

## Über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene 5. Mitteilung\*

Von W. KERN, M. SEIBEL und H. O. WIRTH\*\*

WERNER KUHN zum 60. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Unsubstituierte p-Oligophenylene sind sehr schwer löslich. Die Löslichkeit dieser Substanzen kann durch Substitution mit Methylgruppen verbessert werden.

Für die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene wurden verschiedene Verfahren herangezogen.

Durch ULLMANN-Kondensation entsprechender Jodaryle konnten zwei substitutionsisomere Tetramethyl-p-quaterphenyle, ein Tetramethoxy-p-quaterphenyl und ein Tetramethyl-p-sexiphenyl synthetisiert werden.

Über die Carbonyladdition aromatischer metallorganischer Verbindungen an cyclische Diketone wurden über hydroaromatische Zwischenstufen ein Dimethyl-p-terphenyl, ein Tetramethyl-p-quinquiphenyl, zwei substitutionsisomere Dimethyl-p-quaterphenyle und ein Tetramethyl-p-sexiphenyl erhalten.

Mit der N-Nitroso-acetylarylamino-Reaktion gelang die Synthese eines weiteren Dimethyl-p-quaterphenyls.

An dem Dimethyl-p-terphenyl wurden elektrophile Substitutionsreaktionen studiert. Dabei ergab sich, daß die Substituenten bevorzugt die p-Stellung aufsuchen.

Die Benennung dieser Verbindungen wird nach einem neuen Bezifferungs-Schema vorgenommen.

Methylsubstituierte p-Oligophenylene besitzen gegenüber den unsubstituierten Grundkörpern ausgeprägte Löslichkeitseigenschaften. Der Löslichkeitsunterschied kann mehrere Zehnerpotenzen ausmachen.

### SUMMARY:

Unsubstituted p-oligophenylenes are very sparingly soluble. The solubility of these substances can be increased by substituting methyl groups.

Different methods were investigated for the synthesis of methyl-substituted p-oligophenylenes.

Thus, through ULLMANN condensation of the corresponding iodo-aryls two isomeric substituted tetramethyl-p-quaterphenyls, one tetramethoxy-p-quaterphenyl and one tetramethyl-p-sexiphenyl were synthesized.

By taking the advantage of carbonyl-addition of aromatic metallic compounds on cyclic diketones – with hydroaromatics as the intermediate step in the reaction – one dimethyl-p-terphenyl, one tetramethyl-p-quinquiphenyl, two isomeric substituted tetramethyl-p-quaterphenyls, and one tetramethyl-p-sexiphenyl were obtained.

\* 4. Mitt.: W. KERN, R. GEHM und M. SEIBEL, Makromolekulare Chem. 15 (1955) 170.

\*\* Auszug aus der Dissertation, Mainz 1956 (D 77).

Further, with the N-nitroso-acetylarlyamin-reaction the synthesis of another dimethyl-p-quaterphenyl was achieved.

Electrophilic substitution-reactions were studied on the dimethyl-p-terphenyl. It was observed that the substituents chiefly go to the p-position.

For the nomenclature of these compounds a new scheme of enumeration is proposed and used.

The methyl-substituted p-oligophenylenes show distinctly different solubility characteristics when compared with unsubstituted base substances. The solubility may thus increase to a high power of ten.

## I. Einleitung

Ein geradezu phänomenologisches Merkmal der bis heute synthetisierten makromolekularen Verbindungen ist ihre undefinierte Molekülgestalt. Valenzwinkelungen einerseits und Drehbarkeit um Valenzrichtungen andererseits bedingen eine so starke innere Beweglichkeit der Makromoleküle, daß ihre Gestalt nur statistisch erfaßt werden kann. Ein lineares Kettenmolekül ist in der Lage, je nach den Umweltsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) zwischen den beiden „idealen“ Extremen, kompaktes Knäuel und gestreckter Faden, jede beliebige, leider aber nie exakt bestimmbare Gestalt anzunehmen. Somit ist verständlich, daß die Molekülgestalt ein Unsicherheitsfaktor darstellt, der die physikalischen Untersuchungen an makromolekularen Substanzen außerordentlich erschwert.

Diese Tatsache veranlaßte uns schon vor einiger Zeit, die Synthese von Makromolekülen definierter Gestalt zu versuchen. Eine Verbindungs-klasse mit strukturell festliegender Molekülform – die Auswahl ist nicht sehr groß – sind die p-Polyphenylene, die infolge der ungewinkelten Verknüpfung der p-Phenylenebausteine starre Stäbchenstruktur besitzen. Leider sind aber die Löslichkeitseigenschaften dieser p-Polyphenylene außergewöhnlich schlecht; denn bereits beim p-Quaterphenyl versagen die üblichen Lösungsmittel.

Man wußte nun aber, daß z. B. die Löslichkeit langkettiger n-Paraffine durch Seitenketten bedeutend verbessert wird<sup>1)</sup>. In der Erwartung, daß dieser löslichkeitsverbessernde Substituenteneffekt auch bei p-Polyphenylenen wirksam sei, wurde die Synthese methylsubstituierter p-Polyphenylene in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und W. KERN, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 377.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche wurden bereits in 4 Mitteilungen<sup>2,3,4,5)</sup> dargelegt.

Weil die hier abzuhandelnden Untersuchungen unmittelbar daran anknüpfen, überwiegend aber Probleme der niedermolekularen Chemie berühren, sollen diese Arbeiten kurz noch einmal kritisch beleuchtet werden.

Ausgehend von 4,4'-Dijod-3,3'-dimethylbiphenyl als bifunktionaler Verbindung versuchten wir unter verschiedenen Kondensationsbedingungen, mit Kupfer nach ULLMANN<sup>4)</sup>, mit Natrium nach WURTZ-FITTEC<sup>4)</sup> und mit Magnesium in Kombination mit wasserfreien Schwermetallchloriden nach KHARASCH<sup>5)</sup>, p-verknüpfte methylsubstituierte p-Polyphenylene darzustellen. In jedem Falle konnten makromolekulare, lösliche Produkte erhalten werden. Die nähere Untersuchung<sup>3)</sup> dieser Polykondensate zeigte dann aber, daß die Reaktionen nicht eindeutig verlaufen waren, und daß andere Verknüpfungen, ja sogar Verzweigungen zustande gekommen sein mußten. Die Natur dieser Nebenreaktionen wurde nicht aufgeklärt, weil für ihre Ausschaltung keinerlei Aussicht bestand.

Es stand aber fest, daß die angeführten Reaktionen für die Synthese einheitlich strukturierter, methylsubstituierter p-Polyphenylene ungeeignet sind. Dagegen erschien es durchaus möglich zu sein, daß mit Hilfe dieser und anderer Reaktionen die Synthese von *p-Oligophenylenen* gelingt. Denn auch dann, wenn Nebenreaktionen eintreten, ist bei niedermolekularen Verbindungen – also auch bei Oligomeren – die Reindarstellung der erwünschten Reaktionsprodukte möglich, während bei makromolekularen Stoffen, wo sich die Nebenreaktionen intermolekular abspielen, eine Abtrennung der unerwünschten Strukturen prinzipiell unmöglich ist. Bei der Synthese von Oligomeren konnten gleichzeitig andere Synthesewege hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als Polyreaktion untersucht und vor allen Dingen der Einfluß der Substitution auf die Löslichkeit dieser Verbindungsklasse studiert werden. Wir verlagerten daher das Arbeitsziel auf die Darstellung substituierter p-Oligophenylene. Über die bei diesen Untersuchungen gemachten Erfahrungen soll nun berichtet werden.

<sup>2)</sup> W. KERN und R. GEHM, *Angew. Chem.* **62** (1950) 337, 1. Mitteilung.

<sup>3)</sup> R. GEHM, *Acta chem. scand.* **5** (1951) 270, 2. Mitteilung.

<sup>4)</sup> S. CLAESSON, R. GEHM und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **7** (1951) 46, 3. Mitteilung.

<sup>5)</sup> W. KERN, R. GEHM und M. SEIBEL, *Makromolekulare Chem.* **15** (1955) 170, 4. Mitteilung.

## II. Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene

### 1. Zur Nomenklatur

Bevor wir mit der Beschreibung und Diskussion der Syntheseverfahren beginnen, ist es notwendig, auf Nomenklaturfragen einzugehen.

Für die oligomeren Anfangsglieder der p-Polyphenylenreihe verwenden wir die Sammelbezeichnung p-Oligophenylene. Die Benennung der einzelnen Vertreter erfolgt nach der auf PUMMERER und BITTNER<sup>6)</sup> zurückgehenden Bezeichnungsweise. Dabei wird die Zahl der miteinander verknüpften Benzolringe als lateinisches Zahlwort vor den Radikalnamen „Phenyl“ gesetzt.

Substituierte p-Oligophenylene wurden bisher nach einem von v. BRAUN, IRMISCH und NELLES<sup>7)</sup> eingeführten Bezifferungsschema benannt (Abb. 1). Dieses Ziffer-Strich-Schema erwies sich aber bei den höheren Homologen als sehr unpraktisch. In Vereinbarung mit F. RICHTER<sup>\*)</sup> verwenden wir jetzt ein einfacheres Bezifferungsschema (Abb. 1).

Dabei erhält jedes Ringglied (Benzolkern) als laufende Nummer eine arabische Zahl. Die Ringbezifferung mit ebenfalls arabischen Zahlen ist in jedem Ring gleich. Die Verknüpfungsstelle mit dem vorausgehenden Ringglied erhält die Ziffer 1, die nächste Verknüpfungsstelle (bei sechsgliedrigen Ringen) die Ziffer 4. Für die Bezifferung des ersten Ringgliedes denkt man sich die Reihe in gleicher Verknüpfungsart durch ein „Nullglied“ begonnen. Ist ein Ringglied substituiert, dann wird die Ziffer der Substitutionsstelle der Ringgliednummer exponiert.

Dieses Ziffer-Exponent-Schema läßt sich auch auf Cyclohexanringe anwenden. Bei der Beschreibung teilhydrierter p-Oligophenylene wird davon Gebrauch gemacht. Für Biphenylderivate behalten wir das traditionelle Ziffer-Strich-Schema bei.

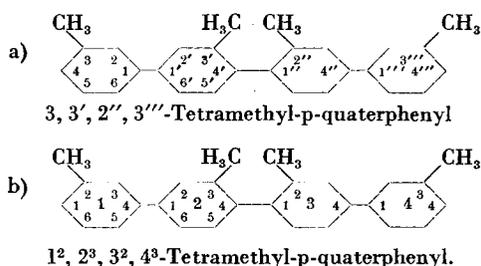


Abb. 1. Bezeichnung eines Tetramethyl-p-quaterphenyls

a) nach dem Ziffer-Strich-Schema und

b) nach dem Ziffer-Exponent-Schema.

\*) Herrn Prof. Dr. RICHTER danken wir herzlich für seine wertvollen Ratschläge.

<sup>6)</sup> R. PUMMERER und K. BITTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 84.

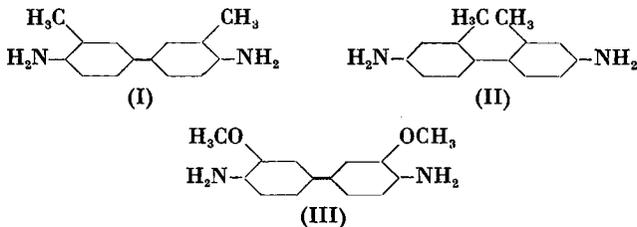
<sup>7)</sup> J. v. BRAUN, G. IRMISCH und J. NELLES, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1572, Anm. 8.

## 2. Die Ullmann-Reaktion\*)

Wie schon eingangs erwähnt, hatte sich die polykondensierende ULLMANN-Reaktion als unbrauchbar erwiesen; denn die dabei gebildeten Nebenprodukte waren untrennbar zu Bestandteilen der Makromoleküle geworden. Daß aber diese Reaktion für die Darstellung von Oligomeren anwendbar sei, blieb insofern zu hoffen, als für die Abtrennung der Nebenprodukte Aussicht bestand.

So befaßten wir uns zunächst mit der Synthese von substituierten p-Quaterphenylen. Der unsubstituierte Grundkörper war schon von ULLMANN<sup>8)</sup> selbst durch Kondensation zweier Moleküle 4-Jodbiphenyl mittels Kupferpulver erhalten worden.

Zur Darstellung der substituierten 4-Jodbiphenyle wählten wir die entsprechenden Benzidinbasen als Ausgangsstoffe: o-Tolidin (I), m-Tolidin (II) und o-Bisanisidin (III).



Von den verschiedenen Möglichkeiten, diese Diamine in die gewünschten Monojodverbindungen zu überführen, erwies sich der im nachstehenden Reaktionsschema (Abb. 2) am Beispiel des o-Tolidins skizzierte Weg als der brauchbarste.

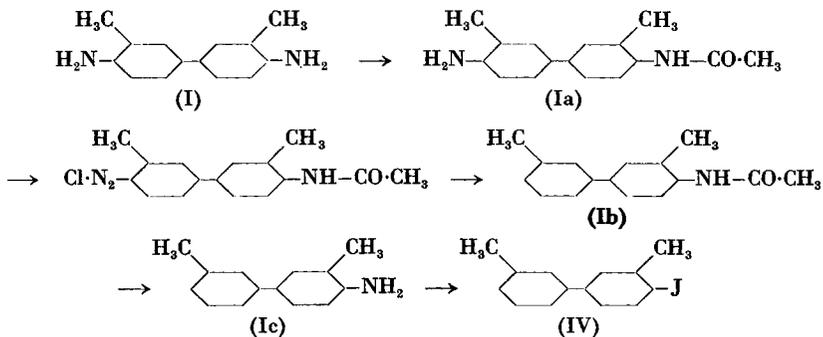


Abb. 2. Synthese von p-Jod-biphenyl-derivaten.

\*) Die ersten Untersuchungen wurden von R. GEHM, Dissertation Mainz 1951, D 77, und von K. A. HEINROTH, Dissertation Mainz 1953, D 77, ausgeführt.

<sup>8)</sup> F. ULLMANN und G. M. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 332 (1904) 38.

War dieser Syntheseweg auch umständlich, so erbrachte er doch in übersichtlicher Weise eindeutig strukturierte 4-Jod-biphenylderivate.

Inzwischen haben wir einfachere Verfahren gefunden, solche Jodverbindungen zugänglich zu machen. Hierüber wird in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

Durch Kondensation der Jodverbindungen mittels Kupferpulver bei 230 bis 260°C erhielten wir drei Derivate des p-Quaterphenyls. Abb. 3 gibt Auskunft über die Struktur dieser Quaterphenyle und über deren Ausgangsprodukte.

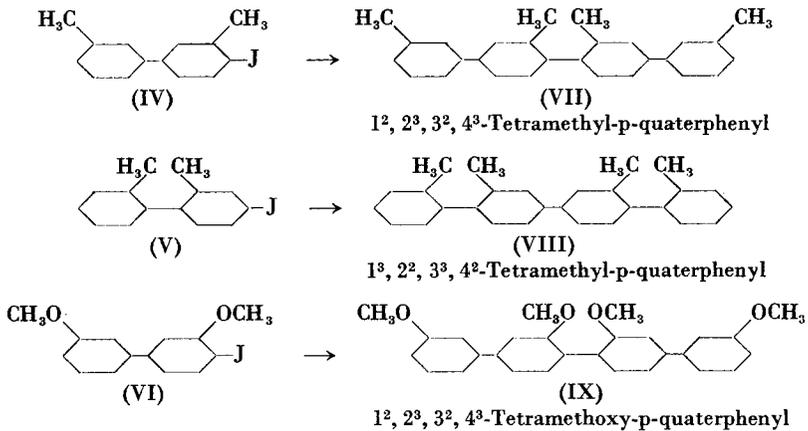


Abb. 3. Synthese von substituierten p-Quaterphenylen.

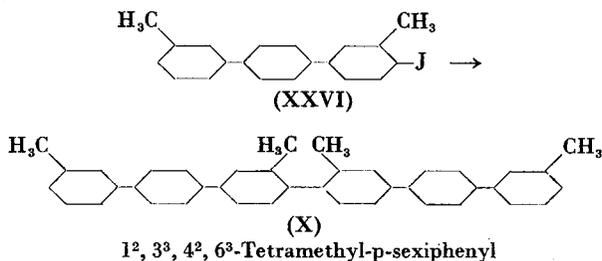
Große Schwierigkeiten bereitete anfangs die Isolierung und Reinigung dieser Produkte. Schließlich fanden wir in der Säulenchromatographie über Aluminiumoxyd eine ideale Methode, die hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen abzutrennen.

In diesem Zusammenhang unternahmen wir auch Versuche, diese Quaterphenyle über die Magnesiumverbindungen der bezeichneten Jodbiphenylderivate darzustellen. Die dabei erzielten Ausbeuten waren aber wenig befriedigend. Als Nebenprodukte traten in beträchtlichem Ausmaß höhermolekulare Produkte in Erscheinung, deren Entstehung aus den eingesetzten monofunktionellen GRIGNARD-Verbindungen schwer zu erklären ist. Hiermit stehen aber in Übereinstimmung unsere Erfahrungen bei der Polykondensation von Dimagnesiumverbindungen.

Die substituierten p-Quaterphenyle sind im Gegensatz zum unsubstituierten Grundkörper niedrig schmelzende Verbindungen mit sehr guten Löslichkeitseigenschaften. Die beiden Tetramethyl-p-quaterphenyle (VII) und (VIII) lassen sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren; in der

Vorlage erstarren sie glasig. Alle Produkte zeigen sowohl in Lösung als auch in der Schmelze eine schwach blaue Fluoreszenz.

Beim Studium der Substitutionsreaktionen an einem Dimethyl-p-terphenyl (XI), auf dessen Synthese in Abschnitt II, 3 näher eingegangen wird, konnten wir dessen 1<sup>1</sup>-Monojodderivat (XXVI) zugänglich machen. In Anlehnung an die Darstellung des unsubstituierten p-Sexiphenyls von PUMMERER und BITTNER<sup>6)</sup> versuchten wir, dieses Monojod-dimethyl-p-terphenyl nach ULLMANN in ein Tetramethyl-p-Sexiphenyl überzuführen.



Unter den von PUMMERER<sup>6)</sup> gewählten Reaktionsbedingungen war aber diese Kondensation nicht zu erreichen. Stets wurde aus dem Ausgangsprodukt unter Eliminierung des Jods der Kohlenwasserstoff zurückgebildet. Wir veränderten daraufhin die Reaktionsbedingungen in zwei wesentlichen Punkten:

Einmal verminderten wir die Kupfermenge sehr stark; zum anderen wurde für eine intensive Durchmischung der Reaktionspartner während der Reaktion gesorgt. Dazu verwendeten wir einen Rührer mit einem dem Kolbenboden genau angepaßten Flügelpaar. Tatsächlich konnten wir bei dieser Versuchsführung das Sexiphenyl (X) in vernünftiger Ausbeute darstellen.

Auch die Synthese der Tetramethyl-p-quaterphenyle, die wir daraufhin revidierten, konnte so bedeutend günstiger gestaltet werden. Der experimentelle Teil enthält nur die Vorschriften für dieses Verfahren.

Das Tetramethyl-p-sexiphenyl (X) ist eine farblose Substanz von relativ hohem Schmelzpunkt. Seine Löslichkeit im Vergleich zu den substituierten p-Quaterphenylen kann nur als schlecht bezeichnet werden; dies scheint mit der besonderen Stellung der Substituenten im Zusammenhang zu stehen. Die Lösungen dieses Sexiphenyls fluoreszieren blauviolett.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die ULLMANN-Reaktion für die Darstellung methylsubstituierter p-Oligophenylene dann brauchbar ist,

wenn besondere Bedingungen eingehalten werden. Intensives Rühren der sich in der Dichte stark unterscheidenden Reaktionskomponenten läßt eine wesentliche Verminderung der Kupfermenge zu; zweifellos wird dadurch die Kondensation stark begünstigt. Mechanisches Rühren bietet zudem die Möglichkeit, an der sich mit anlaufender Reaktion sehr augenscheinlich verändernden Konsistenz des Reaktionsgemisches den Umsatz zu verfolgen und schließlich den Endpunkt der Reaktion zu erkennen. Die Säulenchromatographie sowohl für die Auftrennung der Reaktionsgemische als auch für die Reinigung der Endprodukte ergänzt dieses Syntheseverfahren so weitgehend, daß wir auch noch höhere Homologe auf diesem Wege zugänglich zu machen hoffen.

### 3. Die Metallorgano-Carbonylreaktion

Bei den Bemühungen, weitere Glieder der substituierten p-Oligophenylene darzustellen, erschien es uns angebracht, auch andere Synthesemethoden zu studieren, um gleichzeitig ihre Brauchbarkeit als Polyreaktion abwägen zu können; denn das Endziel dieser Arbeitsrichtung sehen wir nach wie vor in der Darstellung polymerer p-Phenylene.

So wurde die Reaktion aromatischer metallorganischer Verbindungen mit hydroaromatischen Diketonen untersucht. Dieses Syntheseprinzip wurde erstmals von MAYER und SCHIFFNER<sup>9)</sup> für die Darstellung des unsubstituierten p-Terphenyls angewendet und später von E. MÜLLER und TÖPEL<sup>10)</sup> für jene des unsubstituierten p-Quinquiphenyls:

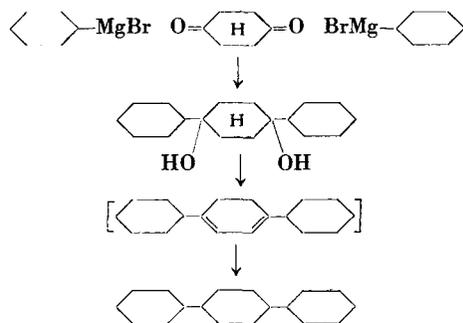


Abb. 4. Prinzip der Synthese des p-Terphenyls nach MAYER und SCHIFFNER.

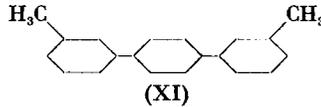
Da bei einfachen Ketonen die Metallorgano-Carbonylreaktion besonders leicht und übersichtlich verläuft, Nebenreaktionen aber nicht zu

<sup>9)</sup> F. MAYER und R. SCHIFFNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1337.

<sup>10)</sup> E. MÜLLER und T. TÖPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 273.

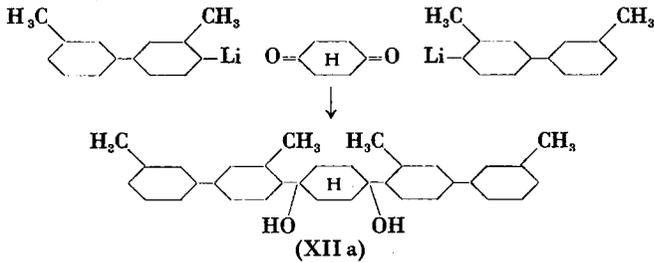
einer Molekülvergrößerung führen, mußte dieses Syntheseverfahren trotz des auf den ersten Blick etwas umständlich anmutenden Weges über partiell hydroaromatische Zwischenstufen als aussichtsreich angesehen werden.

Ausgehend von dem bifunktionellen Cyclohexandion-1,4 und m-Tolylmagnesiumbromid als monofunktioneller Reaktionskomponente erhielten wir so ein Dimethyl-p-terphenyl folgender Struktur:

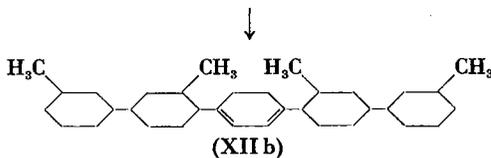


1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-Dimethyl-p-terphenyl

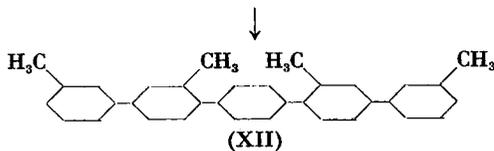
und ganz analog mit dem gleichen Diketon und mit der über das 4-Jod-3,3'-dimethylbiphenyl (IV) zugänglichen Lithiumverbindung ein Tetramethyl-p-quinquiphenyl (XII).



1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-3<sup>1</sup>,4<sup>1</sup>-dioxy-(3-)perhydro-p-quinquiphenyl



1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-2<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>-dihydro-p-quinquiphenyl



1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-p-quinquiphenyl

Abb. 5. Synthese eines p-Quinquiphenyls.

Für die Dehydratisierung der in erster Stufe erhaltenen Carbinole verwendeten wir Acetylchlorid<sup>11)</sup> oder Acetanhydrid<sup>12)</sup>.

Die Dehydrierung bzw. Aromatisierung der cycloolefinischen Zwischenprodukte konnten wir auf günstige Weise mittels Chloranil<sup>13)</sup> durchführen. Die Reinigung der Endprodukte von stark anhaftenden Zersetzungsprodukten des Chloranils bereitete anfangs große Schwierigkeiten. Unsere Versuche, diese färbenden Verunreinigungen schwach saurer Natur säulenchromatographisch mit einem kationotropen Aluminiumoxyd abzutrennen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Erst als wir das Aluminiumoxyd mit trockenem Ammoniakgas behandelten, konnten wir diese Reinigungsmethode erfolgreich anwenden.

Durch die exotherm verlaufende Beladung des Aluminiumoxyds mit Ammoniakgas wird das Adsorbens sehr stark kationotrop; gleichzeitig verliert es seine Aktivität gegenüber Neutralstoffen.

Das Dimethyl-p-terphenyl (XI) und das Tetramethyl-p-quinquiphenyl (XII) besitzen gute Löslichkeitseigenschaften. Besonders bemerkenswert ist die starke Fluoreszenz des Quinquiphenyls.

Die ausgesprochene Labilität des als Reaktionskomponente eingesetzten Cyclohexan-1,4-dions veranlaßte uns sehr bald, eine andere Carbonylverbindung für dieses Syntheseverfahren in Betracht zu ziehen. Der Syntheseweg des ebenfalls bifunktionellen Bicyclohexyl-4,4'-dions (XIII) sei hier kurz skizziert:

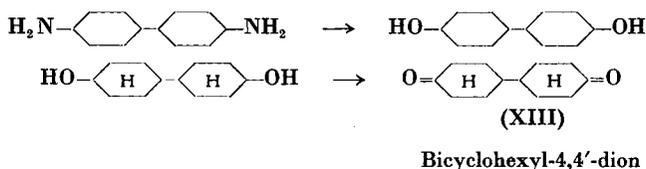


Abb. 6. Synthese des Bicyclohexyldions.

Nachdem inzwischen auch die Synthese methylsubstituierter Bicyclohexyl-4,4'-dione gelungen ist, soll hierüber erst später berichtet werden.

Tatsächlich konnten wir mit dem bicyclischen Diketon (XIII), das im Gegensatz zum Cyclohexandion-1,4 eine sehr stabile Verbindung darstellt, dieses Syntheseverfahren wesentlich günstiger gestalten. Die damit dargestellten p-Oligophenylene seien nachfolgend aufgezeigt (Abb. 7). Jeweils die beiden mittleren, unsubstituierten Benzolringe dieser Verbindungen sind aus dem Bicyclohexyl-4,4'-dion hervorgegangen.

<sup>11)</sup> A. ORECHOW, J. russ. physik. chem. Ges. **48** (1917) 1702.

<sup>12)</sup> Vgl. W. J. BAILEY, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 73 ff.

<sup>13)</sup> R. T. ARNOLD, C. J. COLLINS und W. ZENK, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 147.

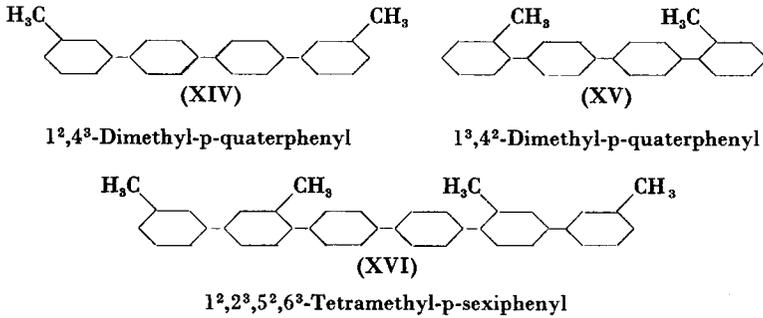


Abb. 7. p-Oligophenylene aus Bicyclohexyl-4,4'-dion.

Das Tetramethyl-p-sexiphenyl (XVI) ist eine leichtlösliche, stark fluoreszierende Substanz.

Bemerkenswert ist der erhebliche Löslichkeitsunterschied zwischen den beiden Dimethyl-p-quaterphenylen (XIV) und (XV) (vgl. Abb. 10).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dieses auf der Metallorgano-Carbonylreaktion aufgebaute Syntheseverfahren für methylsubstituierte p-Oligophenylene gegenüber der ULLMANN-Reaktion wesentliche Vorteile bietet. Zu nennen sei in erster Linie der eindeutige und übersichtliche Syntheseverlauf.

Das Verfahren gestattet ferner, durch entsprechende Variation der Reaktionskomponenten hinsichtlich der Substituentenstellung ganz bestimmte Strukturen anzustreben. Nicht zuletzt ist dadurch auch die Möglichkeit gegeben, die Homologen mit ungeradzahligem Kondensationsgrad darzustellen, die auf dem Wege der ULLMANN-Reaktion nicht so einfach zugänglich sind. Dieses Syntheseverfahren soll noch weiter ausgebaut werden. Vielleicht gelingt es einmal auf dieser Basis substituierte p-Polyphenylene zu synthetisieren.

#### 4. Die N-Nitroso-acetylarylammin-Reaktion

Die N-Nitroso-acetylarylammin-Reaktion ist Gegenstand einer direkten Biarylverknüpfungsmethode, die als solche der ULLMANN-Reaktion an die Seite zu stellen wäre.

Bei der einseitigen Acylierung von Benzidinbasen – einer Teilreaktion des in Abschnitt II, 2 erläuterten Darstellungsverfahrens für 4-Jodbiphenylderivate – werden stets auch Diacetylprodukte gebildet. Um das in größerer Menge angefallene Diacetyl-m-tolidin (XVII) einer Verwendung zuzuführen, synthetisierten wir damit über die N-Nitrosoverbindung (XVIII) das  $2^3,3^2$ -Dimethyl-p-quaterphenyl (XIX):

Über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene

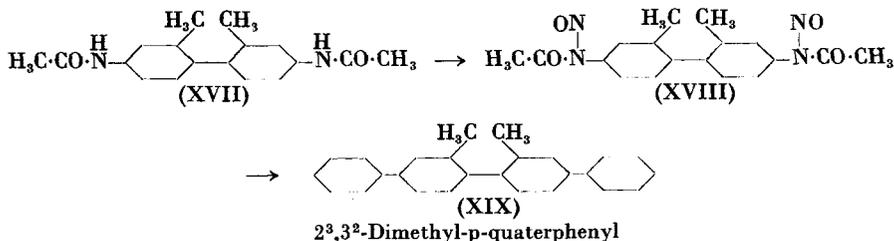


Abb. 8. Synthese eines Dimethyl-p-quaterphenyls.

Für die Reinigung des mit Azoverbindungen durchsetzten Rohproduktes bewährte sich hier die Säulenchromatographie über Aluminiumoxyd, das vorher mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt wurde.

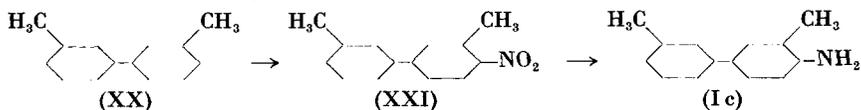
Die Verbindung (XIX) besitzt von den drei bisher dargestellten, isomeren Dimethyl-p-quaterphenylen die beste Löslichkeit.

Wie kaum eine andere Reaktion der aromatischen Chemie ist die N-Nitroso-acylarylamino-Reaktion auf breiter Grundlage untersucht<sup>14)</sup> und abgeklärt<sup>15)</sup>. Deshalb kann man auch ihre Leistungsfähigkeit klar abschätzen. Für die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene wird dieser Reaktion keine größere Bedeutung zukommen.

### 5. Substitutionsreaktionen

Im Hinblick auf die Synthese der Oligophenylene mit höherem Kondensationsgrad studierten wir an zwei Anfangsgliedern dieser Reihe das Substitutionsverhalten. Wenn man die niederen Homologen als Vorprodukte für die höheren einsetzen wollte, dann mußte man in der Lage sein, in die 1<sup>1</sup>-Stellung dieser Verbindungen direkt oder indirekt Jod einzuführen. Im folgenden sollen darüber unsere ersten Erfahrungen dargelegt werden.

Bei der Nitrierung des als Modellsubstanz herangezogenen m-Bitolyls (XX) zeigte sich, daß die eintretende Nitrogruppe überwiegend die p-Stellung aufsucht; denn die Reduktion des Nitroderivates (XXI) ergab die Aminoverbindung (Ic).



Dieser Befund ist insofern nicht ungewöhnlich, als dieselbe Reaktion beim Biphenyl<sup>16)</sup> bevorzugt zum p-Substitutionsprodukt führt.

<sup>14)</sup> W. E. BACHMANN und R. A. HOFFMAN, *Org. Reactions* II, 224 ff. (New York 1949).

<sup>15)</sup> R. HUISGEN, *Liebigs Ann. Chem.* **573** (1951) 163.

<sup>16)</sup> H. HÜBNER, *Liebigs Ann. Chem.* **209** (1881) 340; vgl. F. ULLMANN, *ibid.* **332** (1904) 38 u. a.

Die Tatsache, daß auch beim p-Terphenyl<sup>17)</sup> das gleiche Substitutionsverhalten beobachtet wird, ermutigte uns, diese Untersuchungen auf das Dimethyl-p-Terphenyl (XI) auszudehnen. Erwartungsgemäß erhielten wir hier als Hauptprodukt der Mononitrierung die 1<sup>1</sup>-Mononitroverbindung (XXII) und als solches der Dinitrierung das 1<sup>1,3</sup>-Dinitroderivat (XXIII) (Abb. 9).

Den Konstitutionsbeweis dieser beiden Produkte erbrachten wir auf dem Wege des oxydativen Abbaus. Unter geeigneten Bedingungen erhielten wir die 3-Methyl-4-nitrobenzoesäure-1.

Aus den genannten Nitroderivaten wurden über die Amine (XXIV bzw. XXV) die Jodverbindungen entsprechender Struktur (1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>2,3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXVI) und 1<sup>1,3</sup>-Dijod-1<sup>2,3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXVII)) gewonnen.

Mit Rücksicht auf die Umständlichkeit dieser indirekten Jodsubstitution versuchten wir auch, das Jod auf direktem Wege einzuführen. In Anlehnung an ein Jodierungsverfahren von ELBS und JAROSLAWZEW<sup>18)</sup> erhielten wir aus Dimethyl-p-terphenyl mit Natriumpersulfat und elementarem Jod, wenn auch in mäßigen Ausbeuten, Substitutionspro-

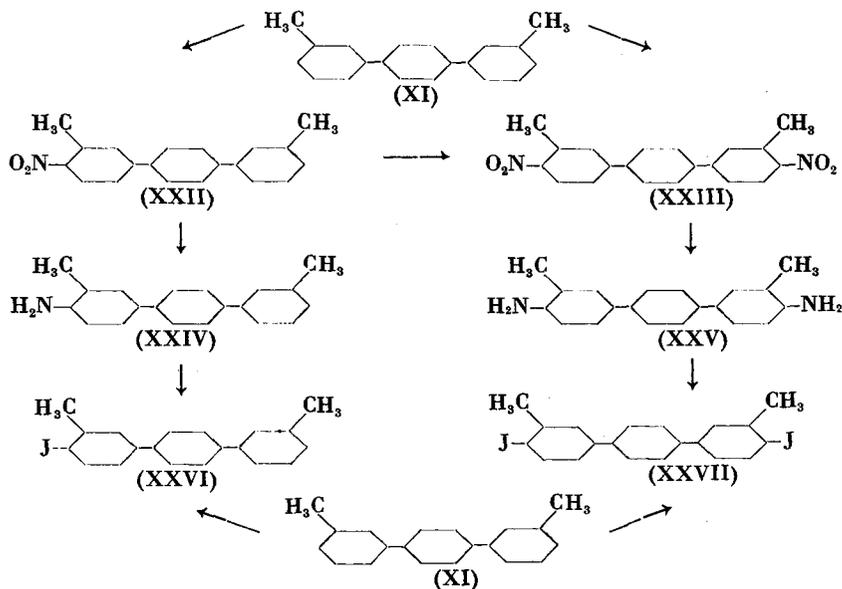


Abb. 9. Substitutionsreaktionen des Dimethyl-p-terphenyls.

<sup>17)</sup> H. SCHMITT und G. SCHULTZ, Liebigs Ann. Chem. **203** (1880) 125; vgl. H. FRANCE, I. M. HEILBRON und D. H. HEY, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1368.

<sup>18)</sup> R. ELBS und A. JAROSLAWZEW, J. prakt. Chem. **83** (1913) 92.

dukte, die sich mit den Jodverbindungen (XXVI) und (XXVII) als identisch erwiesen. Die vorstehende Abb. 9 mag die am Dimethyl-p-terphenyl ausgeführten Substitutionsreaktionen veranschaulichen.

Das Monojod-dimethyl-p-terphenyl (XXVI) verwendeten wir bereits für die Synthese eines Tetramethyl-p-sexiphenyls (Abschnitt II, 2).

Die Tendenz der Verbindungen (XX) und (XI), bevorzugt p- bzw. 1<sup>1</sup>-Substitutionsprodukte zu liefern, liegt in ihrer Struktur begründet. Die substituierten Methylgruppen verändern offensichtlich das bekannte Substitutionsverhalten von Biphenyl und Terphenyl nicht. Dieser Befund ist wohl das interessanteste Ergebnis dieser Versuche. Denn nun erscheinen alle Möglichkeiten offen, die niederen Homologen für die Synthese der höheren Oligophenylene heranzuziehen.

### III. Diskussion und Überblick

Wie eingangs erwähnt, sollte diese Arbeit in erster Linie eine Klärung herbeiführen, ob sich durch Methylgruppensubstitution eine wesentliche Verbesserung der Löslichkeit der p-Oligophenylene erzielen läßt. Aus diesem Grunde widmeten wir den Löslichkeitseigenschaften der methylsubstituierten p-Oligophenylene ein besonderes Augenmerk. In der Abb. 10 sind die Ergebnisse der quantitativen Löslichkeitsbestimmungen zusammengefaßt und denen der unsubstituierten Grundkörper gegenübergestellt.

Als Lösungsmittel verwendeten wir Toluol; die Zahlenwerte in der Tabelle geben an wieviel Gramm Substanz in einem Liter der bei 20°C gesättigten Lösung enthalten sind.

Diese Zusammenstellung zeigt eindringlich, daß Methylgruppen die Löslichkeit der p-Oligophenylene um Größenordnungen verbessern können. Bei Substanzen, die sich vom gleichen Grundgerüst ableiten, kann eine Abstufung der Löslichkeit sowohl durch die Zahl (XIV bzw. VII), als auch durch die Stellung (X bzw. XVI) der Substituenten hervorgerufen werden. Der löslichkeitsverbessernde Effekt scheint aber erst dann voll zur Entfaltung zu kommen, wenn alle Benzolringe (VII und VIII) substituiert sind. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen lassen, ihrer geringen Zahl wegen, noch keine weiteren vergleichenden Betrachtungen zu.

Wie die Grundkörper selbst, sind auch die methylsubstituierten p-Oligophenylene sehr stabile Verbindungen. Erst bei längerem Erwärmen auf 250°C zeigt sich an einer Gelbfärbung die beginnende Zersetzung.

	Formel	Löslichkeit (g/l)	Schmp. (°C)
		8,5	213
XI		50	141
		0,22	320
XIV		3,7	213
XV		51	150
XIX		55	176
VIII		490	96
VII		> 490	74
		< 0,1	395
XII		11	186
		< 0,01	475
X		0,4	258
XVI		26	200

Abb. 10. Löslichkeit in Toluol und Schmelzpunkte methylsubstituierter p-Oligophenylene

Zum Unterschied von den unsubstituierten Grundkörpern besitzen diese Substanzen eine ausgeprägte Tendenz, übersättigte Lösungen zu bilden. Die Fähigkeit, über längere Zeiträume in einem unterkühlten Zustand zu verharren, ist nur den beiden Tetramethyl-p-quaterphenylen (VII) und (VIII) zu eigen. Alle Anzeichen sprechen dafür, daß hier eine Kristallisation aus der beim Abkühlen glasig-spröde werdenden Schmelze überhaupt unterbleibt.

Besondere Erwähnung verdienen die Fluoreszenzeigenschaften dieser Verbindungen, die auch schon an den cycloolefinischen Vorstufen (Abschn. II, 3) zutage treten. Dieses Phänomen steht sicher mit der aromatischen Struktur dieser Substanzen in einem kausalen Zusammenhang.

#### IV. Experimenteller Teil

##### 1. Darstellung des 4-Jod-3,3'-dimethylbiphenyls (IV)

a) 4-Acetamino-4'-amino-3,3'-dimethylbiphenyl (Ia); Monoacylierung des o-Tolidins nach CAIN<sup>19)</sup>

106 g (0,5 Mol) o-Tolidin (I) werden in 1200 ccm Methanol unter Erwärmen gelöst, der klaren (!) Lösung bei 35°C unter Rühren innerhalb einer Stunde 52 g Acetanhydrid – gelöst in 70 ccm Methanol – zutropft; nach einer weiteren Stunde wird mit 0,5 Mol wäßrigen Ammoniaks neutralisiert, die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt, durch heiße Filtration das schwerlösliche Diacetyl-o-tolidin abgetrennt, dem Filtrat bis zur Trübung heißes Wasser zugesetzt und das sich beim Abkühlen ausscheidende Monoacetyl-o-tolidin isoliert; Auswaage 94 g.

b) 4-Acetamino-3,3'-dimethylbiphenyl (Ib); Desaminierung des Monoacetyl-o-tolidins nach KORNBLUM<sup>20)</sup>

90 g Monoacetyl-o-tolidin werden in 700 ccm 10%iger Salzsäure suspendiert, in der Kälte mit 25,5 g Natriumnitrit diazotiert, nach der Filtration in die Diazoniumlösung 150 g Natriumhypophosphit eingerührt und nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 0–5°C das in Flocken ausgeschiedene 4-Acetamino-m-bitolyl abfiltriert.

Nadelförmige Kristalle aus Methanol; Schmp. 138,5–139°C, subl. ab 120°C.

$C_{16}H_{17}ON$  Ber. C 80,30 H 7,16 N 5,85

Gef. C 80,08 H 7,26 N 5,99

c) 4-Amino-3,3'-dimethylbiphenyl (Ic); Entacylierung des 4-Acetamino-3,3'-dimethylbiphenyls

Das nach 1b) erhaltene Rohprodukt wird mit 400 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure 1½ Stunden zum Sieden erhitzt, das ausgeschiedene Sulfat des Amins abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen, die Base mit wäßrigem Alkali in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas als Chlorhydrat ausgefällt; Auswaage 50 g.

<sup>19)</sup> J. C. CAIN, J. chem. Soc. [London] 95 (1909) 714.

<sup>20)</sup> N. KORNBLUM, Org. Syntheses 21, 30 (New York 1955).

Ic) ist im reinen Zustande farblos, aber nicht lange haltbar; Schmp.: 58,5–59°C.

$C_{14}H_{15}N$  Ber. C 85,23 H 7,66 N 7,10  
Gef. C 84,82 H 7,60 N 6,71

d) 4-Jod-3,3'-dimethylbiphenyl (IV); Ersatz der Aminogruppe durch Jod

50 g 4-Amino-3,3'-dimethylbiphenyl-hydrochlorid werden in 250 ccm halbkonzentrierter Salzsäure mit 15,5 g Natriumnitrit im Verlaufe von ca. 4 Stunden diazotiert, die klare Diazoniumlösung mit einer konzentrierten Lösung von 100 g Kaliumjodid vereinigt und die Reaktionsmischung langsam auf 80°C erwärmt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das abgeschiedene schwere Öl in Chloroform aufgenommen, mit Bisulfitlösung, Natronlauge, verdünnter Salzsäure und Wasser behandelt und schließlich die getrocknete Chloroformlösung fraktioniert destilliert. Das bei einem Druck von 0,05 mm Hg zwischen 143 und 148°C destillierende und mit Azoverbindungen verunreinigte Rohprodukt wird mit der dreifachen Volumenmenge Petroläther (Sdp. 40–70°C) verdünnt, über sauer eingestelltes Aluminiumoxyd chromatographiert und rektifiziert; Auswaage 30 g.

Farbloses, schweres Öl; Sdp.<sub>0,05</sub> 145–147°C.

$C_{14}H_{13}J$  Ber. C 54,56 H 4,25 J 41,19  
Gef. C 53,38 H 4,33 J 42,76

## 2. Darstellung des 4-Jod-2,2'-dimethylbiphenyls (V)

a) 4-Acetamino-4'-amino-2,2'-dimethylbiphenyl (IIa)

30 g m-Tolidin (II) werden in 860 ccm 75%igem wäßrigen Methanol gelöst, der klaren Lösung bei 25°C unter Rühren 20 ccm Acetanhydrid zugesetzt, nach 2 Stunden mit Ammoniak neutralisiert, das Diacetylprodukt abgetrennt, dem Filtrat 2,5 Liter warmes Wasser zugesetzt, das sich bei 0°C ausscheidende Monoacetyl-m-tolidin abgesaugt und nach 2 b) weiterverarbeitet.

b) 4-Acetamino-2,2'-dimethylbiphenyl (IIb)

Das nach 2 a) erhaltene Monoacetyl-m-tolidin wird in 200 ccm 30%iger Salzsäure diazotiert, in die klare Diazoniumlösung 70 g Natriumhypophosphit eingerührt und nach 48 Stunden bei 0–5°C das ausgeschiedene Harz mit siedendem Cyclohexan extrahiert; beim Abkühlen kristallisiert das 4-Acetamino-2,2'-dimethylbiphenyl in langen weißen Nadeln aus; Schmp.: 102°C.

$C_{16}H_{17}ON$  Ber. C 80,30 H 7,16 N 5,85  
Gef. C 80,12 H 7,68 N 5,75

c) 4-Jod-2,2'-dimethylbiphenyl (V)

2,6 g reines 4-Acetamino-2,2'-dimethylbiphenyl (IIb) werden in 25 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Sieden verseift und anschließend, ohne die Base zu isolieren, bei 0–5°C diazotiert. Die klare Diazoniumlösung wird mit einer konzentrierten Lösung von 7 g KJ vereinigt und nach 1 d) aufgearbeitet.

Farbloses Öl; Sdp.<sub>0,05</sub> 105–107°C.

$C_{14}H_{13}J$  Ber. C 54,56 H 4,25  
Gef. C 56,86 H 4,67

## 3. Darstellung des 4-Jod-3,3'-dimethoxybiphenyls (VI)

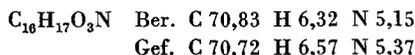
a) 4-Acetamino-4'-amino-3,3'-dimethoxybiphenyl (IIIa)

30 g o-Bisanisidin (III) werden in 1,8 Liter 66%igem Methanol bei 25°C unter Rühren wie unter 2 a) mit 18 ccm Acetanhydrid behandelt, nach der Neutralisation mit Ammoniak

das Diacetyl-bisanisidin abgetrennt und dem Filtrat bis zur Trübung warmes Wasser zugesetzt; das sich bei längerem Stehen in der Kälte ausscheidende Monoacetyl-o-bisanisidin wird abgesaugt und nach 3b) weiterverarbeitet.

b) 4-Acetamino-3,3'-dimethoxybiphenyl (IIIb)

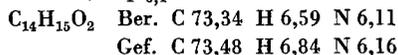
17 g Monoacetyl-o-bisanisidin werden in 100 ccm halbkonzentrierter Salzsäure bei 5°C mit 4,2 g Natriumnitrit diazotiert. Nach der Filtration werden in die Diazoniumlösung 50 g Natriumhypophosphit eingerührt, die Reaktionsmischung längere Zeit bei 0°C gehalten und schließlich die Desaminierung bei Zimmertemperatur vervollständigt; das ausgeschiedene dunkle Harz wird mit siedendem Cyclohexan extrahiert und das sich beim Abkühlen ausscheidende 4-Acetamino-3,3'-dimethoxybiphenyl abgesaugt; Auswaage: 6,8 g; Schmp.: 109°C.



c) 4-Amino-3,3'-dimethoxybiphenyl (IIIc)

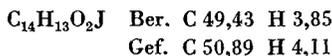
Das nach 3b) erhaltene 4-Acetamino-m-bisanisyl (IIIb) wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure verseift und durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser das Sulfat der Base abgeschieden.

Das Amin ist ein farbloses Öl; Sdp.<sub>0,1</sub>: 210°C.



d) 4-Jod-3,3'-dimethoxybiphenyl (VI)

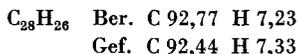
Das nach 3c) erhaltene schwefelsaure 4-Amino-3,3'-dimethoxybiphenyl wird diazotiert, mit 10 g Kaliumjodid umgesetzt und nach 1c) aufgearbeitet. Das 4-Jod-m-bisanisyl ist eine farblose, destillierbare Substanz; Sdp.<sub>0,05</sub>: 180–182°C, Schmp.: 86°C (Cyclohexan).



4. 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,3<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-Tetramethyl-p-quaterphenyl (VII)

Unter Stickstoff werden in einem 250 ccm-Rundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, dessen Flügel der Rundung des Kolbenbodens genau angepaßt sind, 25 g 4-Jod-m-bitolyl zusammen mit 20 g Kupferpulver auf 220°C erhitzt, bis die Konsistenz der Reaktionsmischung keine Veränderung mehr erleidet. Die Temperatur wird kurzzeitig auf 260°C gesteigert, dann abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit Cyclohexan ausgekocht, die Lösung filtriert oder zentrifugiert, über basisch eingestelltem Aluminiumoxyd chromatographiert und das Endprodukt durch fraktionierte Destillation isoliert; Sdp.<sub>0,01</sub>: 200–220°C. Das in der Vorlage glasig erstarrte Rohprodukt wird in Essigester aufgenommen, durch kurzzeitige Abkühlung auf –80°C Kristallkeime erzeugt, bei –20°C auskristallisieren lassen und die Abscheidung durch allmählichen Methanolzusatz vervollständigt. Durch nochmalige Umkristallisation aus n-Hexan (bei –20°C) werden 8,1 g reines, in farblosen Würfeln kristallisierendes und bei 74°C scharf schmelzendes Tetramethyl-p-quaterphenyl (VII) erhalten.

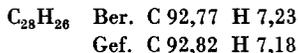
Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Methanol, iso-Propanol und n-Hexan besitzen für sie ein geringeres, aber keineswegs schlechtes Lösungsvermögen.



5. 1<sup>3</sup>,2<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>-Tetramethyl-*p*-quaterphenyl (VIII)

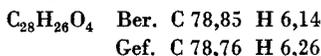
5 g 4-Jod-*o*-bitolyl (V) werden zusammen mit 4 g Kupferpulver unter den in 4. erläuterten Bedingungen umgesetzt und aufgearbeitet. Auswaage: 1,5 g.

Die Substanz ist wie (VII) unzersetzt destillierbar (Sdp<sub>0,01</sub>: 200–220°C); sie kristallisiert in farblosen Nadeln (*n*-Hexan), die bei 96°C schmelzen. Die Löslichkeit dieses Tetramethyl-*p*-quaterphenyls ist gegenüber der isomeren Verbindung VII nur unwesentlich schlechter.

6. 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,3<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-Tetramethoxy-*p*-quaterphenyl (IX)

4 g 4-Jod-3,3'-dimethoxybiphenyl (VI) werden mit 3,5 g Kupferpulver wie unter 4. kondensiert, das Reaktionsgemisch mit Benzol ausgekocht, die Lösung filtriert oder zentrifugiert, über basisch eingestelltem Aluminiumoxyd chromatographiert, das Lösungsmittel abdestilliert, in Essigester aufgenommen, bei –20°C zur Kristallisation gebracht und die Abscheidung durch Petrolätherzusatz vervollständigt. Durch nochmalige Umkristallisation aus Cyclohexan/Petroläther wird das Endprodukt in reinen, würfelförmigen Kristallen, Schmp.: 158°C, erhalten; Auswaage: 1,3 g.

Dieses Tetramethoxy-*p*-quaterphenyl (IX) besitzt gute Löslichkeitseigenschaften. In Toluol sind bei 20°C 22 g/l löslich.

7. 1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>,6<sup>3</sup>-Tetramethyl-*p*-sexiphenyl (X)

In einem 100 ccm-Rundkolben werden wie unter 4. beschrieben 3,35 g 1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-dimethyl-*p*-terphenyl (XXVI) mit 2,8 g Kupferpulver bei 210–230°C zur Reaktion gebracht, die Temperatur kurzzeitig auf 260°C gesteigert und dann abgekühlt. Der Kolbeninhalt wird mit Benzol 12 Stunden extrahiert, die Lösung im heißen Zustande über mit Ammoniakgas behandeltem Aluminiumoxyd filtriert, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in einer Sublimationsapparatur bei 170°C und 0,05 mm von niedermolekularen Bestandteilen befreit; Auswaage: 1,33 g (60% d. Th.); nach 4 maliger Umkristallisation aus Toluol: 0,44 g.

Diese Verbindung besitzt sehr schlechte Löslichkeitseigenschaften. Äther, Alkohol, Essigester und Petroläther lösen kaum; Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachloräthan bei Zimmertemperatur wenig, recht gut aber in der Wärme. Die in glasperlenartigen Kristallen anfallende Substanz schmilzt scharf bei 258°C.

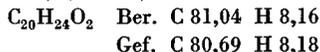
8. Darstellung des 1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-Dimethyl-*p*-terphenyls (XI)a) 1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-Dimethyl-2<sup>1</sup>,4<sup>1</sup>-dioxy-(2-)*p*erhydro-*p*-terphenyl (XIa)

10 g *m*-Bromtoluol werden mit 1,5 g Magnesium in 30 ccm Äther grignardiert; die mit 70 ccm Äther verdünnte Lösung wird auf 0°C abgekühlt, bei guter Rührung im Verlaufe von 2 Stunden 2,8 g Cyclohexandion-1,4 – in 30 ccm Benzol gelöst – zugetropft, die Lösung bei Zimmertemperatur noch 12 Stunden weitergerührt, dann kurzzeitig zum Sieden erhitzt und schließlich unter Kühlung mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von 3 g

## Über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene

Ammonchlorid hydrolysiert; nach Entfernung der organischen Lösungsmittel (Vakuum) wird das Dicarbinol mit Wasser von anorganischen Bestandteilen befreit und das trockene Produkt mit Petroläther ausgekocht.

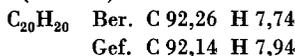
Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, weniger gut in Äther und Benzol, schlecht in Petroläther; Schmp.: 189°C\*) (Benzol).



b) 1<sup>2,3</sup>-Dimethyl-2<sup>2,3</sup>-dihydro-p-terphenyl\*\*) (XIb); Dehydratisierung

Das nach 8a) erhaltene Dicarbinol (XIa) wird in 100 ccm Acetylchlorid 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, das Acetylchlorid abdestilliert, die letzten Reste mit Methanol und Chloroform herausgeschleppt, der Rückstand in Benzol/Petroläther aufgenommen, über basisch eingestelltem Aluminiumoxyd chromatographiert, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mit Methanol auf ein Filter gebracht.

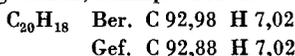
Die Verbindung löst sich gut in Benzol, mäßig in Äther und Petroläther, schlecht in Alkohol; Schmp.: 118–119°C (Alkohol).



c) 1<sup>2,3</sup>-Dimethyl-p-terphenyl (XI); Aromatisierung

4 g der Dihydroverbindung (XIb) werden zusammen mit 4,15 g Chloranil in 150 ccm Xylol 24 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wird die dunkelbraun gefärbte Lösung solange mit Natronlauge und Dithionitlösung behandelt, bis die wässrige Phase farblos bleibt; die getrocknete Xylollösung wird über mit Ammoniakgas behandeltes Aluminiumoxyd chromatographiert, das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und das Produkt zweimal aus Essigester/Petroläther umkristallisiert; Auswaage: 2,3 g; d. i. 50% d. Th. bezogen auf das unter 8a) eingesetzte Cyclohexandion-1,4.

Das Dimethyl-p-terphenyl (XI) ist in aromatischen Lösungsmitteln gut, in Alkohol, Petroläther und Äther mäßig löslich; Schmp.: 141°C.



### 9. Darstellung des 1<sup>2,2</sup>,3<sup>4</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-p-quinquiphenyls (XII)

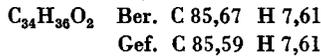
a) 1<sup>2,2</sup>,3<sup>4</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-3<sup>1,4</sup>-dioxy-(3-)perhydro-p-quinquiphenyl (XII a)

Mit einer Natriumpresse wird 1 g (aus 1,2 g) Lithium zu einem Band gepreßt, das mit einer Schere weiter zerkleinerte Metall in 30 ccm Äther vorgelegt (Stickstoffatmosphäre), unter Rühren 20 g 4-Jod-m-bitolyl (IV) – gelöst in 35 ccm Äther – innerhalb 1½ Stunden zugetropt und noch 6 Stunden weitergerührt. Der mit 30 ccm Äther und 50 ccm Benzol verdünnten Lösung werden bei 0°C unter gutem Rühren 2,4 g Cyclohexandion-1,4 – gelöst in 50 ccm Benzol/Äther – im Verlaufe von 2 Stunden zugesetzt, bei Zimmertemperatur noch 12 Stunden weitergerührt und dann kurzzeitig zum Sieden erhitzt; Aufarbeitung wie unter 8a).

\*) Die Verbindung (XIa) besitzt zwei asymmetrische C-Atome im Ring 2, die eine Cis-trans-Isomerie ermöglichen. Wir können nicht entscheiden, welcher Konfiguration dieser Schmelzpunkt zuzuordnen ist.

\*\*) Daß die Dehydratisierung des Carbinols (XIa) zu einem Cyclohexadien-1,3-derivat (XIb) führt, ist zwar sehr wahrscheinlich, aber keineswegs sicher.

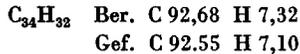
Die Verbindung löst sich in Benzol und Alkohol recht gut, schlecht aber in Petroläther; Schmp.: 201°C (siehe Anm. zu 8a)).



b) 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-3<sup>2</sup>,3-dihydro-p-quinquiphenyl (XIIb)

Das nach 9a) erhaltene Dicarbinol wird in Acetylchlorid gemäß 8b) dehydratisiert und wie dort beschrieben aufgearbeitet; Auswaage: 4,3 g.

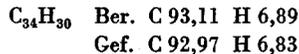
Die Substanz löst sich gut in Benzol, schlecht in Alkohol, Äther und Petroläther. Schmp.: 164°C (vgl. Anm. zu 8b)).



c) 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>,5<sup>3</sup>-Tetramethyl-p-quinquiphenyl (XII)

4 g Dihydroverbindung (XIIb) werden in 100 ccm Xylol mit 2,5 g Chloranil wie unter 8c) aromatisiert und die vorher mit 500 ccm Benzol verdünnte Lösung wie dort beschrieben aufgearbeitet. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Toluol werden 2,6 g des reinen Produktes erhalten.

Die Verbindung löst sich gut in aromatischen Lösungsmitteln, schlecht in Alkohol, Äther und Petroläther; Schmp.: 186°C.

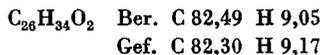


## 10. Darstellung des 1<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-Dimethyl-p-quaterphenyls (XIV)

a) 1<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-Dimethyl-2<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-dioxy-(2,3-)perhydro-p-quaterphenyl (XIV a)

Gemäß 8a) wird aus 10 g m-Bromtoluol in Stickstoffatmosphäre eine GRIGNARD-Lösung bereitet; die mit 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol verdünnte Lösung wird auf -10°C abgekühlt; unter kräftigem Rühren werden 3,9 g Bicyclohexyl-4,4'-dion (XIII) – gelöst in 100 ccm Benzol/Äther – in einem Zeitraum von 2 Stunden zugetropft, bei Zimmertemperatur 12 Stunden weitergerührt und dann noch kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter 8a); Auswaage: 6,5 g.

Eine Probe dieses Carbinols lieferte nach oftmaliger Umkristallisation aus Benzol einen Schmelzpunkt von 204°C\*). Die Substanz löst sich gut in Alkohol, weniger gut in Benzol und schlecht in Äther.



b) 1<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-Dimethyl-2<sup>2</sup>,3<sup>4</sup>,5<sup>3</sup>,1<sup>2</sup>,3<sup>6</sup>-oktahydro-p-quaterphenyl\*\*) (XIVb)

6 g Dicarbinol (XIV a) werden in 75 ccm Acetylchlorid gemäß 8b) dehydratisiert und aufgearbeitet; Auswaage: 4,85 g.

\*) Die Verbindung kann drei stereochemisch verschiedene Konfigurationen ausbilden. Eine Zuordnung des Schmelzpunktes ist nicht möglich.

\*\*) Auch bei dieser Substanz (XIVb) sind die Voraussetzungen zur Ausbildung zweier Konfigurationen erfüllt. Die von uns gewählte Bezeichnung trifft für eine der beiden Formen zu; den angegebenen Schmelzpunkt können wir nicht zuordnen.

## Über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene

Die Verbindung ist in Benzol sehr gut, in Methanol aber schlecht löslich; Schmp.: 130°C (Methanol).

$C_{26}H_{30}$  Ber. C 91,17 H 8,83  
Gef. C 90,63 H 8,86

### c) 1<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-Dimethyl-p-quaterphenyl (XIV)

4,2 g der Oktahydroverbindung (XIVb) werden mit 13,5 g Chloranil in 200 ccm Xylol gemäß 8c) aromatisiert; die noch warme Reaktionsmischung wird mit 1 Liter Benzol verdünnt und wie unter 8c) beschrieben aufgearbeitet; nach Entfernung des Lösungsmittels wird zweimal aus Toluol (–20°C) umkristallisiert; Auswaage: 2,9 g.

Die Verbindung löst sich mäßig in aromatischen Lösungsmitteln, schlecht in Alkohol, Äther und Petroläther; Schmp.: 213°C, subl. ab 180°C.

$C_{26}H_{22}$  Ber. C 93,37 H 6,63  
Gef. C 93,21 H 6,71

## 11. Darstellung des 1<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>-Dimethyl-p-quaterphenyls (XV)

### a) 1<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>-Dimethyl-2<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-dioxy-(2,3-)perhydro-p-quaterphenyl (XVa)

Aus 10 g o-Bromtoluol wird in Stickstoffatmosphäre eine GRIGNARD-Lösung bereitet, gemäß 10a) mit 3,9 g Bicyclohexyl-4,4-dion umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach 8a) aufgearbeitet; Auswaage: 6,4 g.

Eine Probe dieses Carbinols lieferte nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol einen scharfen Schmelzpunkt: 196°C (vgl. Anm. zu 10a). Die Substanz löst sich gut in Alkohol, weniger gut in Benzol und schlecht in Äther.

$C_{26}H_{34}O_2$  Ber. C 82,49 H 9,05  
Gef. C 82,25 H 8,99

### b) 1<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>-Dimethyl-2<sup>2</sup>,3<sup>4</sup>,5<sup>3</sup>,1<sup>2</sup>,3<sup>6</sup>-oktahydro-p-quaterphenyl (XVb)

6,0 g Dicarbinol (XVa) werden durch 24stündiges Kochen in Essigsäureanhydrid dehydratisiert und das Reaktionsprodukt durch Destillation aufgearbeitet; Sdp<sub>0,03</sub>: 200°C; Auswaage: 4,5 g.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther und schwer löslich in Methanol; Schmp.: 155°C (vgl. Anm. zu 10b)).

### c) 1<sup>3</sup>,4<sup>2</sup>-Dimethyl-p-quaterphenyl (XV)

4,0 g der Oktahydroverbindung (XVb) werden mit 12,5 g Chloranil in 100 ccm Xylol aromatisiert und das Reaktionsprodukt gemäß 8c) aufgearbeitet. Nach der Umkristallisation aus Essigester/Methanol, Essigester/Petroläther und Cyclohexan/Petroläther werden 3,1 g des reinen Produktes erhalten.

Die Verbindung ist leicht löslich in aromatischen Lösungsmitteln, gut löslich in Cyclohexan und Essigester, schwer löslich in Methanol und Petroläther; Schmp.: 150°C (Cyclohexan/Petroläther).

$C_{26}H_{22}$  Ber. C 93,37 H 6,63  
Gef. C 93,55 H 6,66

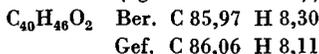
## 12. Darstellung des 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,5<sup>2</sup>,6<sup>3</sup>-Tetramethyl-p-sexiphenyls (XVI)

### a) 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,5<sup>2</sup>,6<sup>3</sup>-Tetramethyl-3<sup>1</sup>,4<sup>4</sup>-dioxy-(3,4-)perhydro-p-sexiphenyl (XVIa)

20 g 4-Jod-m-bitolyl (IV) werden nach 9a) mit Lithium metalliert; die mit 50 ccm Benzol und 50 ccm Äther verdünnte Lösung des 4-Lithium-m-bitolyls wird auf –10°C

abgekühlt, bei intensivem Rühren im Verlaufe von 2 Stunden mit 4,4 g Bicyclohexyl-4,4'-dion (XIII) — gelöst in 150 ccm Äther/Benzol — umgesetzt und das Carbinol nach 9 a) aufgearbeitet; Auswaage: 9,2 g.

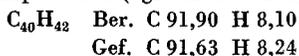
Das Dicarbinol (XVI a) löst sich gut in Alkohol und Benzol, weniger gut in Äther und schlecht in Petroläther. Eine oftmals aus Benzol/Petroläther umkristallisierte Probe lieferte einen Schmelzpunkt von 184°C (vgl. Anm. zu 10 a)).



b) 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,5<sup>2</sup>,6<sup>3</sup>-Tetramethyl-3<sup>2</sup>,3<sup>4</sup>,5<sup>4</sup>,1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,6<sup>3</sup>-oktahydro-p-sexiphenyl (XVI b)

8,5 g Dicarbinol (XVI a) werden in einer Mischung von 150 ccm Acetylchlorid und 100 ccm Benzol dehydratisiert und gemäß 8 b) aufgearbeitet; Auswaage: 7,3 g.

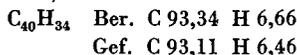
Die Verbindung löst sich gut in Benzol, schlecht in Alkohol und Petroläther. Die Lösungen fluoreszieren blau; Schmp.: 168°C (vgl. Anm. zu 10 b)).



c) 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,5<sup>2</sup>,6<sup>3</sup>-Tetramethyl-p-sexiphenyl (XVI)

6,8 g der Oktahydroverbindung (XVI b) werden mit 13,5 g Chloranil in 200 ccm Xylol dehydratisiert (vgl. 8 c)); die noch warme Reaktionsmischung wird mit 400 ccm Benzol verdünnt und nach 8 c) aufgearbeitet. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Cyclohexan, Auswaage: 5,0 g.

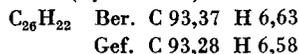
Die Verbindung löst sich gut in allen aromatischen Lösungsmitteln, weniger gut in Cyclohexan, schlecht in Petroläther. Die Substanz selbst und ihre Lösungen fluoreszieren blau; Schmp.: 200°C (Cyclohexan).



### 13. 2<sup>3</sup>,3<sup>2</sup>-Dimethyl-p-quaterphenyl (XIX)

15 g Diacetyl-m-tolidin (XVII) werden in 200 ccm Eisessig heiß gelöst, nach raschem Abkühlen auf 20°C 100 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt und bei 8°C bis zur Sättigung N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingeleitet. Die Lösung wird mit Eiswasser verdünnt, die ausgeschiedene Nitrosoverbindung (XVIII) rasch abfiltriert, scharf abgesaugt, in 250 ccm Benzol gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich im Verlaufe von 4 Stunden auf 60°C erwärmt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel abgetrennt, und das Produkt durch Destillation isoliert; Sdp.<sub>0,01</sub>: 190–210°C. Das Rohprodukt wird in benzolischer Lösung chromatographisch über sauer eingestelltem Aluminiumoxyd von den anhaftenden Azoverbindungen befreit und zur Reinigung zweimal aus Cyclohexan/Petroläther umkristallisiert; Auswaage (XIX): 3,55 g.

Die Verbindung löst sich gut in Benzol, weniger gut in Cyclohexan, schlecht in Petroläther und Alkohol; Schmp.: 176°C (Cyclohexan).



### 14. Nitrierung des m-Bitolyls (XX)

4-Nitro-3,3'-dimethylbiphenyl (XXI)

10 g m-Bitolyl (XX) werden in 50 ccm Eisessig bei 40°C mit 6 ccm Salpetersäure (D: 1,48) — gelöst in 10 ccm Eisessig — unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde ni-

triert. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, schließlich mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen und nach dem Waschen und Trocknen der Destillation unterworfen; Auswaage: 10,2 g; Sdp.<sub>1,5</sub>: 135°C; Schmp.: 60°C.

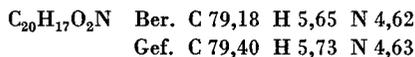
Die Reduktion der Nitroverbindung (XXI) liefert das mit Ic bezeichnete Amin; Schmp.: 55–56°C; die nachfolgende Acylierung das mit 1b) bezeichnete N-Acetylderivat; Schmp.: 137°C.

### 15. Substitution des 1<sup>2,3</sup>-Dimethyl-p-terphenyls (XI)

#### a) 1<sup>1</sup>-Nitro-1<sup>2,3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXII)

3 g Dimethyl-p-terphenyl (XI) werden in 100 ccm Eisessig bei 70°C gelöst; bei dieser Temperatur werden 0,5 ccm Salpetersäure (D: 1,49) – gelöst in 10 ccm Eisessig – und gleich anschließend 1 ccm Schwefelsäure – gelöst in 10 ccm Eisessig – zugesetzt; nach einer Stunde wird die Reaktion abgebrochen, mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen, die Lösung nach dem Waschen und Trocknen zur Entfernung von Verunreinigungen über Aluminiumoxyd chromatographiert, die Lösung eingengt und das Produkt zur Kristallisation gebracht; Auswaage (XXII): 2,1 g.

Die Verbindung löst sich gut in Benzol, schlecht in Alkohol, Äther und Petroläther. Aus i-Propanol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 118°C.



#### b) 1<sup>1,3</sup>-Dinitro-1<sup>2,3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXIII)

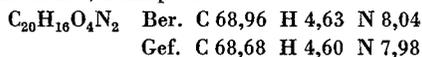
##### α) Aus (XI)

1 g Dimethyl-p-terphenyl (XI) werden in 35 ccm Eisessig gelöst und bei 70°C 0,35 ccm Salpetersäure (D: 1,49) – gelöst in 5 ccm Eisessig – und 0,5 ccm Schwefelsäure – mit 5 ccm Eisessig verdünnt – zugesetzt. Die Reaktion wird nach 1 Stunde abgebrochen, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgetrennt und aus Benzol umkristallisiert; Auswaage: 0,48 g.

##### β) Aus (XXII)

0,23 g Mononitro-dimethyl-p-terphenyl (XXII) werden in 15 ccm Eisessig mit 0,035 ccm Salpetersäure und 0,5 ccm Schwefelsäure wie unter b α) nitriert und aufgearbeitet; Auswaage: 0,16 g.

Das 1<sup>1,3</sup>-Dinitroderivat des Dimethyl-p-terphenyls (XI) ist schwer löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und Äther; Schmp.: 267°C.



Aus den Mutterlaugen der mit bα) und bβ) bezeichneten Nitrierungsansätze konnten wir noch ein weiteres, einheitliches Dinitroderivat isolieren, das wahrscheinlich ein 1<sup>1,3</sup>-Disubstitutionsprodukt darstellt; Schmp.: 158°C.

Ber. N 8,04

Gef. N 8,03

#### c) 1<sup>1</sup>-Amino-1<sup>2,3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXIV)

2 g 1<sup>1</sup>-Nitro-dimethyl-p-terphenyl (XXII) werden bei Zimmertemperatur in i-Propanol bei Gegenwart von Raney-Nickel katalytisch reduziert; nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels, Auswaage: 1,75 g.

Das Amin (XXIV) ist eine farblose, in Lösung stark fluoreszierende Substanz; Schmp.: 105°C (Methanol).

$C_{20}H_{19}N$  Ber. C 87,87 H 7,01 N 5,12  
Gef. C 87,37 H 7,08 N 5,06

Acetylderivat; Schmp.: 217°C.

$C_{22}H_{21}ON$  Ber. C 83,77 H 6,71 N 4,44  
Gef. C 83,50 H 6,69 N 4,34

d) 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Diamino-1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXV)

0,17 g 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Dinitro-dimethyl-p-terphenyl (XXIII) werden in 150 ccm i-Propanol wie unter c) reduziert; Auswaage (XXV): 0,12 g; Schmp.: 176°C (Methanol).

$C_{20}H_{20}N_2$  Ber. C 83,29 H 6,99 N 9,71  
Gef. C 82,81 H 7,05 N 9,41

Diacetylderivat; Schmp.: 347°C (Zers.).

$C_{24}H_{24}N_2O_2$  Ber. C 77,39 H 6,50 N 7,52  
Gef. C 77,15 H 6,52 N 7,67

e) 1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXVI)

1,5 g 1<sup>1</sup>-Amino-dimethyl-p-terphenyl werden in Benzol gelöst, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat der Base hergestellt, das Salz in 10 ccm verdünnter Salzsäure mit 0,4 g Natriumnitrit diazotiert, die Lösung mit einer wässrigen Lösung von 2,5 g Natriumjodid vereinigt und auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene Produkt wird in Benzol aufgenommen, chromatographisch mit sauer eingestelltem Aluminiumoxyd von Azoverbindungen befreit und aus tert. Butanol umkristallisiert; Auswaage: 0,78 g; Schmp.: 128°C.

Das 1<sup>1</sup>-Jod-dimethyl-p-terphenyl (XXVI) ist in aromatischen Lösungsmitteln gut, in Alkohol, Äther und Petroläther schlecht löslich.

$C_{20}H_{17}J$  Ber. C 62,51 H 4,46 J 33,03  
Gef. C 62,58 H 4,66 J 32,32

f) 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Dijod-1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXVII)

0,1 g 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Diamino-dimethyl-p-terphenyl wird wie unter c) beschrieben in das Chlorhydrat übergeführt, das Salz in 5 ccm verdünnter Salzsäure mit 0,05 g Natriumnitrit tetrazotiert, die Lösung mit 1 g Natriumjodid behandelt und gemäß c) aufgearbeitet; Auswaage: 0,03 g.

Das 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Dijod-dimethyl-p-terphenyl (XXVII), Schmp.: 224°C, ist in aromatischen Lösungsmitteln schwer, in Alkohol, Äther und Petroläther praktisch unlöslich.

$C_{20}H_{16}J_2$  Ber. C 47,08 H 3,16 J 49,75  
Gef. C 46,97 H 3,21 J 49,66

g) 1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXVI)

Eine Lösung von 2,4 g Dimethyl-p-terphenyl (XI) wird in 50 ccm Eisessig mit 1,15 g Jod und 3,5 g Natriumpersulfat unter gutem Rühren bis zum Verschwinden der Jodfarbe (ca. 7 Stunden) am Rückfluß erhitzt; das Reaktionsprodukt wird durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden, in Benzol aufgenommen, färbende Verunreinigungen chromatographisch abgetrennt und nach Entfernung des Benzols aus Alkohol umkristallisiert; Auswaage: 2 g.

Über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene

h) 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Dijod-1<sup>2</sup>,3<sup>3</sup>-dimethyl-p-terphenyl (XXVII)

1,5 g Dimethyl-p-terphenyl (XI) werden wie unter g) mit 1,5 g Jod umgesetzt, wie dort beschrieben aufgearbeitet und aus Benzol umkristallisiert.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST, der BADISCHEN ANILIN-UND SODAFABRIK, den FARBENFABRIKEN BAYER und der FIRMA GIULINI für wertvolle Chemikalien. Unser besonderer Dank gilt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Überlassung wissenschaftlicher Geräte.