

Semenov greift ein hochangeregtes Monomermolekül ein benachbartes Molekül an, und die Reaktion pflanzt sich durch schrittweise Anregung von Molekül zu Molekül fort. Diese Theorie ist von *Barkalov* auf die Polymerisation von Acrylnitril, Formaldehyd, Isobuten und Phenylacetylen angewendet worden. Nach *Barkalov* sollen entlang der Bahnen primärer und sekundärer Elektronen Stoßanregung von Molekülen, Auftauen von Rotationsschwingungen und Anregung von Molekülschwingungen stattfinden. Diese Spezies sind sehr viel reaktiver als Radikale oder Ionen^[97]. Die Polymerisation könnte in der „heißen“ Zone des „spur“ eines Elektrons beginnen und dann entlang der Bahn des Elektrons oder einer Kristallachse fortschreiten. Zunächst sollen dabei metastabile Polymermoleküle entstehen, die anschließend depolymerisieren oder in ein stabiles Polymeres übergehen. Möglicherweise könnte ein Mechanismus dieser Art zur Deutung der Nachpolymerisation herangezogen werden. Die Anwendung von Druck vor der erwarteten Nachpolymerisation von Trioxan unterbindet diese Reaktion vollständig^[102], ein Effekt, der auf die Zerstörung von eingefangenen instabilen Zwischenprodukten, z. B. angeregten Molekülen, zurückgehen könnte.

[97] *I. M. Barkalov, V. A. Benderskii u. V. I. Goldanskii* in [29], dort S. 593ff.

Theorien dieser Art finden zunehmende Unterstützung und verstärken die Zweifel an den früheren Diskussionen über ionische Mechanismen bei der Polymerisation im festen Zustand. Sollten sich diese Anregungstheorien als im wesentlichen zutreffend erweisen, wird man die Beteiligung von Ionen an Feststoffpolymerisationen überhaupt in Frage stellen müssen.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Stipendien (an M.R. bzw. R.C.P.). R.C.P. möchte auch der Gesellschaft Sigma Chi für finanzielle Unterstützung (RESA Grant-in-Aid of Research) danken. Für ihre wertvolle Hilfe sind wir J. Denaxas und D. Widdershoven sehr zu Dank verbunden.

Eingegangen am 15. Mai 1968 [A 667]
Übersetzt von Dr. K. W. Böldeker, Karlsruhe

[98] *K. Takeda, H. Yoshida, K. Hayashi u. S. Okamura*, *J. Polymer Sci., Part A-1* **4**, 2710 (1966).

[99] *A. Chapiro u. M. Pertessis*, *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* **61**, 991 (1964).

[100] *S. Y. Pshezhetskii, V. A. Kargin, A. T. Kapanehan u. L. F. Rybnikova*, *Vysokomolekuljarnye Soedinenija* **6**, 1442 (1964).

[101] *J. V. Tupikov u. S. Y. Pshezhetskii*, *Russ. J. physic. Chem.* (engl. Übersetzung von *Ž. fiz. Chim.*) **38**, 2430 (1964).

[102] *H. Rao u. D. S. Ballantine*, *J. Polymer Sci., Part A* **3**, 2579 (1965).

Oligophenyle, Oligophenylene und Polyphenyle, eine Klasse thermisch sehr beständiger Verbindungen

VON W. RIED UND D. FREITAG^[*]

Herrn Professor W. Schultheis zum 65. Geburtstag gewidmet

Eine Gegenüberstellung der klassischen und modernen Synthesen für Oligo- und Polyphenyle soll Wert und Anwendungsbreite der beschriebenen Darstellungsmethoden erläutern. Die Untersuchungen ergaben einen Zusammenhang zwischen Zahl, Anordnung und Substitution der aromatischen Ringe und den physikalischen Eigenschaften der Produkte. Mit zunehmendem Kondensationsgrad steigt der Schmelzpunkt der p-Polyphenyle. Methylsubstitution und m-Verknüpfung setzen ihn unter gleichzeitiger Verbesserung der Löslichkeit herab. Auch o-Oligophenyle schmelzen bei tieferer Temperatur als die p-Isomeren. Den höchsten Schmelzpunkt erreicht in dieser Substanzklasse p-Septiphenyl mit 545 °C.

1. Einleitung

Die moderne Technik und besonders die Weltraumforschung verlangen neuartige, vor allem hitzebeständige Materialien. Die Entwicklung^[1-3] der makromolekularen organischen Chemie ermöglichte die Syn-

these zahlloser neuer organischer Bau- und Werkstoffe. Die natürlichen Eigenschaften vieler Polymerer – z. B. thermische und elektrische Isolationsfähigkeit sowie Elastizität – konnten verbessert werden. Große Fortschritte gelangen vor allem bei der Synthese hitzebeständiger Polymerer. Derartige Produkte mit Erweichungspunkten über 900 °C sind heute keine Seltenheit mehr.

Die mühsame Darstellung der Ausgangsstoffe, die oft nur in mehreren aufwendigen Reaktionsstufen bewäl-

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dr. D. Freitag
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] *F. T. Wallenberger*, *Angew. Chem.* **76**, 484 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 460 (1964).

[2] *G. Greber*, *Umschau* **67**, 60 (1967).

[3] *C. L. Segal*: *High-temperature Polymers*. Dekker, New York 1967.

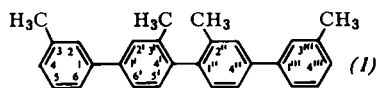
tigt werden kann, verhinderte bisher eine breitere Anwendung. Deshalb erscheinen die intensiven Bemühungen in den letzten Jahren, besonders in den USA [4], aus Benzol direkt thermostabiles Polyphenyl herzustellen, sehr vielversprechend.

Art und Zahl der bei der Polymerisation von Benzol auftretenden Kernverknüpfungen sind zum größten Teil durch Modellreaktionen bekannt. Im folgenden wird über die Methoden zur Synthese der Oligo- und Polyphenyle unter besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Eigenschaften und der Beziehung zwischen Anordnung der Benzolbausteine und thermischer Beständigkeit berichtet.

2. *p*-Oligophenyle

2.1. Zur Nomenklatur

Als „*p*-Oligophenylene“ bezeichneten *Kern* und *Wirth* [5] die oligomeren Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe Benzol, Biphenyl, *p*-Terphenyl usw. Die Benennung richtet sich heute nach der IUPAC-Regel A-54 [6]. Danach wird das passende numerische Präfix für die Zahl der miteinander verknüpften Ringe vor den Radikalnamen „Phenyl“ gesetzt (Ter-, Quater-, Quinque-, Sexi-, Septi-, Octi-, Novi-, Deci- usw.). Substanzen dieser Klasse müssen also als *p*-Oligophenyle bezeichnet werden. Formel (1) diene als Beispiel für die Zählung [6a, 7] (andere Vorschläge siehe [8]).



3,3',2'',3'''-Tetramethyl-*p*-quaterphenyl

2.2. Synthesemethoden

Die Biphenylsynthese von *Gattermann* [9] ist wohlbekannt. Eine Modifizierung [10] dieser Reaktion, die Reduktion des Diazoniumsalzes mit 78,5-proz. Ameisensäure und anschließende Zersetzung mit Kupferpulver, führte bereits 1924 unter weitergehender *p*-Verknüpfung neben Biphenyl zum *p*-Ter-, *p*-Quater- und dem bis dahin unbekannten *p*-Quinquephenyl.

Ullmann [11] stellte durch Umsetzung von *p*-Jodbiphenyl mit Kupferpulver bei 220 °C *p*-Quaterphenyl

[4] H. F. Mark, Vortrag am 26. Okt. 1967 bei den Farbwerken Hoechst AG.

[5] W. Kern u. O. H. Wirth, *Kunststoffe-Plastics* (Sulthorn) 6, 12 (1959).

[6] a) International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry. Definitive Rules for Section A and B. 2. Aufl., Butterworths, London 1966, S. 44; b) siehe dazu R. Pummerer u. K. Bittner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 57, 84 (1924).

[7] J. v. Braun, G. Irmisch u. J. Nelles, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 66, 1471 (1933), dort Anmerkung 8.

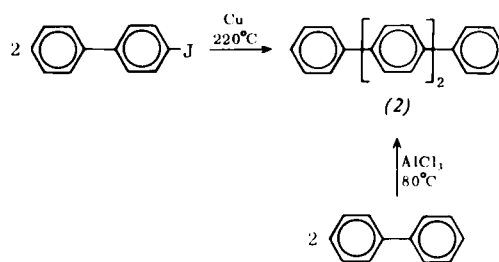
[8] W. Kern, M. Seibel u. H. O. Wirth, *Makromolekulare Chem.* 29, 164 (1959).

[9] L. Gattermann u. R. Ehrhardt, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 23, 1226 (1890).

[10] O. Gerngroß u. M. Dunkel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 57, 739 (1924).

[11] F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38 (1904).

(2) dar. In jüngster Zeit gelang *Dayal* und *Rao* [12] mit guten Ausbeuten die einfachere Synthese des *p*-Quaterphenyls aus Biphenyl mit AlCl₃ in Nitrobenzol bei 80 °C.



Analog zur Ullmann-Reaktion wurde aus *p*-Jodterphenyl mit Silberpulver als Katalysator und Erhitzen auf 330 °C *p*-Sexiphenyl [6b] gewonnen. Durch Druckhydrierung von *p*-Dibrombenzol mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffquelle und Palladium als Katalysator erhielten *Busch* und *Weber* [13] die in Tabelle 1 angegebenen *p*-Oligophenyle bis zum Kondensationsgrad *p* = 7. Wegen der Schwerlöslichkeit von *p*-Septiphenyl konnte dessen Struktur noch nicht gesichert werden.

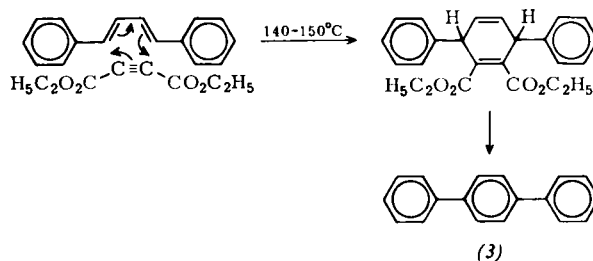
Tabelle 1. Eigenschaften der *p*-Oligophenyle.

Kondensationsgrad <i>p</i>	Ausb. (%) [13]	Fp (°C) [13]	Löslichkeit (g/l) Toluol, 20 °C [22]	λ _{max} (nm) ber. [a]	λ _{max} (nm) gef. [24] [b]	ε _{max} · 10 ⁻³
2	21	70	440	251,7	251,5	18,3
3	14	210	8,5	280,0	280,0	25,0
4	10	320	0,22	298,0	300,0	39,0
5	2	395	< 0,1	309,7	310,0	62,5
6	0,7	475	< 0,01	317,6	317,5	> 56,0
7	0,2 [c]	545		323,1		
∞				343,8		

[a] Zur Berechnung der Absorptionsbanden diente das Wurzelgesetz von *Kuhn* [23]. [b] In Chloroform. [c] Molekulargewicht noch nicht bestimmt.

Die meisten der bisher genannten Syntheseverfahren für *p*-Oligophenyle sind wenig gezielt. Man erhält sehr oft eine Vielzahl von Produkten, die sich nur schwer und unter großen Substanzverlusten durch fraktionierende Sublimation und Kristallisation trennen lassen. Eine etwas umständliche, dafür aber eindeutige Synthese für *p*-Terphenyl (3) gelang *Lohaus* [14]. Das Zwischenprodukt wurde verseift, decarboxyliert und oxidiert.

Ein ebenso sicheres Syntheseprinzip für *p*-Terphenyl, die Metallorgano-carbonylreaktion [15], wurde erst-



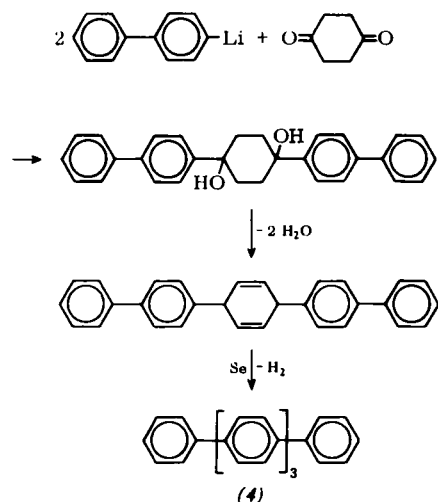
[12] S. K. Dayal u. K. N. Rao, *Indian J. Chem.* 5, 122 (1967).

[13] M. Busch u. W. Weber, *J. prakt. Chem.* 146, 1 (1936).

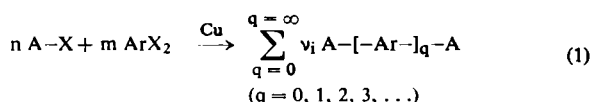
[14] H. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* 516, 295 (1935).

[15] Die Bezeichnung wurde von W. Kern u. O. H. Wirth [5] übernommen.

mals von *Mayer* und *Schiffner*^[16] angewendet; später konnten *Müller* und *Töpel*^[17] nach dieser Methode *p*-Quinquephenyl (4) darstellen.



Kern und Mitarbeiter^[18] haben nach dem Prinzip einer cokondensierenden Ullmann-Reaktion eine Vielzahl konstitutionssicherer substituierter *p*-Oligophenyle in Ausbeuten von 40–50% herstellen können. Bei der mehrstufigen Metallorgano-carbonylreaktion liegen die Ausbeuten selten höher. Dabei wird nach Gl. (1) eine monofunktionelle (A–X) mit einer



bifunktionellen aromatischen Halogenverbindung (ArX_2) umgesetzt. Der Polymerisationsgrad q wird entscheidend vom Molverhältnis der Ausgangskomponenten bestimmt. Bei genügend hohem A–X-Überschuß bilden sich praktisch nur noch die beiden Anfangsglieder mit $q = 0$ und $q = 1$. Vor allem für die präparativ interessante Verbindung mit $q = 1$ wurde von *Kern* et al.^[18] als optimale Bedingung ein Molverhältnis $\text{AX}:\text{ArX}_2$ von etwa 10:1 experimentell ermittelt.

2.3. Eigenschaften

Infolge der geradlinigen Anordnung der *p*-Phenyleneinheiten haben die *p*-Oligophenyle eine stäbchenförmige Gestalt^[5]; sie unterscheiden sich ebenso wie die Kumulene hierin grundlegend von den linearen aliphatischen Verbindungen. Die freie Drehbarkeit der Einfachbindung ermöglicht lediglich^[19] eine Rotation der Kerne um die Längsachse der Moleküle, führt aber zu keiner Formänderung. Wie aus Tabelle 1 her-

vorgeht, nimmt die Löslichkeit der *p*-Oligophenyle mit zunehmendem Kondensationsgrad p stark ab, während der Schmelzpunkt sehr rasch ansteigt. Bereits die Glieder mit $p = 5, 6$ und 7 lassen eine für organische Moleküle außerordentliche thermische Stabilität erkennen. Es wird sogar vermutet^[11], daß das im Kristallgitter störstellenfreie *p*-Polyphenyl unschmelzbar und bis 800 oder 900 °C stabil sein könnte.

Lösungs- und Schmelzvorgang sind in starkem Maße von der Gitterenergie abhängig, da beide Vorgänge unter Zerstörung des Gitters ablaufen. Um eine Gesetzmäßigkeit zwischen Löslichkeit und thermischer Stabilität bei *p*-Oligophenolen zu finden, synthetisierten *Kern* et al.^[5, 18, 19a] 29 methylsubstituierte *p*-Oligophenyle bis zum Kondensationsgrad $p = 12$ und 16^[19b] als Modelle. Es zeigt sich, daß die Methylsubstitution die sehr schlechte Löslichkeit der *p*-Oligophenyle erheblich verbessert, aber den Schmelzpunkt herabsetzt. Nur die Anfangsglieder der Durolreihe mit $p = 2$ und $p = 3$ ^[20] weichen von dieser Gesetzmäßigkeit ab. *Kern* et al.^[21] führen diesen Effekt überwiegend auf die Störung der molekularen Symmetrie zurück. Er kommt, wegen der Rotationsmöglichkeit der substituierten Ringe um die Längsachse der Moleküle, bei den *p*-Oligophenolen ab $p = 3$ erst voll zur Entfaltung.

Die Elektronenspektren vom Biphenyl bis zum *p*-Sexiphenyl zeigen im Gegensatz zu denen des Benzols keine Feinaufspaltung. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit wachsendem Kondensationsgrad p nach Rot, wobei die Intensität zunimmt.

Die nach dem Wurzelgesetz von *Kuhn*^[23] (s. Gleichung (2)) errechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein.

$$\lambda = \frac{2,08 \cdot 10^3}{\sqrt{1 - 0,634 \cos \frac{\pi}{p+1}}} \quad (2)$$

Gillam und *Hey*^[24] nahmen 1939 aufgrund ihrer Messungen an, daß alle Kerne der *p*-Oligophenyle coplanar angeordnet sind und daß sich das gesamte Molekül im Resonanzzustand befindet. Mit der durchgehenden Konjugation, die als Strukturbeitrag auch chinoide Formulierungen umfaßt, erklärten die Autoren ihre beobachteten Elektronenspektren. Später konnte *Dale*^[25] jedoch zeigen, daß Biphenyl weder in Lösung noch im kristallinen Zustand planar ist. Wie eine MO-Berechnung von *Murrell* und *Longuet-Higgins*^[26] erkennen läßt, brauchen der Verdrehungswinkel zwischen den Ringbausteinen und die Konjugation bei der Deutung der Elektronenspektren der *p*-Oligophenyle nicht berücksichtigt zu werden. Der Ansatz zur Berechnung der Anregungsenergien basiert lediglich auf einer π -Elektronenabstoßung zwischen benachbarten Ringen.

[16] *F. Mayer* u. *R. Schiffner*, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1337 (1932).

[17] *E. Müller* u. *T. Töpel*, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 273 (1939).

[18] *H. O. Wirth*, *K. H. Gönner*, *R. Stück* u. *W. Kern*, Makromolekulare Chem. 63, 30 (1963).

[19] *S. Claesson*, *R. Gehm* u. *W. Kern*, Makromolekulare Chem. 7, 46 (1951).

[19a] *H. Weitz* u. *R. Ullrich*, Makromolekulare Chem. 98, 29 (1966).

[19b] Privatmitteilung von Prof. Dr. *W. Kern*.

[20] *H. O. Wirth*, *F. U. Herrmann* u. *W. Kern*, Makromolekulare Chem. 80, 120 (1964).

[21] *H. O. Wirth*, *K. H. Gönner* u. *W. Kern*, Makromolekulare Chem. 63, 53 (1963).

[22] *W. Kern*, *H. W. Ebersbach* u. *I. Ziegler*, Makromolekulare Chem. 31, 154 (1959).

[23] *W. Kuhn*, Helv. chim. Acta 31, 1780 (1948).

[24] *A. E. Gillam* u. *D. E. Hey*, J. chem. Soc. (London) 1939, 1170.

[25] *J. Dale*, Acta chem. scand. 11, 640, 650 (1957).

[26] *J. N. Murrell* u. *H. C. Longuet-Higgins*, J. chem. Soc. (London) 1955, 2552.

Besondere Erwähnung verdienen die Fluoreszenzeigenschaften der methylsubstituierten *p*-Oligophenyle. So fluoreszieren z. B. 3,3',2'',3''''-Tetramethyl-*p*-quinquephenyl und 3,3',2''',3''''-Tetramethyl-*p*-sexiphenyl^[5] so stark, daß man ihre Lösungen schon als blau bezeichnen muß. Verbindungen aus der Reihe der *p*-Oligophenyle, vornehmlich der methylsubstituierten, werden als Szintillatoren^[27] eingesetzt.

3. Acyclische *m*-Oligophenyle

3.1. Synthesemethoden

Auf die lineare Verkettung von Benzolringen durch Druckhydrierung^[13] von *p*-Dihalogenaromaten, die bis zum *p*-Septiphenyl führt, wurde bereits hingewiesen. Nach einem modifizierten Verfahren (Pd/Hydrazinhydrat, methanolische Kalilauge, 140 °C, 10 atm, 2,5 Std.) gelang *Busch* und *Weber*^[13] die Kondensation der Ringe in *m*-Stellung bis zum *m*-Sedeciphenyl (*p* = 16). Dabei entstanden zehn acyclische *m*-Oligophenyle in einer Gesamtausbeute von 86 %, die durch fraktionierende Destillation sowie fraktionierendes Lösen und Kristallisieren getrennt werden konnten.

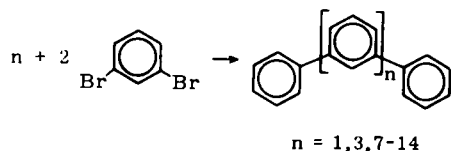


Tabelle 2. Eigenschaften der acyclischen *m*-Oligophenyle.

Kondensations- grad <i>p</i>	Fp (°C)	Lit.	λ_{max} (nm) gef.	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$
3	85	[13]	251,5 [a]	44,0
4	85–86	[29]	247 [b]	61
5	112	[13]	249 [c]	79,5
6	147–148	[31]	248 [b]	105
8	129–131 [d]	[31]	248 [b]	142
9	166	[13]	253 [a]	184
10	184	[13]	253 [a]	213
11	202	[13]	253 [a]	215
12	223	[13]	253 [a]	233
13	245	[13]	253 [a]	252
14	270	[13]	253 [a]	283
15 [e]	292	[13]	254 [a]	309
16 [e]	321	[13]	255 [a]	320 [f]

[a] Aufgenommen in Chloroform von *Gillam* und *Hey* [24].

[b] Aufgenommen in Isooctan von *Woods* et al. [30].

[c] Aufgenommen in Cyclohexan von *Alexander* [31].

[d] Der Schmelzpunkt liegt wahrscheinlich etwas zu niedrig.

[e] Molekulargewicht noch nicht bestimmt.

[f] Geschätzt.

Woods et al. beschrieben die erste gezielte Synthese von *m*-Ter-, *m*-Quater- und *m*-Quinquephenyl^[28, 29]. 3-Äthoxy-2-cyclohexen-1-on (5) (Monoäthyläther des Dihydroresorcins) wird dabei in einer Zweistufenreaktion mit metallorganischen Verbindungen (*R*–*M*)

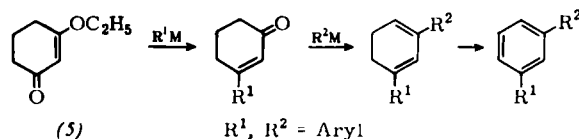
[27] *U. Nay, H.-J. Eichhoff, G. Herrmann u. H. O. Wirth, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 1098 (1960).

[28] *G. F. Woods u. I. W. Tucker, J. Amer. chem. Soc.* 70, 2174 (1948).

[29] *G. F. Woods u. F. Reed, J. Amer. chem. Soc.* 71, 1348 (1949).

[30] *M. Bennett, N. B. Sunshine u. G. F. Woods, J. org. Chemistry* 28, 2514 (1963).

[31] *R. L. Alexander, J. org. Chemistry* 21, 1464 (1956).

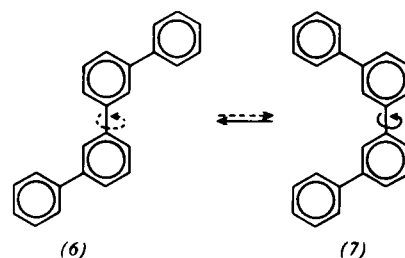


zum Dehydroaromaten umgesetzt, der sich anschließend mit Palladium/Tierkohle dehydrieren läßt.

Analog dazu gelang *Alexander*^[31] die Darstellung von *m*-Sexi- und *m*-Octiphenyl und somit die Komplettierung der acyclischen Reihe der *m*-Phenyle bis zum Kondensationsgrad *p* = 16 mit Ausnahme des *m*-Septiphenyls.

3.2. Eigenschaften

Acyclische *m*-Oligophenyle haben wegen der gewinkelten Anordnung der Benzolkerne keine starre Gestalt der Moleküle. So kommt es bereits beim *m*-Quaterphenyl durch Rotation um die Bindung zwischen den mittleren Ringen zu einer gestreckten transoiden (6) und einer ringähnlichen cisoiden Form (7).



Die Störung der molekularen Symmetrie infolge Rotation bewirkt, ähnlich dem Substituenteneffekt (vgl. Abschnitt 2.3.), eine starke Verbesserung der Löslichkeit sowie eine erhebliche Depression des Schmelzpunktes gegenüber denen der *p*-Oligophenyle. Ein Vergleich zwischen Vertretern der *p*- und *m*-Reihe (vgl. Tabellen 1 und 2) zeigt diesen Unterschied sehr deutlich.

Die UV-Spektren der acyclischen *m*-Oligophenyle zeigen im Gegensatz zu denen der *p*-Oligophenyle ein nahezu konstantes Absorptionsmaximum bei 250 nm. Mit zunehmender Zahl der Kettenglieder wird jedoch ein stetiges Anwachsen der Extinktion beobachtet. Dies gilt für die molare Extinktion. Lösungen mit gleicher Gewichtskonzentration haben praktisch auch die gleiche Extinktion.

4. Cyclische *m*-Oligophenylene[*]

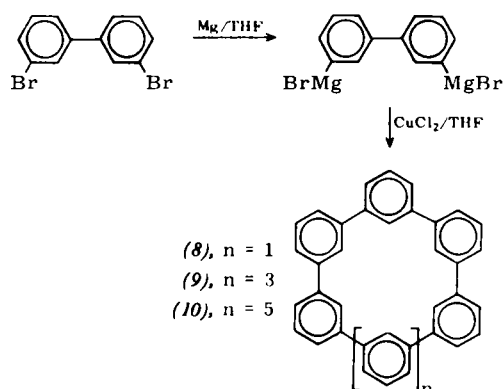
4.1. Synthesemethoden

Bei der Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung von 3,3'-Dibrombiphenyl in Tetrahydrofuran mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid erhielten *Staab* und *Binnig*^[32] die cyclischen *m*-Oligophenylene (8) (11 %), (9) (1,8 %)

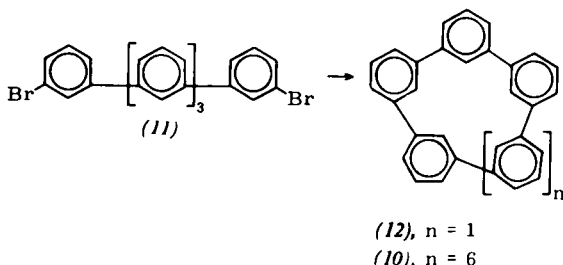
[*] Nomenklatur für cyclische Oligophenylene siehe IUPAC-Regel A-21 (International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry. Definitive Rules for Section A and B. 2. Aufl., Butterworths, London 1966, S. 22); vgl. *G. Wittig u. G. Lehmann, Chem. Ber.* 90, 875 (1957), dort Zitat [11].

[32] *H. A. Staab u. F. Binnig, Chem. Ber.* 100, 293 (1967).

und (10) ($\approx 0,1\%$), die durch fraktionierende Fällung und Kristallisation getrennt wurden. Daneben entstanden acyclische höhere Oligophenyle, wie massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.



Nach dem Prinzip einer Metallorgano-carbonylreaktion^[33] gelang die Darstellung von 3,3'-Dibrom-*m*-quinquephenyl (11). Die Überführung in die Di-Grignard-Verbindung und Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid ergab (12) (3,2%) und (10) (2,5%).



4.2. Eigenschaften

Aufschlußreiche Untersuchungen über die Eigenschaften der cyclischen *m*-Oligophenylene und die Deutung der physikalischen Meßergebnisse verdankt man *Staab* und *Binnig*^[32, 33].

Nach den bisherigen Strukturanalysen steht fest, daß zumindest beim *m*-Hexaphenylene (8) und beim *m*-Octaphenylene (9) die Kerne gegeneinander um etwa 30° verdreht sind. Im Gegensatz dazu läßt eine im Kernresonanzspektrum für *m*-Pentaphenylene (12) beobachtete Äquivalenz der inneren fünf Protonen eine planare Anordnung aller Kerne bei (12) vermuten. Bedingt durch die ebene Anordnung der Ringe würde allerdings ein H-H-Abstand von $1,5 \text{ \AA}$ resultieren, wofür keine Analogie bekannt ist. Eine Röntgenstrukturanalyse, die begonnen wurde, wird hierüber Aufschluß geben können.

Die Schmelzpunkte der cyclischen *m*-Oligophenylene übertreffen bei weitem die der offenkettigen *m*-Oligophenylene. Bemerkenswert neben der Thermostabilität ist die Strahlungsbeständigkeit des *m*-Hexaphenylenes. Nach extremen Dosisbelastungen waren keinerlei Veränderungen der physikalischen Eigenschaften zu beobachten. Die Elektronenspektren zeigen ein mit dem von Biphenyl vergleichbares Absorptionsmaxi-

[33] H. A. Staab u. F. Binnig, Chem. Ber. 100, 889 (1967).

mum bei etwa 251 nm (Ausnahme: *m*-Octaphenylene, 243 nm). Die molare Extinktion erhöht sich jedoch mit der Zahl der Kerne.

Tabelle 3. Eigenschaften der cyclischen *m*-Oligophenylene.

Kondensationsgrad p	Fp ($^\circ\text{C}$) korrr.	λ_{max} (nm)	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$
5	344	250 [b]	89,25
6	510–511	251 [c]	119
8	449–451	243 [b]	125
10	385–386 [a]	251 [c]	187

[a] Die Verbindung ist nach massenspektrometrischer Analyse nicht völlig frei von Lösungsmittel und offenkettigen *m*-Polyphenylene. [b] In Cyclohexan. [c] In Tetrahydrofuran.

5. Acyclische *o*-Oligophenyle

5.1. Synthesemethoden

Bachmann und *Clarke*^[34] erhielten durch Einwirkung von Natrium auf siedendes Chlorbenzol in geringer Ausbeute *o*-Ter- und *o*-Quaterphenyl. Zur Struktur-sicherung wurden beide Substanzen unter den Bedingungen der Ullmann-Reaktion aus *o*-Jodbiphenyl mit Jodbenzol und Naturkupfer C bzw. aus *o*-Jodbiphenyl mit Naturkupfer C hergestellt. Zwei neuere, präparativ günstigere Verfahren zur Darstellung von *o*-Terphenyl beschrieben *Kern* et al.^[35]. Durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen erhielten *Wittig* und *Lehmann*^[36] *o*-Sexi- und *o*-Octiphenyl.

5.2. Eigenschaften

Wie ein Vergleich der verschiedenen verknüpften acyclischen Terphenyle erkennen läßt, sinkt der Schmelzpunkt stetig vom *p*- über das *m*- zum *o*-Terphenyl. In der Reihe der Quater-, Sexi- und Octiphenyle verschiebt sich der Schmelzpunkt vom *p*- über das *o*- zum *m*-Oligophenyl (vgl. Tabellen 1, 2 und 4 sowie Abb. 1). Die Unterschiede in der Thermostabilität sind mit Sicherheit auf die Struktur – linear oder gewinkelt – zurückzuführen. Kalottenmodelle nach *Stuart-Briegleb* für die *o*-Oligophenyle veranschaulichen^[36], daß sich für *o*-Quaterphenyl keine, für *o*-Sexiphenyl zwei und für *o*-Octiphenyl noch mehr Stereoisomere formulieren lassen. Die Beobachtung, daß *o*-Octiphenyl ein Schmelzintervall von 8°C ($312\text{--}320^\circ\text{C}$) aufweist, während die niederen Homologen innerhalb von 1 bis 2°C schmelzen, deckt sich mit der Annahme eines Isomerengemisches für *o*-Octiphenyl.

Das UV-Spektrum von *o*-Terphenyl zeigt ein Absorptionsmaximum^[37] bei 233 nm. Der hypochrome Effekt, der im Vergleich mit *m*-Terphenyl beobachtet wird, ist umso be-

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

[35] W. Kern, W. Heitz u. H. O. Wirth, Makromolekulare Chem. 42, 177 (1960).

[36] G. Wittig u. G. Lehmann, Chem. Ber. 90, 875 (1957); vgl. auch G. Wittig u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 704, 91 (1967).

[37] G. F. Woods, A. L. Van Artsdale u. F. T. Reed, J. Amer. chem. Soc. 72, 3221 (1950).

merkenswerter als *o*-Terphenyl konjugationsfähiger als *m*-Terphenyl sein dürfte. Der relativ geringe Abstand der beiden *o*-Wasserstoffatome der Phenylkerne führt zu einer Verdrehung^[38] der Kerne, so daß für *o*-Terphenyl nur eine kleinere Konjugationsstrecke als für *p*-Terphenyl zur Verfügung steht. Das Absorptionsmaximum für Oligophenyle im UV, als Folge des Energieunterschiedes zwischen Grund- und Anregungszustand, läßt sich somit kaum durch den Konjugationseffekt allein erklären (vgl. Abschnitt 2.3.).

Tabelle 4. Eigenschaften der acyclischen *o*-Oligophenyle.

Kondensations- grad p	Fp (°C)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$
3	57	233 [a]	29
4	118	[b] [39]	
6	216–217	[b] [36]	
8	312–320		

[a] In Cyclohexan. [b] Kein ausgeprägtes Maximum.

6. Cyclische *o*-Oligophenylene

6.1. Synthesemethoden

Bei der Kondensation von Cyclohexan mit methanolischer Schwefelsäure erhielt *Mannich*^[40] Dodekahydrotriphenylen; eine folgende Dehydrierung führte zum Triphenylen. Das theoretische interessante Biphenylen wurde erstmals von *Lothrop*^[41] durch Dehalogenierung von 2,2'-Dibrombiphenyl mit Kupferoxid dargestellt. *Rapson et al.*^[42] gelang die Synthese des *o*-Tetraphenylens durch Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung von 2,2'-Dibrombiphenyl mit wasserfreiem Kupferchlorid. *o*-Hexa- und *o*-Octaphenylene wurden erstmals von *Wittig und Lehmann*^[36] aus 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit Metallchloriden über metallorganische Komplex-Verbindungen synthetisiert.

Tabelle 5. Schmelzpunkte der cyclischen *o*-Oligophenylene.

Kondensations- grad p	Fp (°C)
2	110
3	196
4	233
6	334–335
8	424–425

6.2. Eigenschaften

Wittig und Lehmann^[36] konnten aufgrund von Modellbetrachtungen zeigen, daß die cyclischen *o*-Oligophenylene keine Stereoisomeren haben. *o*-Hexa- und *o*-Octaphenylene sind röhrenähnliche Gebilde. Im Ge-

[38] C. J. B. Clews u. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 161, 493 (1937).

[39] W. S. Rapson, H. M. Schwartz u. E. T. Stewart, J. chem. Soc. (London) 1944, 73.

[40] C. Mannich, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 153, 159 (1906); vgl. auch E. Bergmann u. O. Blum-Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 59, 1441 (1937); T. Sato, Y. Goto u. K. Hata, Bull. chem. Soc. Japan 40, 1994 (1967).

[41] W. C. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. 63, 1187 (1941); vgl. auch G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 (1954).

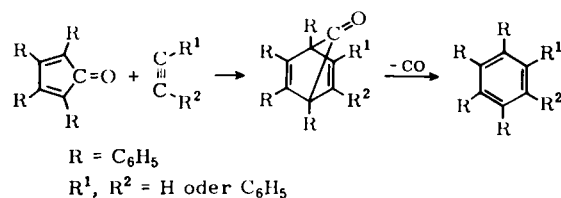
[42] W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth u. J. N. Niekirk, J. chem. Soc. (London) 1943, 326.

gensatz zum *o*-Triphenylen, in dem die äußeren Kerne coplanar angeordnet sind, haben *o*-Tetra-, *o*-Hexa- und *o*-Octaphenylene keinen ebenen inneren Ring. (Die Konformationen wurden aus den UV-Spektren^[36, 39] abgeleitet.) Beachtenswert im Vergleich mit denen der offenkettigen Analoga sind die relativ hohen Schmelzpunkte der cyclischen *o*-Oligophenylene. Mit zunehmender Molekülgröße steigt der Schmelzpunkt, während die Löslichkeit abnimmt.

7. Hocharylierte Oligophenyle

7.1. Synthesemethoden aus Monoalkinen mit Mono- und Bis-cyclopentadienonen

Eine einfache und struktursichere Methode zur Darstellung verzweigter Oligophenyle basiert auf der Diels-Alder-Reaktion. So konnten bereits *Dilthey et al.*^[43] aus Tetracyclon und Acetylen, Phenylacetylen oder Tolan die arylierten Oligophenyle der Terphenylreihe gewinnen.



Während es gelingt^[44], Butadien an beiden Doppelbindungen mit je einem Tetracyclonmolekül zum Hexaphenyl-*p*-quaterphenyl umzusetzen, reagieren^[44, 45] Verbindungen vom Typ des Diphenyl-diäcetyls unter den üblichen Bedingungen nur mit einer Dreifachbindung. Später^[46] konnte unter wesentlich ver-

Tabelle 6. Eigenschaften der *p*-Ter-, *p*-Quater-, *p*-Quinque- und *p*-Sexiphenyl-Derivate (14) und (16).

Verb.	R	Fp (°C)	λ_{\max} [a] (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3} \max$ (nm) [46]	λ_{\max} [b] (nm)	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$
(14a)	—CH ₂ —	440–444	247	102,8	267	50,7
(14b)	—(CH ₂) ₂ —	422–424	247	97,8	266	54,6
(14c)	—(CH ₂) ₃ —	404–406	247	93,0	268	51,3
(14d)	—(CH ₂) ₄ —	398–400	247	98,3	268	53,2
(14e)	—(CH ₂) ₅ —	337–340	248	99,0	267	62,8
(14f)	—(CH ₂) ₆ —	356–358	247	99,3	268	58,5
(14g)	—O—	456–459	248	95,4	270	59,0
(14h)	—S—	442–446	248	96,3	268	63,3
(14i)	—	440–442	247	78,5	279	54,2
(16a)	—	322–324	254	63,5	272	49,0
(16b) [c]	<i>p</i> -C ₆ H ₄	468–470	252	77,7	278	53,0
Hexaphenylbenzol		465	247	56,8	266	34,7

[a] In 1,2-Dichloräthan. [b] Schulter. [c] Früher von *Ried und Bönnighausen* [45] aus Tetracyclon und 1,4-Bis(phenyläthynyl)benzol dargestellt.

[43] W. Dilthey, W. Schommer u. O. Trösken, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1627 (1933).

[44] W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen u. H. Dierichs, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1159 (1935).

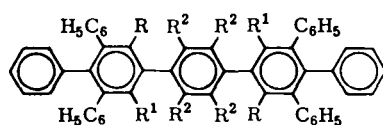
[45] W. Ried u. K. H. Bönnighausen, Chem. Ber. 93, 1769 (1960).

[46] M. A. Ogliaruso u. E. I. Becker, J. org. Chemistry 30, 3354 (1965).

schärften Bedingungen (Bombenrohr, 315 °C) aus zwei mol Tetracyclon und einem mol Diphenyl-diacetylen die Reaktion zum Octaphenyl-*p*-quaterphenyl (16a) erzwungen werden. Becker et al. [46,47] synthetisierten zehn Vertreter der tieffarbigen „Bis-tetracyclone“ (13a)–(13i) und (15), die sich mit Tolan [46,47] zu den Analoga des Hexaphenylbenzols (14a)–(14i) bzw. (16b) umsetzten (siehe Tabelle 6).

7.2. Synthese aus Di- und Tri-alkinen mit Mono- und Bis-cyclopentadienonen

Durch Kochen von einem mol aromatischer Diäthynylverbindungen [48–50] mit zwei mol substituiertem Cyclopentadienon im hochsiedenden, indifferenten Lösungsmittel β -Dekalol erhielten wir [45] in sehr guten



(17)

(a), R = C₆H₅; R¹ = R² = H; Fp = 417–418 °C

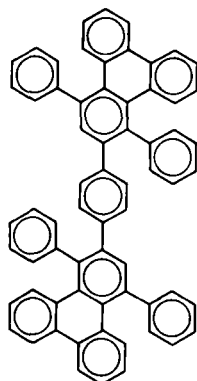
(b), R = CH₃; R¹ = R² = H; Fp = 311–312 °C

(c), R = R¹ = C₆H₅; R² = H; Fp = 478–479 °C (ab 448 °C

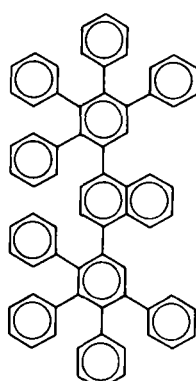
Sintern)

(d), R = R¹ = C₆H₅; R² = Cl; Fp = 492–495 °C (ab 480 °C

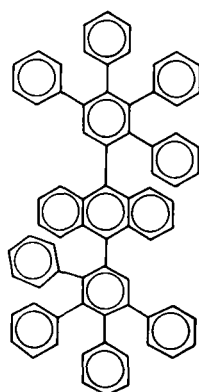
Sintern)



(18), Fp = 411–413 °C



(19), Fp = 368–370 °C

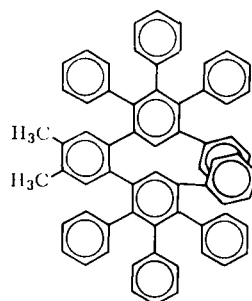


(20), Fp = 404–406 °C

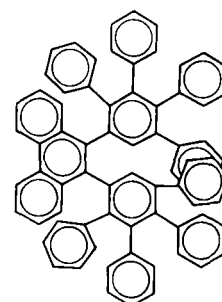
[47] M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff u. E. I. Becker, J. org. Chemistry 28, 2725 (1963).

[48] W. Ried, H.-J. Schmidt u. A. Urschel, Chem. Ber. 91, 2472 (1958).

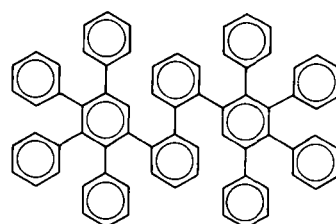
Ausbeuten die Produkte (17)–(20). Wie die *p*-reagierten auch die *o*- und *m*-Diäthynylaromaten zu den Verbindungen (21)–(24).



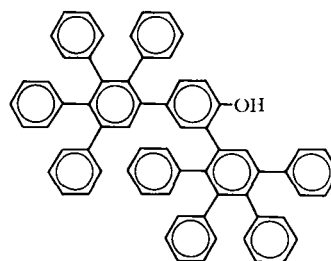
(21), Fp = 377–379 °C



(22), Fp = 295–296 °C



(23) [51], Fp = 238–240 °C



(24), Fp = 393–396 °C

Die Konstitution der Verbindungen (17)–(24) konnte leicht durch Elementaranalyse und die IR-Spektren [52] bewiesen werden. Zur Formulierung wurde die durch Modellbetrachtung gefundene sterisch günstigste Anordnung der Ringe zugrunde gelegt.

(17c) und (17d) haben keine Stereoisomeren, für (17a) und (17b) sowie (18)–(24) lassen sich mehrere Konformationen voraussehen. Die Unterschiede kommen jedoch nur dann zur Geltung, wenn die freie Drehbarkeit eingeschränkt ist. Eine Röntgenstrukturanalyse [53], die für (17c) und (25) begonnen wurde, wird über die räumliche Anordnung Aufschluß geben.

Über die Darstellung verzweigter Oligophenyle durch Cyclotrimerisation haben bereits Kern et al. [54] berichtet. Wir setzten in einer Diels-Alder-Reaktion 1,3,5-Triäthynylbenzol [55] als dienophile Komponente

[49] W. Ried u. K. Wesselborg, Naturwissenschaften 46, 142 (1959).

[50] Siehe auch W. Ried, Angew. Chem. 76, 933, 973 (1964).

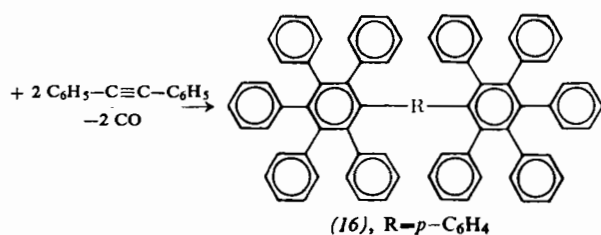
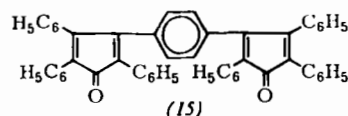
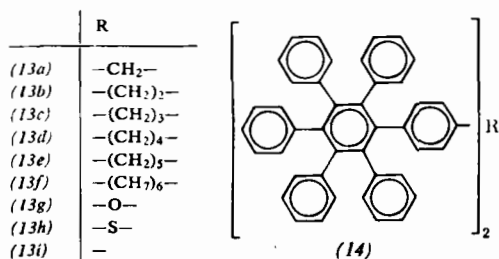
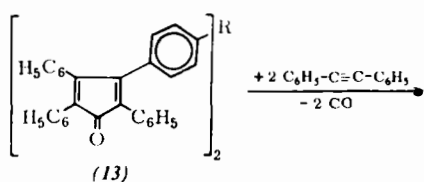
[51] W. Ried u. V. B. Saxena, Angew. Chem. 80, 366 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 378 (1968).

[52] K. H. Bönnighausen, Dissertation, Universität Frankfurt/M., 1959.

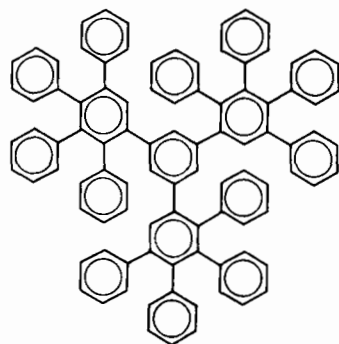
[53] G. Habermehl, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

[54] H. O. Wirth, W. Kern u. E. Schmitz, Makromolekulare Chem. 68, 69 (1963).

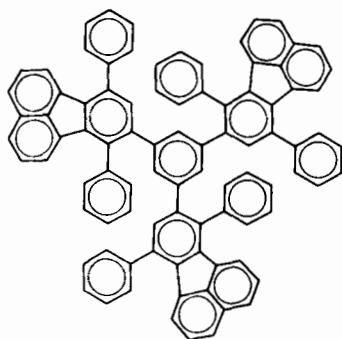
[55] W. Hübel u. R. Merényi, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 781 (1962).



mit Cyclopentadienonen quantitativ zu den Oligophenylen (25) und (26) um. Beide Verbindungen^[56] haben eine definierte, sternförmige Gestalt. Elementar-



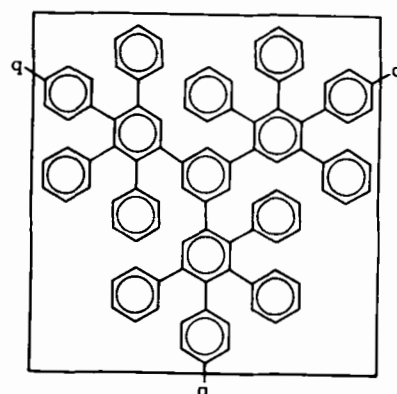
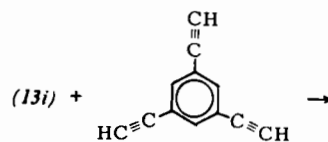
(25), Fp = 374–375°C



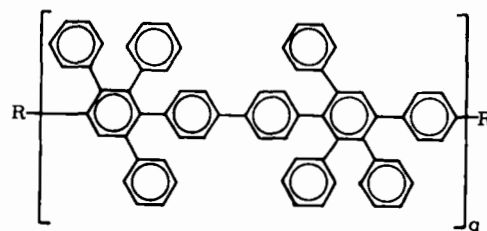
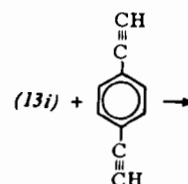
(26), Fp = 296–301°C

analyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum sichern die angegebenen Strukturen.

2,2',4,4',5,5'-Hexaphenyl-3,3'-bicyclopentadienyl-1,1'-dion (13i) reagiert mit Di- und Triäthynylbenzol unter CO-Eliminierung zu den Oligo- (28) bzw. Polyphenylen (27)^[56].



(27), Fp > 480°C



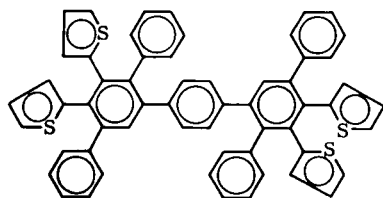
(28), Fp > 480°C

Das IR-Spektrum von (28) zeigt noch eine schwache Carbonylbande bei 1689 cm⁻¹, aber keine Bande für eine C≡C-Schwingung bei ≈ 2200 cm⁻¹, so daß (13i)-Endgruppen angenommen werden. Eine nicht lineare Verkettung der Benzolringe bei (28) halten wir wegen seines außerordentlich hohen Schmelzpunktes (> 480°C) für unwahrscheinlich. — Stille et al.^[56a], die unabhängig von uns (28) synthetisierten, fanden ein Molekulargewicht von ca. 40000 für das Polymere. Aus (28) lassen sich klare Filme herstellen, die an der Luft bis 550°C beständig sind. Die gute Übereinstimmung der IR-Spektren von (25) und (27) rechtfertigt Formulierung (27), zumal die Konstitution der Modellschubstanz (25) völlig gesichert ist. Über weitere Methoden zur Darstellung von Polyphenylen berichten wir in Abschnitt 8.

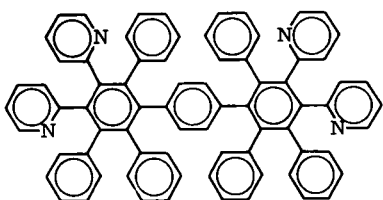
[56] W. Ried u. D. Freitag, *Naturwissenschaften* 53, 305, 306 (1966).

[56a] J. K. Stille, F. W. Harris, R. D. Rahutis u. H. Mukamal, *J. Polymer Sci., Part B* 4, 791 (1966); H. Mukamal, F. W. Harris u. J. K. Stille, *ibid.* Part A 1, 2721 (1967).

Aus heterocyclisch substituierten Cyclopentadienonen oder ihren Hydraten konnten in jüngster Zeit durch klassische Diensynthesen die Oligophenyle (29)^[57] und (30)^[58] dargestellt werden, die Heteroatome enthalten.

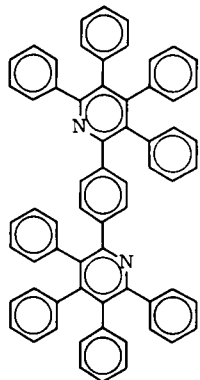


(29), Fp = 395–397°C

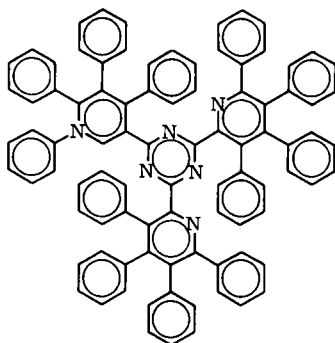


(30), Fp = 488–490°C

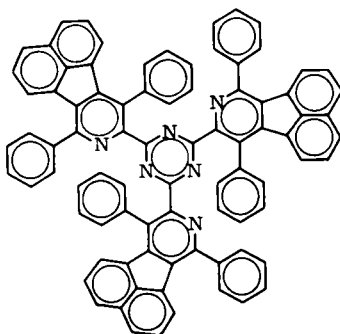
Nach dem gleichen Prinzip reagiert^[59] Tetracyclon mit Terephthalsäuredinitril zu (31) und mit Tricyan-s-triazin zu (32). Aus Accecyclon (Diphenyl-naphthopentalenon) und Tricyan-s-triazin wurde (33) dargestellt^[59].



(31), Fp = 366–369°C



(32), Fp = 208–213°C



(33), Fp = 472°C (Zers.)

[57] W. Ried u. A. Göbel, Chem. Ber. 100, 3405 (1967).

[58] P. Bergmann u. H. Paul, Chem. Ber. 100, 828 (1967).

[59] A. Göbel, Dissertation, Universität Frankfurt/M., 1967.

In der Reihe der hocharylierten Systeme (14a)–(14f) sinkt, wie erwartet, der Schmelzpunkt mit zunehmendem aliphatischem Anteil. Auffallend ist der relativ niedrige Schmelzpunkt der Verbindung (16a), bei der die Rotation der äußeren Kerne durch die Substituenten weitgehend blockiert wird. Die Elektronenspektren der Oligophenyle (14a)–(14h) zeigen keine Feinaufspaltung und besitzen ähnlich wie das Hexaphenylbenzolspektrum eine Hauptabsorptionsbande bei 247 nm. Der molare Extinktionskoeffizient der Oligophenyle liegt etwa doppelt so hoch wie der des Hexaphenylbenzols. Aus diesen Beobachtungen^[46] geht hervor, daß sich die spektralen Eigenschaften der Moleküle (14a)–(14h) nahezu additiv aus denen zweier nicht in Konjugation stehender Hexaphenylbausteine zusammensetzen.

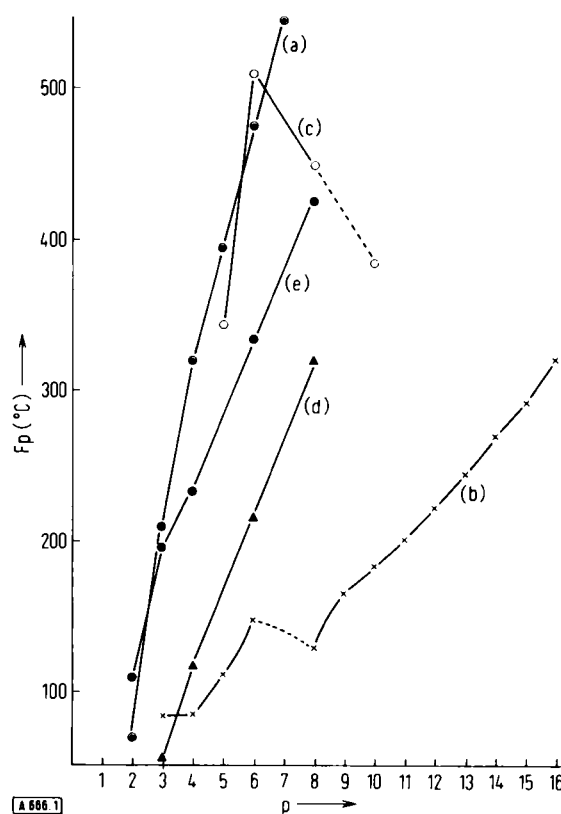


Abb. 1. Schmelzpunkte der Oligophenyle und -phenylene in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad p. (a): *p*-Oligophenyle; (b): acyclische *m*-Oligophenyle; (c): cyclische *m*-Oligophenylene; (d): acyclische *o*-Oligophenyle; (e): cyclische *o*-Oligophenylene.

Abbildung 1 läßt erkennen, daß der Schmelzpunkt der Oligophenyle und -phenylene überwiegend von der Art der Verknüpfung und weniger von der Zahl der Ringe bestimmt wird. Hinsichtlich der Höhe dominieren die *p*-Oligophenyle.

Eine zusätzliche Verschiebung nach oben gelingt durch möglichst symmetrische Arylierung, wie ein Vergleich der Schmelzpunkte von Hexa- und Octaphenyl-*p*-quinquephenyl (17a) bzw. (17c) (417–418 bzw. 478 bis 479 °C) und *p*-Quinquephenyl (395 °C) zeigt. Eine wenn auch geringe weitere Verbesserung erzielen wir durch zusätzliche Halogenierung [Tetrachlor-octa-

phenyl-*p*-quinquephenyl (17d) schmilzt bei 492 bis 495 °C].

Wird das Molekül sterisch stärker gehindert [vgl. Octaphenyl-*p*-quaterphenyl (16a) mit Hexaphenyl-*p*-quinquephenyl (17a)], so bedeutet das wegen der erhöhten Sperrigkeit des Moleküls eine Verringerung der Packungsdichte im Gitter und damit der Schmelzenthalpie (ΔH_s), so daß der Schmelzpunkt sinkt. Der Zusammenhang^[20] zwischen Schmelztemperatur T_s , Schmelzenthalpie (ΔH_s) und Schmelzentropie (ΔS_s) läßt sich durch Gl. (3) wiedergeben:

$$T_s = (\Delta H_s) / (\Delta S_s) \quad (3)$$

Sie zeigt, daß eine durch Substitution hervorgerufene Symmetriestörung [vgl. (17a) mit (29) und (31), (17c) mit (30), (25) mit (32) und (26) mit (33)] eine Entropiezunahme (ΔS_s) und damit auch eine Schmelzpunktsenkung bei konstantem (ΔH_s) zur Folge hat. Da sich jedoch auch (ΔH_s) ändert, ist die Voraussage der Schmelztemperatur nur bei genauer Kenntnis der Enthalpie- und Entropieglieder möglich.

Die Oligo- bzw. Polyphenyle (27) und (28) sind für organische Moleküle außerordentlich hitzebeständig ($F_p > 480^\circ\text{C}$). Bemerkenswert ist ferner die gute Löslichkeit von (28) in Benzol.

Die UV-Spektren der Verbindungen (17a), (23) und (25) (in 1,2-Dichloräthan) zeigen eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden von 255 über 248 bis 244 nm. (28) hat zwei Absorptionsmaxima bei 250 und 310 nm, die vermutlich durch eine Überlagerung der Elektronenspektren der Hexaphenyl-*p*-quinquephenyleinheit und der Endgruppen R zustande kommen.

Als sehr vorteilhaft erwies sich die Anwendung^[60] der arylierten Oligophenyle in der Gaschromatographie. Trennkolonnen mit Festkörpern als stationäre Phase (z. B. graphitiertem Ruß), belegt mit weniger als einer monomolekularen Schicht von Octaphenyl-*p*-quinquephenyl (17c), arbeiten zuverlässiger und günstiger bei der Trennung von Gasgemischen als graphitierter Ruß ohne Belegung. Die Trennung auch stark polarer Substanzen wie Anilinderivate und Fettsäureester, gelingt bei weit tieferen Temperaturen. Die thermische Stabilität der so erhaltenen Trennkolonnen ist außerordentlich gut. Während einer langen Testzeit (über 2 Monate) bei einer Analysentemperatur von 450–480 °C änderten sich ihre Eigenschaften nicht.

8. *p*-Polyphenyle

Aus Abbildung 1 läßt sich entnehmen, daß zur Realisierung maximaler thermischer Stabilität *p*-Polyphenyl sehr geeignet sein müßte. Diese Vermutung gab Anstoß, die Synthese auf mehreren Wegen zu versuchen.

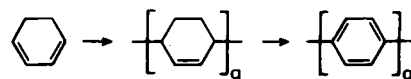
Ein „*p*-Polyphenyl“ mit dem Mol.-Gew. 2700–2800 erhielten Edwards und Goldfinger^[61] durch Kondensation von *p*-Dichlorbenzol in Gegenwart einer flüssigen Natrium-Kalium-Legierung (KNa₂); jedoch zeigten die physikalischen Eigenschaften des Polymeren, daß die Kerne nur vorwiegend, aber nicht vollständig in *p*-Stellung verknüpft waren. Trotz dieser Fehlordinungen schmilzt das Polyphenyl nicht bis 550 °C.

[60] F. A. Holdinghausen, D. Freitag, W. Ried u. I. Halász, Angew. Chem. 80, 754 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 724 (1968).

[61] G. A. Edwards u. G. Goldfinger, J. Polymer Sci. 16, 589 (1955).

Kern et al. versuchten aus methylsubstituierten Di-halogenaromaten mit Kupfer nach Ullmann^[62], mit Natrium nach Wurtz-Fittig^[19] und mit Magnesium in Kombination mit wasserfreien Schwermetallchloriden nach Kharasch^[63] einheitlich strukturierte methylsubstituierte *p*-Polyphenyle zu gewinnen. Die Reaktionen führten^[64] zu makromolekularen, löslichen Produkten, die aber neben der erhofften *p*-Verknüpfung auch andere Verknüpfungen und Verzweigungen enthielten. Die nach Ullmann gewonnenen methylsubstituierten Polyphenyle zeigen das größte Schmelzintervall (20 °C; von 290–310 °C).

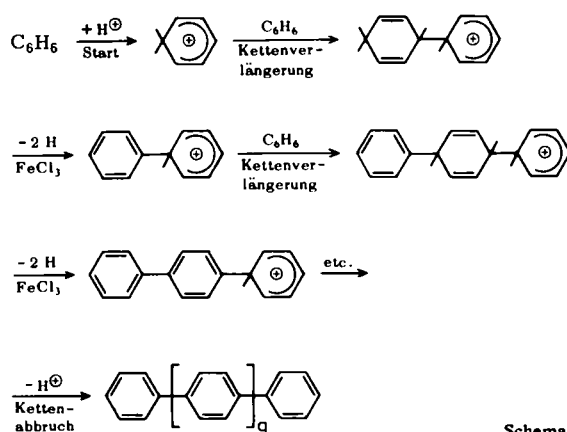
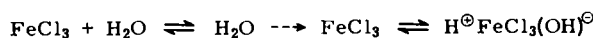
Marvel et al.^[65,66] gelang es, durch Polymerisation von 1,3-Cyclohexadien mit Ziegler-Katalysatoren oder mit kationischem Start Polycyclohexen darzustellen, das mit Chloranil oder durch Halogenierung und anschließende Pyrolyse in ein *p*-Polyphenyl (Mol.-Gew. 7000–8000) mit einigen unvollständig aromatisierten Bausteinen überführt wurde.



Je nach den Versuchsbedingungen sind die Polymerprodukte dunkelbraun bis schwarz, unschmelzbar und bis annähernd 530 °C stabil.

Kovacic und Koch^[67] erhielten ein *p*-Polyphenyl mit ähnlichen Eigenschaften in einem Reaktionsschritt durch oxidative kationische Polymerisation von Benzol. Die Autoren nehmen den in Schema 1 wiedergegebenen Reaktionsverlauf an.

Als eine bequeme Methode zur Darstellung von *p*-Polyphenyl erweist sich das in jüngster Zeit^[4] angewendete Verfahren der oxidativen Kupplung von Benzol und Chlor. Natta-Ziegler-Katalysatoren re-



Schema 1.

[62] W. Kern u. R. Gehm, Angew. Chem. 62, 337 (1950).

[63] W. Kern, R. Gehm u. M. Seibel, Makromolekulare Chem. 15, 170 (1955).

[64] R. Gehm, Acta chem. scand. 5, 270 (1951).

[65] C. S. Marvel u. G. E. Hartzell, J. Amer. chem. Soc. 81, 448 (1959).

[66] D. A. Frey, M. Hasegawa u. C. S. Marvel, J. Polymer Sci., Part A 1, 2057 (1963).

[67] P. Kovacic u. F. W. Koch, J. org. Chemistry 28, 1864 (1963).

agieren dabei mit Benzol zu einer komplexen Verbindung. Die folgende Behandlung mit Chlorgas liefert ein gelbbraunes *p*-Polyphenyl mit einem Erweichungspunkt oberhalb 500 °C. Die Untersuchungen über die Stabilisierung der Komplexe mit geeigneten Kokatalysatoren sowie über die Verarbeitung der Polymerprodukte sind noch im Gang.

Die in dieser Übersicht berücksichtigten eigenen Arbeiten wurden durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Farbwerke Hoechst AG, die Farbenfabriken Bayer AG und die Badische Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

Eingegangen am 5. März 1968 [A 666]

Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie^[**]

Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Polychloraminderivaten

VON H. HOLTSCHMIDT, E. DEGENER, H.-G. SCHMELZER, H. TARNOW UND W. ZECHER^[*]

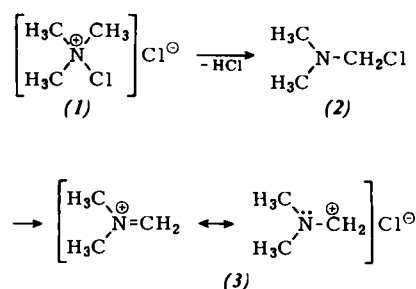
Die Hochtemperatur-Chlorierung von Aminen und Aminderivaten eignet sich als präparative Methode zur Herstellung hochchlorierter Aminderivate. Entscheidend für das Gelingen der Hochtemperatur-Chlorierung ist eine Temperaturführung, die der Konstitution der Amine angepaßt ist. In vielen Fällen stabilisieren sich die Chlorierungsprodukte durch Spaltungsreaktionen unter Bildung der Imidsäurechlorid- oder Isocyaniddichlorid-Gruppierung. Unter speziellen Bedingungen bilden sich cyclische Verbindungen. Nach dem beschriebenen Chlorierungsverfahren lassen sich z.B. Polychloraryl- und -alkyl-isocyaniddichloride, Polychloraryl- und -alkyl-imidsäurechloride sowie Polychlorheterocyclen gewinnen.

1. Einleitung

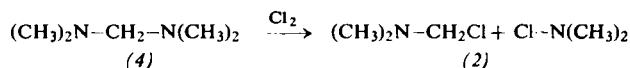
1.1. Chlorierung von Aminen bei niedriger Temperatur

Gemeinsames Merkmal der früher beschriebenen Chlorierungen von Aminen und Aminderivaten ist eine niedrige Reaktionstemperatur. Dabei wurden meistens sehr unbeständige Produkte erhalten, die beim Erwärmen mitunter sehr heftig zerfielen. Aus primären und sekundären Aminen entstehen die unbeständigen und explosiven *N*-Chlorverbindungen^[1]. Tertiäre aliphatische Amine ergeben thermisch instabile salzartige Addukte. Das Produkt (1) aus Trimethylamin und Chlor z.B. zersetzt sich bereits beim Erwärmen auf über 35 °C sehr stürmisch und oft sogar explosionsartig^[2]. Aus den salzartigen Addukten vom Typ (1) entstehen – formal unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Wanderung eines Chlorkations – α -halogenierte Amine (2), welche als freie Basen nicht beständig sind, sondern mit sich selbst unter Quaternierung reagieren. Die α -halogenierten Amine lassen

sich als resonanzstabilisierte Immonium-Carbonium-Salze (3) auffassen. Sie gehören zu den reaktionsfähigsten Elektrophilen und vermögen z.B. Aromaten glatt zu alkylieren^[3].



Einen eleganten Weg zur Herstellung aliphatischer α -Halogenamine (2) in Lösung fand Böhme^[4] in der Chlorierung von Methylen-diaminen (4).



Amundsen und Pitts^[5] erhielten bei der Chlorierung von Dimethylpropylammoniumchlorid bei –75 °C unter UV-Bestrahlung ein Gemisch der in β - oder γ -Stellung chlorierten Monochloralkylamine. Eine weitergehende Chlorierung wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

[*] Dr. H. Holtschmidt, Dr. E. Degener, Dr. H.-G. Schmelzer, Dr. H. Tarnow und Dr. W. Zecher
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

[**] Frühere Beiträge dieser Reihe sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Sie liegen auch in englischer Ausgabe vor.

[1] R. Stroh in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 796.

[2] H. Böhme u. W. Krause, *Chem. Ber.* 84, 170 (1951).

[3] H. Böhme, E. Mundlos, W. Lehnert u. O.-E. Herboth, *Chem. Ber.* 90, 2008 (1957).

[4] H. Böhme, E. Mundlos u. O.-E. Herboth, *Chem. Ber.* 90, 2003 (1957).

[5] L. H. Amundsen u. L. S. Pitts, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 1494 (1951).