Position der Methylgruppe im Aromaten die gleiche Mischung der isomeren Triphenyl-tolylphosphoniumsalze (35) und (36) erhielt, wie aus Schema 2 hervorgeht.

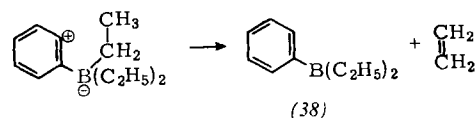


Schema 2

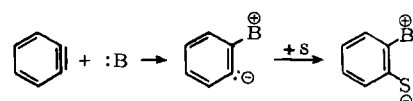
Das aus Triphenylphosphin und Dehydrobenzol zunächst gebildete Phosphoniumbetain (34) stabilisiert sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Triphenylbor zum isolierbaren Betain (37) – ein weiteres Indizium für



den postulierten Reaktionsverlauf über kurzlebiges Dehydrobenzol [31]. Daß dieses auch als nucleophiler Partner fungieren kann, zeigt das Verhalten gegenüber Triäthylbor, das zum Phenyl-diäthylbor (38) abgewandelt wird [31].



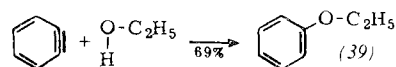
Der eindeutige Reaktionsverlauf bei Umsetzungen von Dehydrobenzol mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumbetain (34) als Primärprodukt bestätigt die leichte Polarisierbarkeit der Dehydrobindung unter der Nachwirkung von nucleophilen Partnern. Daß aber der über eine weitere Stufe zum Endprodukt führende Prozeß, den Schema 3 zeigt, nicht immer das Feld beherrscht,



Schema 3

[34] G. Wittig u. H. Matzura, Angew. Chem. 76, 187 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 231 (1964); H. Matzura, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964.

sondern daß auch Anlagerungen möglich sind, bei denen sich die Partner unter Umgehung geladener Zwischenverbindungen vereinigen, beweist die Addition von Diäthylamin an Dehydrobenzol. Derartige Synchronadditionen wurden z.B. bei der Zersetzung des Benzothiadiazoldioxyds (19) in Äthanol nachgewiesen, die Phenetol (39) in guter Ausbeute lieferte [18].



Aus dem Postulat, daß sich die sp^2 -Orbitale der Dehydrobindung in der Ebene des Benzolkerns (also senkrecht zum π -Elektronensystem) ausbreiten, folgt, daß bei der Addition an unsymmetrisch substituierte Dehydroaromaten die Additionsrichtung weitgehend vom induktiven Effekt des stationären Substituenten bestimmt wird [35].

Damit in Einklang ist die Addition von Äthanol an 3,4-Dehydro-toluol, das aus 5- und aus 6-Methylbenzothiadiazoldioxyd entsteht, wobei wiederum unabhängig von der Startverbindung die gleiche Mischung von m- (62 %) und p-Methyl-phenetol (38 %) resultiert.

Umgekehrt – dem Zwang der unterschiedlichen Elektronendichte folgend – führt die Äthanol-Addition an 3,4-Dehydronitrobenzol zu einem Nitrophenetol-Gemisch, in dem das para-Isomere vorherrscht (75 %) [36] [*].

Hoffmann, der diese Synchronadditionen von Alkohol auf breiterer Basis untersuchte [37], kam dabei zu dem Resultat, daß sich der Zusammenhang zwischen dem Isomeren-Verhältnis und dem induktiven Effekt des Substituenten durch eine Hammett-Beziehung (mit σ') angenähert ausdrücken läßt.

Nur wenig Phenetol entsteht, wenn man Benzothiadiazoldioxyd in lithiumhalogenid-haltigem Äthanol zersetzt. Hier genießt die Zweistufenaddition offenbar den Vorrang, da überwiegend Halogenbenzol gebildet wird – und zwar zunehmend mit wachsender Nucleophilie der Halogenidionen. Besonders eindrucksvoll zeigt sich das bei der Dehydrobenzolerzeugung in Äthanol, das gleichzeitig äquimolare Mengen an Chlorid-, Bromid- und Jodid-Ionen enthält, wie aus Tabelle 1 hervorgeht [38].

Tabelle 1. Zersetzung von 5 mMol Benzothiadiazoldioxyd (19) in Äthanol in Anwesenheit von Fremdstoffen.

Fremdstoff	Prod.	Ausb. [%]	Konkurrenzkonstanten
50 mMol LiCl	Chlorbenzol	0,7	1
50 mMol LiBr	Brombenzol	5,4	8
50 mMol LiJ	Jodbenzol	46	65
850 mMol C_2H_5OH	Phenetol	0,4	—

Aus dem Befund folgt das erstaunlich große Selektionsvermögen des Dehydrobenzols, das auf seine merkliche Lebensdauer schließen läßt. Auf eine größere Lebensdauer des Dehydroaromaten mag die Beobachtung zu-

[35] J. D. Roberts, C. W. Vaughan, L. A. Carlsmith u. D. A. Semenov, J. Amer. chem. Soc. 78, 611 (1956).

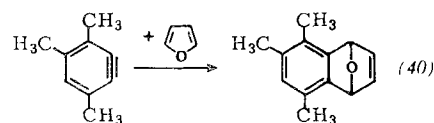
[36] G. E. Vargas-Núñez, Dissertation, Universität Heidelberg, 1963; G. Wittig, Pure appl. Chem. 7, 173 (1963).

[*] Das gleiche Isomerenverhältnis von 75% para- und 25% meta-Äthoxy-diphenylsulfon erhielten G. Wittig u. H. E. Bertorello 1964 bei der Äthanol-Addition an 3,4-Dehydro-diphenylsulfon.

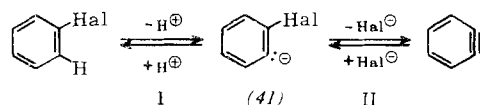
[37] R. W. Hoffmann, G. E. Vargas-Núñez, G. Guhn u. W. Sieber, Chem. Ber., im Druck.

[38] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2729 (1962).

rückzuführen sein, daß o-Fluorbrom-pseudocumol mit Butyllithium in Furan das Endoxyd (40) zu 93 % liefert,

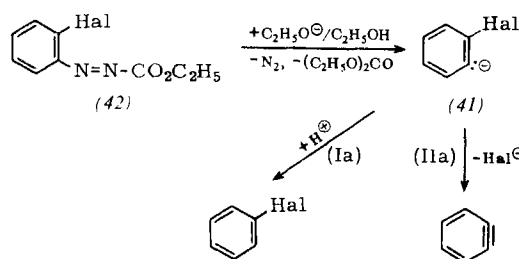


während aus o-Fluorbrombenzol nur 76 % des unsubstituierten Endoxyds entstehen [39]. Fernerhin beweist die Addierbarkeit von Halogenidionen an Dehydrobenzol zum Halogenbenzol, daß die Lithiumhalogenid-Eliminierung des orthometallierten Halogenbenzols durch zwei [7,29] reversible Stufen zu beschreiben ist, wie Schema 4 andeutet.



Schema 4

Hoffmann [40] zeigte, daß die das Halogenbenzol mit Dehydrobenzol verbindende Zwischenstufe (41) durch basenkatalysierte Fragmentierung der 2-Halogenbenzolzocarbonester (42) unmittelbar zugänglich wird.



Aus den Konstanten der konkurrierenden Protonierung des 2-Halogen-phenyl-Anions (41) $\xrightarrow{(Ia)}$ und seiner Halogenid-Abspaltung zu Dehydrobenzol $\xrightarrow{(IIa)}$ einerseits und den oben bestimmten relativen Halogenid-Anlagerungsgeschwindigkeiten an Dehydrobenzol andererseits konnte Hoffmann die relative Größe der Gleichgewichtskonstanten (II) abschätzen. Im Falle des Bromids liegt das Gleichgewicht am weitesten auf der Seite des Dehydrobenzols [40,41].

VI. Technische Bedeutung der Dehydrobenzolforschung und Schlußgedanke

Die Ausstrahlung der Dehydrobenzolforschung auf technische Belange interessiert hier insofern, als Dehydroaromaten auch bei industriellen Prozessen eine Rolle

[39] G. Wittig u. H. Härle, Liebigs Ann. Chem. 623, 17 (1959).

[40] R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 98, 222 (1965); vgl. dazu die Pyrolyse der Metallsalze von 2-Halogen-benzoesäure, G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2985 (1959); 96, 2544 (1963); Liebigs Ann. Chem. 664, 88 (1963).

[41] Vgl. dazu die 3-Phenylsulfonyl-halogenbenzole, die nach H. E. Zieger u. G. Wittig, J. org. Chemistry 27, 3270 (1962), u. K. Grohmann, Dissertation, Universität Heidelberg, 1965, rasch metalliert werden und anschließend in geschwindigkeitsbestimmender Metallhalogenid-Eliminierung in Dehydroaromaten übergehen.

spielen. So fanden *Lüttringhaus* und *Ambros* [42] bei der alkalischen Chlorbenzolhydrolyse zu Phenol die Nebenprodukte wie o- und p-Hydroxy-biphenyl wieder, die auch bei Einwirkung von Phenylnatrium auf Diphenyläther entstehen [43]. Untersuchungen von *Bottini* und *Roberts* [44] am alkalisch hydrolysierten $[1-^{14}\text{C}]$ -Chlorbenzol zeigen durch die Verteilung der Hydroxygruppen am Aromaten die kurzlebige Zwischenstufe des Dehydrobenzols auf.

In die gleiche Richtung weist u.a. die überwiegende Resorcin-Bildung in der Alkalischmelze der m- und p-Benzolhalogen-sulfonate [45]. *Kekulé*, der dieses Prinzip

[42] *A. Lüttringhaus* u. *D. Ambros*, Chem. Ber. 89, 463 (1956).

[43] *A. Lüttringhaus* u. *K. Schubert*, Naturwissenschaften 42, 17 (1955); *A. Lüttringhaus* u. *H. Schuster*, Angew. Chem. 70, 438 (1958).

[44] *A. T. Bottini* u. *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. 79, 1458 (1957).

[45] *H. Limprecht*, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1349 (1874).

der Phenolerzeugung bereits 1864 entdeckt hatte [46], äußerte bereits Zweifel an der Strukturhaltung bei dieser Operation.

Die reizvolle Frage, die in diesem Zusammenhang zu stellen wäre, ob man bei konsequenter Anwendung seiner Strukturlehre nicht schon früher auf Dehydrobenzol hätte stoßen können, ist wohl zu verneinen, da zwar das Vokabular vorgegeben, aber die Grammatik für die neue Sprache noch nicht genügend durchgebildet war. Hierzu zitiere ich abschließend *Kekulé*s Worte anlässlich des 25-jährigen Jubiläums der Benzoltheorie [47]:

„Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vorgänger; ist es da auffallend, daß wir eine weitere Aussicht haben als sie?“

Eingegangen am 13. Mai 1965 [A 457]

[46] *A. Kekulé*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 64, 753 (1864); Z. Chem. 1867, 300.

[47] *R. Anschütz*: August Kekulé. Verlag Chemie, Berlin 1929, Bd. I, S. 624.

Valenzisomere aromatischer Systeme

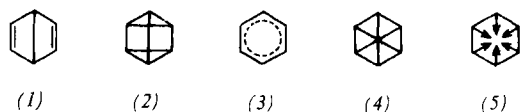
VON PROF. DR. E. E. VAN TAMELEN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, STANFORD UNIVERSITY, STANFORD, CALIFORNIA (USA)

Zur Klassifizierung von Valenzisomeren wird das Präfix „ κ “ vorgeschlagen, wobei n den Unterschied der Ringzahl oder der Anzahl π -Bindungen bedeutet. Zur κ^1 -Reihe gehören z. B. Dewar-Benzol und 9,10-Dihydronaphthalin, die auf Grund geometrischer und stereo-elektronischer Überlegungen synthetisiert werden konnten. Benzvalen und Prisman sind Vertreter der κ^2 - bzw. κ^3 -Reihe.

I. Einleitung

Vor etwa hundert Jahren, in der Anfangszeit der organischen Strukturchemie, beschäftigte die Gründer dieser Theorie vor allem das Benzol und seine Derivate. Noch während des 19. Jahrhunderts wurden mehrere Alternativen (1)–(5) zur *Kekulé*-Formel vorgeschlagen, von denen die meisten in der modernen Theorie aromatischer



Verbindungen kaum eine Bedeutung haben und nur noch aus Pietät erwähnt werden. Lediglich die Struktur des „Dewar-Benzols“ (1), nach Sir *James Dewar* benannt, der sie als weniger wahrscheinliche Alternative zur *Kekulé*-Struktur formulierte [1], spielte als Grenzform geringeren Gewichtes in der Beschreibung des Benzols nach der Valenztheorie eine Rolle [2]. Es ist

[1] (a) *C. K. Ingold*, J. chem. Soc. (London) 121, 1133 (1922); (b) *W. Baker*, Chem. Britain 1, 191 (1965).

[2] *G. Wheland*: Advanced Organic Chemistry. Wiley, New York 1960, S. 117–118.

aber seit langem bekannt, daß die Strukturen (1) und (2) in ihrer nicht-ebenen Form physikalische Bedeutung haben und als „Valenzisomere“ des Benzols existenzfähig sein sollten. Trotz dieser einfachen und theoretisch vernünftigen Überlegung hat man die Isolierung solcher Isomere jahrelang nicht ernsthaft in Erwägung gezogen, sondern vermutete, daß sie zu instabil wären, als daß sie sich mit gewöhnlichen Mitteln handhaben ließen. Erst kürzlich sind Valenzisomere der bekannten aromatischen Verbindungen synthetisiert und identifiziert worden, und man hat gelernt, daß es sich um Substanzen von brauchbarer Stabilität handelt.

II. Klassifizierung und Nomenklatur

Es lassen sich viele Typen von Valenzisomeren aromatischer Systeme mit $4n + 2$ π -Elektronen denken, und die Zahl der möglichen Individuen ist nahezu unbegrenzt. Ein System der Klassifizierung ist daher vonnöten.