

des Brechungsindex und der Dichte wurden in unveränderter Form von E. WEISS⁹⁾ übernommen. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach dem Verfahren von HEDESTRAND.

Bei den Meßergebnissen verwendeten wir die folgenden Abkürzungen: x_2 = Molenbruch; $\Delta \rho_{12}$, $\Delta \epsilon_{12}$ und $\Delta_D n^2_{12}$ = Änderung der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und des Quadrates des Brechungsindex; a , b und c = Steigungen der Dielektrizitätskonstanten-, Dichte- und der n^2 -Konzentrationskurven; $P_{2\infty}$ = gesamte Molpolarisation der gelösten Substanz; ${}_D P_E$ = Elektronenpolarisation für die Na_D -Linie; μ = Dipolmoment in Debye. Der Index 2 bezieht sich auf die gelöste Substanz, der Index 12 auf die Lösung. Die angesetzte Atompolarisation ist in Prozenten der Elektronenpolarisation als Index von μ geschrieben. Die Fehlertgrenzen der Meßergebnisse wurden nach dem graphischen Verfahren bestimmt. Die zur Berechnung erforderlichen Molekulargewichte wurden den Konzentrationskurven der Molekulargewichte¹⁾ entnommen. Nur unter Berücksichtigung dieser Molekulargewichtswerte erhält man lineare Kurven.

⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 [1956].

GEORG WITTIG und KONRAD NIETHAMMER

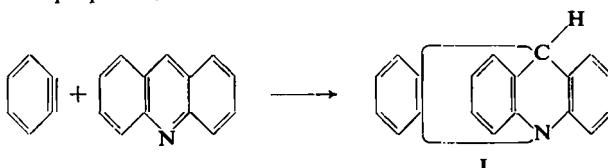
Dehydrobenzol und Acridin

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Versuche, Dehydrobenzol in einer Diels-Alder-Reaktion an Acridin zum Aza-triptycen (I) anzulagern, ergaben nicht das erwartete Resultat. Man isolierte 4-Phenyl-acridin (IV) und Reduktionsprodukte des Acridins sowie des *N*-Phenyl-acridons, deren Bildungsweise gedeutet wird. Abschließend erörterte Varianten mit *o*-Silber-fluorbenzol und Acridiniumderivaten führten ebenfalls nicht zum Ziel.

Die Beobachtung, daß Dehydrobenzol als dienophile Komponente mit Anthracen in glatter Reaktion *Triptycen* (I, CH statt N) bildet¹⁾, lud dazu ein, die Diels-Alder-Addition auf *Acridin* als Dien zu übertragen — mit dem Ziele, das noch unbekannte *Aza-triptycen* I zu präparieren:

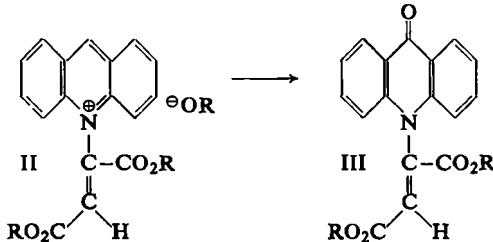


Die Aussicht auf ein Gelingen des Vorhabens war nicht günstig, da *Acetylen-dicarbonsäureester*, der sich mit Anthracen in der erwarteten Weise vereinigt²⁾, mit

¹⁾ G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. 68, 40 [1956]; G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 91, 882 [1958].

²⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 486, 191 [1931].

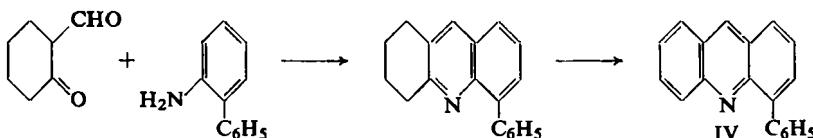
Acridin in Alkohol die Pseudobase II liefert, die an der Luft in das Acridon III übergeht³⁾.



Die Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran, bei der ein intermediäres Auftreten von Dehydrobenzol zu vermuten ist, lieferte bei gleichzeitiger Anwesenheit von Acridin ein Harz, aus dem sich acht Verbindungen isolieren ließen, aber nicht das gewünschte Aza-triptycen.

Bei der Aufarbeitung des Harzes wurde zunächst in Ausbeuten bis zu 27% eine in den gebräuchlichen organischen Solventien und in Säuren unlösliche farblose Substanz abgetrennt, die sich als identisch mit dem bei 249° schmelzenden 9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9') (VIII) erwies. Da Acridin mit Magnesium und Magnesiumbromid⁴⁾ in Tetrahydrofuran dasselbe Reduktionsprodukt VIII bildet, dürfte es aus der Grignard-Reaktion — abseits von entstehendem Dehydrobenzol — hervorgegangen sein.

Vom verbleibenden ätherlöslichen Anteil der Reaktionsprodukte wurden die vorhandenen Basen mit Säure ausgezogen und chromatographiert. Hierbei isolierte man eine bei 122–122.5° schmelzende hellgelbe Verbindung (2% d. Th.), die sich als identisch mit 4-Phenyl-acridin (IV) erwies. Das Vergleichspräparat wurde entsprechend:



durch Umsetzung von *o*-Formyl-cyclohexanon mit *o*-Amino-biphenyl und durch nachfolgende Dehydrierung des Kondensationsproduktes mit Palladium auf Tierkohle⁵⁾ gewonnen⁶⁾.

Die von den Basen befreite ätherische Lösung schied nach längerem Stehenlassen an der Luft *N*-Phenyl-acridon (4%) ab, das auch beim Chromatographieren der neu-

3) R. M. ACHESON und M. L. BURSTALL, J. chem. Soc. [London] 1954, 3240; R. M. ACHESON und C. W. JEFFORD, ebenda 1956, 2676; E. DE BARRY BARNETT und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1934, 1224. Der unseres Wissens einzige Fall einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Dien, das N als Kettenglied enthält, ist die Anlagerung von Styrol an Dehydro-indigo zum *N,N*-Styrol-indigo; R. PUMMERER und H. FIESSELMANN, Liebigs Ann. Chem. 544, 210 [1940].

4) Vgl. M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 52, 2455 [1930].

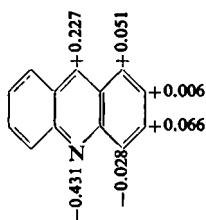
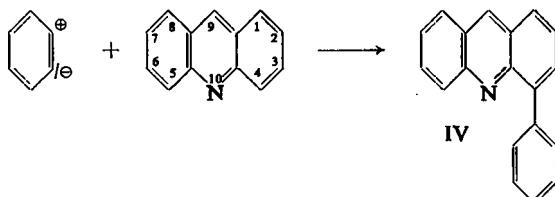
5) V. A. PETROW, J. chem. Soc. [London] 1942, 695.

6) Außerdem wurde in Ausbeuten unter 1% eine bei 265.5–266° schmelzende, gelbe Verbindung C₃₂H₂₀N₂ isoliert, die in Säure wie das 4-Phenyl-acridin und unverändert zurückgewonnenes Acridin löslich ist. Es handelt sich offenbar um ein Phenyl-biacridyl, dessen Phenyl-Position in einem der ankondensierten Benzolkerne nicht ermittelt wurde.

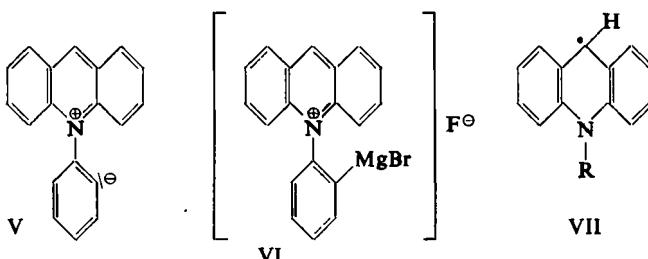
tralen Anteile auftauchte. Im Zuge dieser Trennungsoperation erhielt man fernerhin in Ausbeuten bis zu 10% d. Th. bei 230–232° (Zers.) schmelzendes *10.10'-Diphenyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-biacridyl-(9.9')* (X), dessen Struktur durch oxydative Abbau bewiesen wurde. Mit Chromsäure in Eisessig wurde es augenblicklich zu *N-Phenyl-acridinium-chromat* oxydiert, das bei alkalischer Aufbereitung an der Luft allmählich in *N-Phenyl-acridon* überging. Weiterhin ließ sich X mit Jod über eine Titration in benzolischer Lösung quantitativ in das rostrote *N-Phenyl-acridinium-perjodid* überführen, das auch aus *N-Phenyl-acridan* mit Jod gebildet wird⁷⁾.

Außerdem konnte eine bei 158–162° schmelzende Verbindung bis zu 13% isoliert werden, bei der es sich ihrer Zusammensetzung $C_{32}H_{24}N_2$ zufolge um das *10-Phenyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-biacridyl-(9.9')* (IX) handeln muß. Hiermit in Übereinstimmung liefert IX bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *N-Phenyl-acridon* und Acridin.

Mit der Aufklärung der isolierten Verbindungen lassen sich die Vorgänge rekonstruieren, die zu ihrer Entstehung führen. Das bei der Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium entstehende Dehydrobenzol, das – sofern es frei auftritt – in seiner dipolaren Grenzform wirkt, greift in elektrophiler Substitution Acridin an, wobei *4-Phenyl-acridin* (IV) gebildet wird:



Da nach der von D. A. BROWN und M. J. S. DEWAR⁸⁾ berechneten Ladungsverteilung im Acridin (nebenstehende Formel) außer dem 4-Kohlenstoffatom, also der Orthoposition des im Acridin eingebauten Anilin-Systems, nur der Stickstoff negativ aufgeladen ist, vereinigt sich in einer nebenher gehenden Primärreaktion Dehydrobenzol auch mit dem freien Dublett am Heteroatom, wobei das Zwitterion V entsteht⁹⁾:

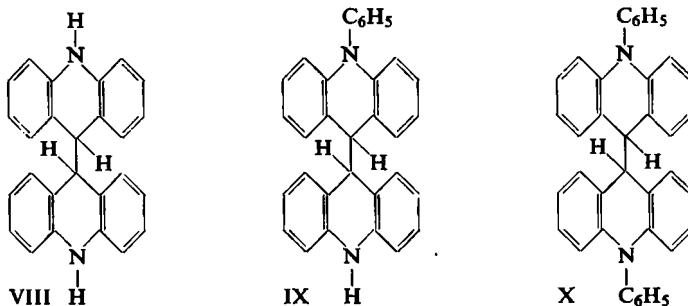


7) F. ULLMANN und R. MAAG, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2518 [1907].

8) J. chem. Soc. [London] **1953**, 2410.

9) Nach W. A. WATERS und D. H. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2082, 2085, greifen Radikale, wie das Benzyl-Radikal, Acridin ausschließlich in der 9-Position an.

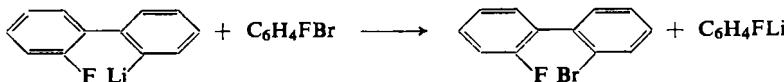
V, bzw. dessen magnesium-organisches Derivat VI¹⁰⁾ werden nun im Zuge der Grignard-Reaktion zum isolierten *N,N'-Diphenyl-tetrahydro-biacridyl* X reduziert. Dieser Prozeß ist analog der oben erwähnten Umwandlung von Acridin in *Tetrahydro-biacridyl* VIII, die — wie bereits früher nachgewiesen¹¹⁾ — über relativ langlebige Radikale vom Typ VII (hier R = MgBr) verläuft. Da in der Grignard-Lösung zwei verschiedene Radikale VII mit R = MgBr und R = C₆H₄·MgBr vorhanden waren, mußten nebeneinander drei Kombinationsprodukte gebildet werden, die bei der nachfolgenden Hydrolyse in die erhaltenen Verbindungen VIII, IX und X übergingen:



Da weiterhin IX — im Gegensatz zum resistenten X — durch Kaliumpermanganat zu Acridin und *N-Phenyl-acridon* abgebaut wird, ist die oben beschriebene langsame Bildung der letzteren Verbindung der Oxydation von IX durch Luftsauerstoff zuzuordnen.

Erwähnt sei schließlich, daß bei der Aufarbeitung des Grignard-Ansatzes im Chromatogramm als weitere Produkte *Triphenylen* (2%) und Spuren von *2-Fluor-biphenyl* gefunden wurden, die Folgeprodukte der Einwirkung von Magnesium auf *o*-Fluor-brombenzol sind.

Die Ausbeute an *2-Fluor-biphenyl* steigerte sich auf 28% d. Th., wenn man aus *o*-Fluor-brombenzol und Butyl-lithium bei -70° präpariertes *o*-Lithium-fluorbenzol¹²⁾ auf Acridin einwirken ließ, das dabei praktisch unangegriffen blieb. Hielt man in einem zweiten Ansatz die Temperatur mehrere Stunden lang auf -70°, dann isolierte man stattdessen in 37-proz. Ausbeute *2-Fluor-2'-brom-biphenyl*¹³⁾, das offenbar aus zunächst entstehendem *2-Fluor-2'-lithium-biphenyl* und Fluor-brombenzol entsprechend:



hervorgegangen war.

Da unter den bislang gewählten Bedingungen Reduktionen des Acridins und seiner Folgeprodukte den Reaktionsgang — wie erörtert — störten, versuchte man weiterhin, *o-Silber-fluorbenzol* (XI) mit Acridin zur Umsetzung zu bringen. Das bei -70°

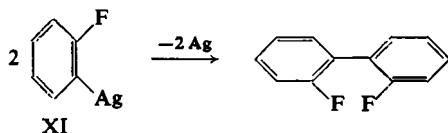
¹⁰⁾ Vgl. G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 92, 1999 [1959].

¹¹⁾ K. LEHMSTEDT, W. BRUNS und H. KLEE, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2399 [1936].

¹²⁾ H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. 77, 3919 [1955]; 78, 2218 [1956].

¹³⁾ Sein IR-Spektrum zeigte nur *o*-disubstituiertes Benzol an.

hergestellte *o*-Lithium-fluorbenzol lieferte zwar mit Silberbromid XI, das aber bei Raumtemperatur nicht zu Dehydrobenzol und Silberfluorid zerfiel, sondern in einer ULLMANN-Reaktion 2,2'-*Difluor-biphenyl* (77 % d. Th.) bildete:



Das aus *o*-Lithium-fluorbenzol und Quecksilber(II)-chlorid erhaltene *Bis-[o-fluor-phenyl]-quecksilber* erwies sich als erheblich stabiler als XI und ging erst beim Erhitzen mit Silberpulver in 2,2'-*Difluor-biphenyl* (94 % d. Th.) über. In Abwesenheit von Silberpulver zersetzte es sich bei tagelangem Erhitzen auf 250° zu farblosen amorphen Produkten, ohne daß Triphenylen, das „Leitfossil“ des Dehydrobenzols, aufzufinden war.

Eine letzte Möglichkeit, zu Aza-triptycen zu gelangen, bot sich mit der Blockierung des die Diels-Alder-Reaktion störenden Doublets am Acridin-Stickstoff. Während Komplexbildner, wie Lithiumbromid oder Triphenylbor, zu wenig wirksam waren, um die Umsetzung von Dehydrobenzol mit Acridin in andere Richtung zu lenken, führten die Reaktionen vom Aminoxyd bzw. Jodmethyлат des Acridins mit Dehydrobenzol zu undefinierbaren Gemischen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von *o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid mit Acridin

Zu 8.8 g (45 mMol) Acridin und 0.9 g (36 mGrammatom) Magnesium in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man 5.25 g (30 mMol) *o*-Fluor-brombenzol in 5 ccm Tetrahydrofuran zutropfen, wobei sich die Reaktionslösung unter schwachem Sieden dunkelbraun färbte. Nachdem die Mischung noch 45 Min. erhitzt war, zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der verbleibende Sirup wurde mit 2 n HCl zersetzt, in 250 ccm Äther und 700 ccm Salzsäure aufgenommen und abgesaugt. Nach Auskochen des ungelösten Anteils mit Salzsäure fügte man die abfiltrierte Lösung zum salzauren Extrakt und kochte den Rückstand je zweimal mit 15 ccm Chloroform und Methanol aus. Ungelöst blieben bis zu 27% 9.10.9'.10'-Tetrahydro-biacridyl-(9.9'), das nach Umkristallisation aus Dimethylformamid bei 249° (Zers.) schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁴⁾).

Die äther. Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und vom Solvens befreit. Der verbleibende Sirup (5 g) wurde in Cyclohexan über Aluminiumoxyd chromatographiert und eluiert. In den ersten Fraktionen befanden sich einige Kristallchen *o*-Fluor-biphenyl vom Schmp. 72–73°, die, mit einer authent. Probe gemischt, ohne Depression schmolzen. Die weitere Fraktion bestand aus 10.10'-Diphenyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-biacridyl-(9.9') (bis zu 10%), das nach Umkristallisation aus Essigester bei 230–232° unter Bräunung schmolz.

$C_{38}H_{28}N_2$ (512.6) Ber. C 89.03 H 5.51 N 5.47 Gef. C 89.09 H 5.79 N 5.54
Mol.-Gew. 508 (nach RAST in Campher)

Anschließende Eluierung mit Tetrachlorkohlenstoff lieferte 1% *Triphenylen* vom Schmp. 193–195° (Mischprobe). In den letzten Fraktionen mit Benzol fanden sich gelbe Kristalle

¹⁴⁾ K. LEHMSTEDT und H. HUNDERTMARK, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1237 [1930].

des *N-Phenyl-acridons*, die nach Umlösen aus Chloroform und Äther bei 263—267° schmolzen (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁵⁾).

Der *salzaure Extrakt* wurde mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und der Niederschlag (2.8 g) abgesaugt. Chromatographieren über Aluminiumoxyd und Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff lieferte 2 g *Acridin* zurück. Anschließend isolierte man 2% *4-Phenyl-acridin*, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 122—122.5° schmolz.

$C_{19}H_{13}N$ (255.3) Ber. C 89.38 H 5.13 N 5.49 Gef. C 89.24 H 5.36 N 5.55
Mol.-Gew. 243 (nach RAST in Campher)

Schließlich eluierte man *Phenyl-biacridyl* (0.5%), das nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gelbe Rhomben vom Schmp. 265—266° bildete.

$C_{32}H_{20}N_2$ (432.5) Ber. C 88.86 H 4.66 N 6.48 Gef. C 88.24 H 4.65 N 6.51

Jodoxydation des N,N'-Diphenyl-tetrahydro-biacridyls: Bei der Titration von 0.1 mMol *X* in Benzol mit einer benzolischen Jodlösung (Tüpfeln gegen Stärkepapier) wurden 0.3 mMol *Jod* verbraucht. Die ausfallenden rostroten Kristalle des entstandenen *N-Phenyl-acridinium-perjodids* (Ausb. 100% d. Th.) wurden mit schwefliger Säure in *N-Phenyl-acridinium-jodid* übergeführt, das mit einem Vergleichspräparat¹⁷⁾ ohne Depression bei 233° (Zers.) schmolz.

Synthese des 4-Phenyl-acridins: *o-Formyl-cyclohexanon*¹⁶⁾ wurde in Anlehnung an die Vorschrift von V. A. PETROW⁵⁾ mit *o-Amino-biphenyl* in wenig Äthanol vereinigt, wobei das Anil in gelblichen Rhomben auskristallisierte. 22 mMol des bei 93—98° schmelzenden Anils wurden ohne weitere Reinigung mit 22 mMol *o-Amino-biphenyl-hydrochlorid* und 25 mMol entwässertem Zinkchlorid in absol. Äthanol 14 Stdn. gekocht. Nach Verjagen des Solvens machte man den Rückstand alkalisch und nahm ihn in Äther auf. Das erhaltene Öl wurde über 200 g Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei Cyclohexan 29% *4-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-acridin* eluierte. Es schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 85—86°.

$C_{19}H_{17}N$ (259.3) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40 Gef. C 87.73 H 6.62 N 5.47

100 mg des *Phenyl-tetrahydro-acridins* wurden zur Dehydrierung mit Palladium/Tierkohle¹⁷⁾ 20 Min. auf 250° erhitzt. Das Reaktionsgut wurde mit 5 ccm Cyclohexan ausgekocht und über Aluminiumoxyd chromatographiert. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 61% *4-Phenyl-acridin*, das in der Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat vom Schmp. 122—122.5° ohne Depression schmolz.

Grignard-Ansatz in Gegenwart von Lithiumchlorid: 35 mMol *Acridin*, 36 mGrammatom Magnesium und 60 mMol getrocknetes *Lithiumchlorid* in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran versetzte man unter Röhren tropfenweise mit 30 mMol *o-Fluor-brombenzol* in 5 ccm Tetrahydrofuran, erhitzte die Mischung nach Abklingen der Reaktion noch 30 Min. und arbeitete in der oben beschriebenen Weise auf. Hierbei wurden die aufgeführten Produkte in den angenähert gleichen Ausbeuten isoliert. Nur aus der ätherischen Lösung erhielt man eine neue Verbindung, als man den nach Abziehen des Solvens verbleibenden Rückstand unter Cyclohexan über Nacht stehen ließ. Man kristallisierte den ungelösten Anteil aus 70 ccm Cyclohexan um und gewann so in Ausbeuten von 10—13% (bez. auf eingesetztes Acridin) *10-Phenyl-9.10'.10'-tetrahydro-biacridyl-(9.9')*. Nach dem Umlösen aus Essigester und Methanol schmolzen die farblosen Kristalle bei 162° (Zers.).

$C_{32}H_{24}N_2$ (436.5) Ber. C 88.04 H 5.54 N 6.42 Gef. C 87.76 H 5.72 N 6.62

15) I. GOLDBERG und M. NIMEROVSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2450 [1907].

16) W. BORSCHE, Liebigs Ann. Chem. 377, 84 [1910].

17) Analog dem Platin-Dehydrierungskatalysator von K. PACKENDORF und L. LEDER-PACKENDORF, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1388 [1934], hergestellt.

37 mg *N-Phenyl-tetrahydro-biacridyl* in 5 ccm Aceton wurden mit einer Lösung von 350 mg *Kaliumpermanganat* in 100 ccm Aceton tropfenweise versetzt, bis die rote Farbe länger als 1 Stde. bestehen blieb. Die Lösung wurde warm filtriert und das Mangandioxyhydrat mit Aceton ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Solvens zog man den Rückstand mit Äther aus, wobei 23 mg (96% d. Th.) *N-Phenyl-acridon* vom Schmp. 268–270° (Mischprobe) verblieben. Aus dem äther. Extrakt wurde *Acridin* chromatographisch isoliert.

Abwandlungen des o-Lithium-fluorbenzols

In Anwesenheit von Acridin: Aus 43 mMol *o-Fluor-brombenzol* und 40 mMol *Butyl-lithium* in 30 ccm Äther wurde bei –73° eine Lösung von *o-Lithium-fluorbenzol* bereitet¹²⁾. Hierauf ließ man 42 mMol *Acridin* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran und 80 ccm Äther hinzutropfen, wobei die Temperatur –70° nicht überstieg. Unter dauerndem Rühren – *Acridin* war zum Teil auskristallisiert – wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Die jetzt klare Lösung zersetzte man mit 20 ccm Wasser. Nach Abziehen der Solvenzien nahm man den Rückstand in 150 ccm Äther und 150 ccm Wasser auf. Die auf 30 ccm eingeengte Ätherlösung schied nach 2 Tagen bei 0° 48% des eingesetzten *Acridins* aus. Das Filtrat wurde vom Äther befreit und der Rückstand mit 25 ccm Cyclohexan digeriert, wobei weitere 31% *Acridin* verblieben. Die Mutterlauge lieferte beim Chromatographieren über Aluminiumoxyd nach BROCKMANN 37% *2-Fluor-2'-brom-biphenyl* (bez. auf das eingesetzte *Butyl-lithium*), das nach Umkristallisation aus gekühltem Methanol bei 39.5–40° schmolz.



Die mit Tetrachlorkohlenstoff eluierten Fraktionen enthielten 14% *Triphenylen*, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 192–193° schmolz (Mischprobe). Benzol und Chloroform eluierten 15% *Acridin*, dessen Gesamtausbeute sich damit auf 94% erhöhte.

o-Silber-fluorbenzol: Zu einer wie oben hergestellten Lösung von 30 mMol *o-Lithium-fluorbenzol* in 25 ccm Äther fügte man unter starkem Rühren bei –70° frisch gefälltes, bei 120° getrocknetes und gepulvertes *Silberbromid*. Als der Gilman-Test negativ ausfiel, taute man die Mischung auf 0° auf, fügte Wasser hinzu und saugte ab. Nach dem Waschen mit Wasser, Methanol und Äther blieben 8.1 g eines grauen Pulvers, das sich langsam dunkler färbte. Bei leichtem Erwärmen sublimierten 67% *2,2'-Difluor-biphenyl* in farblosen Kristallen heraus, die bei 112–114° schmolzen (Mischprobe). Aus dem Rückstand ließen sich mit Äther weitere 10% der Verbindung extrahieren. Das verbleibende Gemenge an Silber und Silberbromid wurde mit Natriumthiosulfat ausgekocht und der Rückstand zu einem Silber-Regulus verglüht. Man erhielt 3.0 g Silber, entspr. einer Ausbeute von 93% d. Th. an *o-Silber-fluorbenzol*.

Bis-[o-fluor-phenyl]-quecksilber: Zu einer Lösung von 50 mMol *o-Lithium-fluorbenzol* in 150 ccm Äther gab man 23 mMol *Quecksilber(II)-chlorid* und rührte die Mischung bei –70° 90 Min. lang. Nach Zusatz von 1 ccm Methanol taute man die Mischung auf 0° auf, schüttelte sie mit Wasser durch und destillierte den Äther ab. Der Rückstand hinterließ nach Digerieren mit 60 ccm Petroläther 87% *Bis-[o-fluor-phenyl]-quecksilber*, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 109–110° schmolz.



Beim Erhitzen einer Probe von *Bis-[o-fluor-phenyl]-quecksilber* mit Silberpulver über freier Flamme destillierten 94% *2,2'-Difluor-biphenyl* über, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 113–114° schmolz (Mischprobe).