

Über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene

7. Mitteilung¹

Von W. KERN, W. GRUBER² und H. O. WIRTH

(Eingegangen am 17. März 1960)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird über die Synthese methylsubstituierter p-Oligophenylene bis zum Kondensationsgrad 8 berichtet.

Die Darstellung der dafür benötigten Ausgangsprodukte wird ausführlich behandelt. Die Synthese wird nach früher beschriebenen Verfahren, der ULLMANN-Reaktion und der Metallorgano-Carbonyl-Reaktion, durchgeführt.

SUMMARY:

The synthesis of methyl-substituted p-oligophenylenes up to a degree of condensation of 8 is reported.

The preparation of the starting materials is thoroughly discussed. The synthesis is carried out according to previous described methods, to the ULLMANN-reaction and to the organo-metallic-carbonyl-reaction.

A. Einleitung

In vorhergehenden Mitteilungen wurde über die Synthese methyl-³) und methoxylsubstituierter¹) p-Oligophenylene berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß die Substitution eine wirksame Maßnahme darstellt, um die sehr schlechte Löslichkeit dieser Verbindungsklasse zu verbessern. Hier soll über den Fortgang dieser Untersuchungen bei methylsubstituierten p-Oligophenylenen berichtet werden.

Die für die Synthese dieser Verbindungen angewandten Verfahren – nämlich die ULLMANN-Reaktion und die Metallorgano-Carbonylreaktion (in Anlehnung an MAYER und SCHIFFNER^{3a}) – wurden schon früher erörtert³). Obwohl diese Synthesewege grundverschieden sind, ergänzen oder vereinfachen sie sich jedoch weitgehend; denn in beiden Fällen werden aromatische Jodverbindungen als Ausgangsprodukte benötigt; die erhaltenen Endprodukte sind aber verschieden.

¹) 6. Mitt.: W. KERN, H. W. EBERSBACH und I. ZIEGLER, Makromolekulare Chem. **31** (1959) 154.

²) W. GRUBER, Dissertation Mainz 1958 (D 77).

³) W. KERN, M. SEIBEL und H. O. WIRTH, Makromolekulare Chem. **29** (1959) 164; vgl. auch: W. KERN und H. O. WIRTH, Kunststoffe-Plastics **6** (1959) 12.

^{3a}) F. MAYER und R. SCHIFFNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **65** (1932) 1337.

Das Vorhaben, beide Syntheseverfahren tiefer auszuschöpfen, hing natürlich von der Möglichkeit ab, geeignete aromatische Jodverbindungen leicht zugänglich zu machen. Über das aus diesem Anlaß entwickelte Jodierungsverfahren wird an anderer Stelle berichtet⁴⁾. Damit war auch der Weg eröffnet, die niederen Homologen als Ausgangsprodukte für die Darstellung der höheren heranzuziehen.

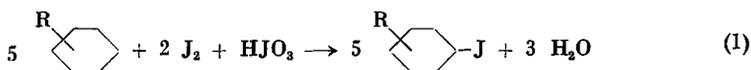
Im Hinblick auf die Synthese einer lückenlosen homologen Reihe galt es ferner, entsprechende cyclische Diketone als Ausgangsprodukte für die Metallorgano-Carbonylreaktion bereitzustellen.

Im folgenden soll zunächst die Darstellung der Ausgangsprodukte und dann die Synthese einiger methylsubstituierter p-Oligophenylene behandelt werden.

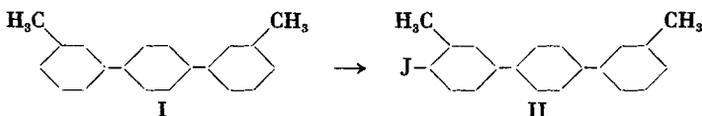
B. Die Darstellung der Ausgangsprodukte

I. Jodverbindungen

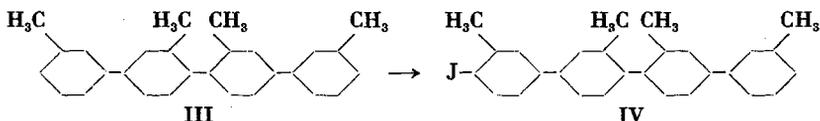
Die direkte Jodierung methylsubstituierter p-Oligophenylene verläuft nach dem neuen Verfahren⁴⁾ sehr glatt.



Gemäß (1) konnten wir mit Jod und Jodsäure, in wasserhaltigem Eisessig als Lösungsmittel und unter der katalytischen Wirkung von Schwefelsäure, immer einen vollständigen Jodumsatz erzielen. Die schon früher beschriebene, einseitige Jodierung des 1²,3³-Dimethyl-p-terphenyls(I)³⁾*) nach ELBS und JAROSLAWZEW⁵⁾ erbrachte unter diesen Bedingungen eine viel höhere Ausbeute.



Von 1²,2³,3²,4³-Tetramethyl-p-quaterphenyl (III) ausgehend, konnten wir auch die Monojodverbindung IV darstellen.



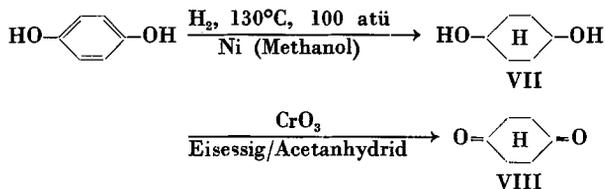
*) Zur Nomenklatur vgl. ³⁾.

⁴⁾ H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN und W. KERN, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁵⁾ R. ELBS und A. JAROSLAWZEW, J. prakt. Chem. **88** (1913) 92.

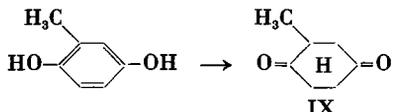
so erhaltenen Cyclohexanole zu den entsprechenden Cyclohexanon.

In Anlehnung an Arbeiten von **SENDERENS/ABOULEC**⁸⁾ und **SABETAY/ BLEGER**⁹⁾ ergibt sich für das schon früher verwendete Cyclohexan-1,4-dion (VIII)^{3,1)} eine bequeme Darstellung:



Nach **HERRMANN**¹⁰⁾ und **MEERWEIN**¹¹⁾ ist dieses Diketon (VIII) auch über den Succinylbernsteinsäureester zugänglich. **BIRCH**¹²⁾ konnte durch Reduktion des Hydrochinon-dimethyläthers mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach **HÜCKEL** und **BRETSCHNEIDER**¹³⁾ den Enoläther dieser Verbindung erhalten. Bei der nachfolgenden Spaltung mit Salzsäure soll (VIII) entstehen; über die Ergiebigkeit der letzten Reaktionsstufe werden keine Angaben gemacht.

Vom Toluhydrochinon ausgehend gelang nach dem oben skizzierten Syntheseweg die Darstellung des 2-Methylcyclohexan-1,4-dions (IX).



Diese Verbindung wurde bereits von **HELPERICH**¹⁴⁾ beschrieben; der von ihm eingeschlagene Weg führt aber über mehrere, z. T. wenig ergiebige Stufen.

Auf die Unbeständigkeit monocyclischer 1,4-Diketone wurde schon früher hingewiesen^{3,1)}. Wir konnten inzwischen feststellen, daß sie sehr leicht autoxydieren. Ihre Labilität erschwert nicht allein ihre Handhabung, sie beeinträchtigt auch in bis jetzt noch ungeklärter Weise ihre Reaktivität.

Obwohl **BAEYER** und **NOYES**¹⁵⁾ dem Cyclohexan-1,4-dion eine Enolisierungstendenz absprechen, scheint seine besonders in alkalischem Milieu ausgeprägte Autoxydationsempfindlichkeit doch damit im Zusammenhang zu stehen.

⁸⁾ J. B. **SENDERENS** und J. **ABOULEC**, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **173** (1921) 1366.

⁹⁾ S. **SABETAY** und J. **BLEGER**, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **191** (1930) 103.

¹⁰⁾ F. **HERRMANN**, Liebigs Ann. Chem. **211** (1882) 322.

¹¹⁾ H. **MEERWEIN**, Liebigs Ann. Chem. **398** (1913) 248.

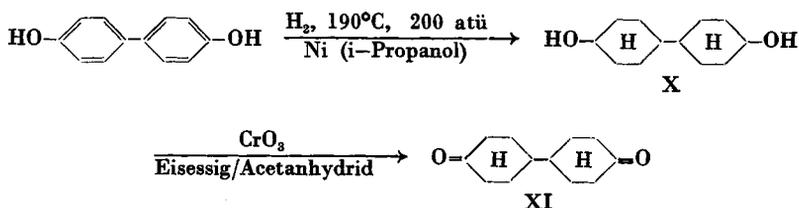
¹²⁾ A. J. **BIRCH**, J. chem. Soc. (London) **1947** 105.

¹³⁾ W. **HÜCKEL** und H. **BRETSCHNEIDER**, Liebigs Ann. Chem. **540** (1939) 157.

¹⁴⁾ B. **HELPERICH**, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 155.

¹⁵⁾ A. **BAEYER** und W. A. **NOYES**, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 2170.

Daß das Metallorgano-Carbonylverfahren mit bicyclischen Diketonen bedeutend günstiger gestaltet werden kann, wurde in vorausgehenden Mitteilungen schon hervorgehoben. Bisher wurden aber keine experimentellen Einzelheiten zu ihrer Darstellung mitgeteilt:



Die katalytische Hydrierung des p,p'-Biphenols zum Bicyclohexyl-4,4'-diol (X) wurde erstmals von WALDELAND, ZARTMANN und ADKINS¹⁶⁾ durchgeführt*). Daraus konnte SCHAEFGEN¹⁷⁾ durch katalytische Dehydrierung das Bicyclohexyl-4,4'-dion (XI) darstellen. Für die Oxydation des Bicyclohexandiols X zum Bicyclohexyl-4,4'-dion XI bewährte sich Chromtrioxyd in Eisessig/Essigsäureanhydrid.

Bei der Darstellung methylsubstituierter Bicyclohexyl-4,4'-dione mußten aber einige Schwierigkeiten überwunden werden.

Für die Gewinnung der methylsubstituierten Biphenole konnten wir wohl auf entsprechende Benzidinbasen zurückgreifen. Die in der Literatur für die Verkochung tetrazotierter Tolidine angegebenen Vorschriften¹⁹⁻²³⁾ erwiesen sich aber für die Herstellung größerer Mengen der Bikresole als nicht brauchbar.

Deshalb führten wir den Verkochungsprozeß in Gegenwart von Toluol als zweiter Phase aus²⁴⁾. Diese Maßnahme ermöglichte es, die sonst unvermeidbare Verharzung des Reaktionsgemisches vollkommen zu unter-

*) Die Hydrierung des Biphenols führten zuerst die DEUTSCHEN HYDRIERWERKE AG¹⁸⁾ für uns aus; wir danken an dieser Stelle, besonders Herrn Prof. Dr. B. BLASER, für die wertvolle Hilfe.

¹⁶⁾ C. R. WALDELAND, W. ZARTMANN und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4234.

¹⁷⁾ J. R. SCHAEFGEN, U.S. Pat. 2.496.960; C.A. **44** (1950) 4927; vgl. auch: A. L. WILDS, C. H. SCHUNK und C. H. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 1733.

¹⁸⁾ Vgl. W. HENTRICH, D.B. Pat. 849.242; C.A. **47** (1953) 6980.

¹⁹⁾ A. GERBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 749.

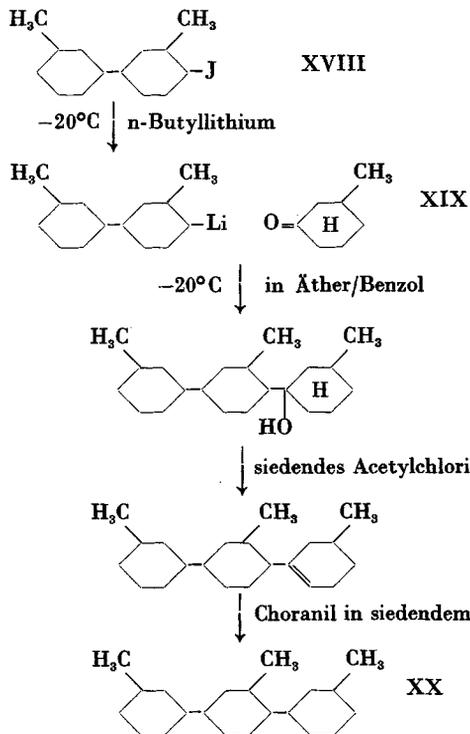
²⁰⁾ P. L. HOBBS, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 167.

²¹⁾ G. SCHULZ und G. RHODE, Z. Farben- und Textilchemie **1** (1902) 567; C. **1902** II, 1447.

²²⁾ I. V. KOSTIR und M. SULC, Chem. Listy **44** (1950) 118; C. **1951** I, 1568.

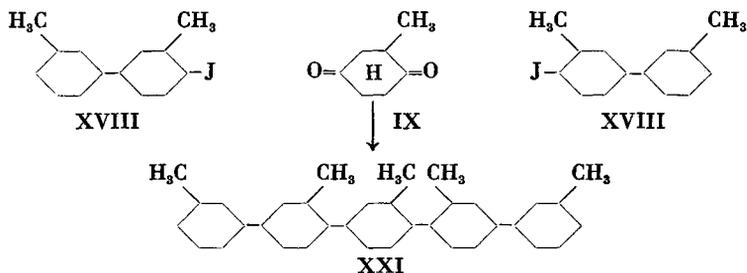
²³⁾ H. BROCKMANN und A. DORLARS, Chem. Ber. **85** (1952) 1172, 1180.

²⁴⁾ Vgl. A. W. TITHERLEY und D. P. HUDSON, U.S. Pat. 1.878.061; C. **1933** I, 2315.



1²,2³,3³-Trimethyl-p-terphenyl

Mit der gleichen Jodverbindung (XVIII), aber von dem bifunktionellen 2-Methyl-cyclohexan-1,4-dion (IX) ausgehend, erhielten wir ein Pentamethyl-p-quinquiphenyl (XXI).



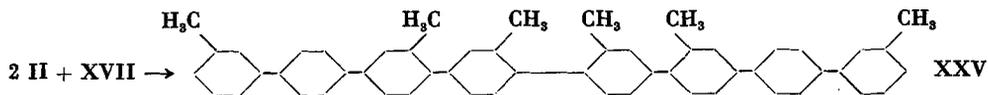
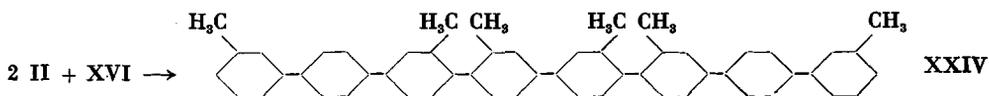
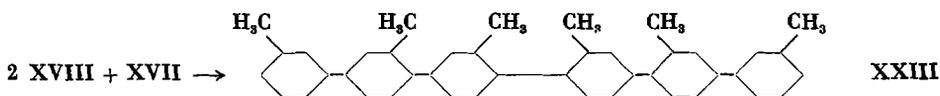
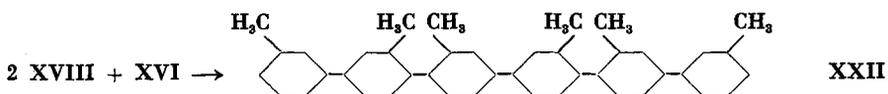
1²,2³,3³,4²,5³-Pentamethyl-p-quinquiphenyl

²⁶⁾ A. ORECHOW, J. russ. physik. chem. Ges. **48** (1917) 1702.

²⁷⁾ R. T. ARNOLD, C. J. COLLINS und W. ZENK, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 147.

Bei der Anwendung methylsubstituierter Carbonylkomponenten fallen die cycloaliphatischen Zwischenstufen als Gemische vieler isomerer Formen an. Auf deren Isolierung und nähere Charakterisierung wurde deshalb häufig verzichtet.

Die mit den methylsubstituierten Bicyclohexyl-4,4-dionen XVI und XVII synthetisierten Verbindungen sind nachstehend zusammengestellt; die zwei mittleren Benzolringe sind aus dem jeweiligen Diketon hervorgegangen:

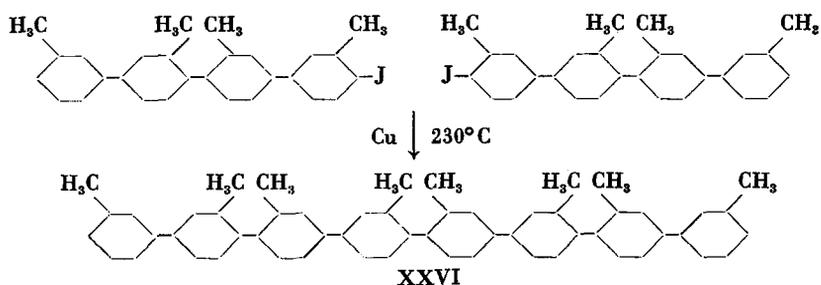


Bei den Hexamethyl-p-octiphenylen XXIV und XXV wurden nur geringe Ausbeuten erzielt. Es sind verschiedene Gründe dafür anzuführen; ganz gewiß liegt aber die Ursache nicht allein im Umsatz, sondern auch in der geringen Kristallisationstendenz dieser Verbindungen; diese Eigenschaft erschwert ihre Handhabung sehr. Vielleicht bietet hier die Anwendung der Säulenchromatographie noch gewisse Fortschritte.

II. Die ULLMANN-Reaktion

Sie besitzt bei weitem nicht die Variationsfähigkeit der Metallorganocarbonyl-Reaktion. Was sie aber vor allen Biarylverknüpfungsreaktionen auszeichnet, ist die Einfachheit der methodischen Durchführung.

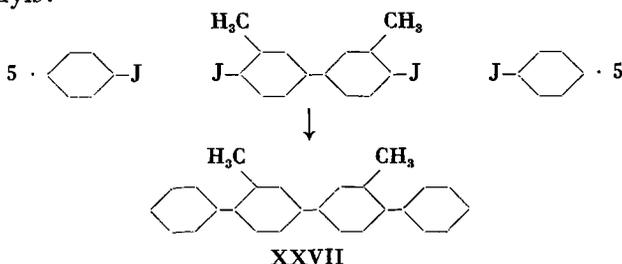
Als Beleg dafür, daß sich beide Syntheseverfahren ergänzen, sei die Darstellung des Oktomethyl-p-octiphenyls angeführt:



1²,2³,3²,4³,5²,6³,7²,8³-Oktomethyl-p-octaphenyl

Diese Verbindung XXVI wurde zwar nur mit mäßiger Ausbeute erhalten, sie hätte aber nach dem **MAYER-SCHIFFNER**-Verfahren, mangels geeigneter Ausgangsprodukte, nicht dargestellt werden können. Die Synthese dieses Octaphenyls erschien uns deshalb so erstrebenswert, weil sich damit ein weiteres Glied einer echten homologen Reihe ergab.

Daß aber auch der **ULLMANN**-Reaktion eine gewisse Abwandlungsfähigkeit zukommt, zeigte sich bei der Darstellung eines Dimethyl-p-quaterphenyls:



2²,3³-Dimethyl-p-quaterphenyl

Bei dieser Synthese wurden Erkenntnisse des Duplikationsverfahrens²⁸⁾ verwertet. Um einer Polykondensation des bifunktionellen 4,4'-Dijod-3,3'-dimethyl-biphenyls zu begegnen, wurde das Jodbenzol im größeren Überschuß eingesetzt, und zwar auf 1 Mol Dijodverbindung 10 Mole Jodbenzol angewandt. Das dadurch in größerer Menge gebildete Biphenyl konnte leicht abgetrennt werden.

III. Vergleichender Überblick und Diskussion

Die wichtigsten Eigenschaften der methylsubstituierten p-Oligophenylene wurden in früheren Mitteilungen schon diskutiert³⁾.

²⁸⁾ W. KERN und K. J. RAUTERKUS, Makromolekulare Chem. **23** (1958) 221.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte und Löslichkeitsdaten der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wiedergegeben. Das Leitmotiv dieser Untersuchungen war die Darstellung einer echten homologen Reihe. Wenn man vom „Heptameren“ absieht, dann konnte dieses Ziel bis zum Kondensationsgrad 8 erreicht werden. Das bereits beschriebene 1²,2³,3²,4³-Tetramethyl-p-quaterphenyl (III)³, ein Glied dieser homologen Reihe, wurde mit in die Tabelle aufgenommen.

Tab. 1. Löslichkeit in Toluol bei 20 °C und Schmelzpunkte methylsubstituierter p-Oligophenylene

Formel	Nr.	Löslichkeit in Toluol (g/l)	Schr (°C)
	XX	extrem hoch	50
	III	> 500	73
	XXVII	135	141
	XXI	146	125
	XXIII	130	140
	XXII	87	142
	XXIV	10,5	206
	XXV	7	195
	XXVI	13	259

Anhand der homologen Reihe, die durch die Verbindungen XX, III, XXI, XXII und XXVI repräsentiert wird, erhoffen wir, Rückschlüsse auf die Löslichkeit entsprechender Polyphenylene zu gewinnen.

Wenn man die Löslichkeit dieser Verbindungen in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad graphisch darstellt (Abb. 1), dann erhält man einen hyperbelähnlichen Kurvenzug. Mit zunehmendem Kondensationsgrad nimmt also die Löslichkeit dieser homologen methylsubstituierten p-Oligophenylene ab; dies geschieht aber mit einer solchen Stetigkeit, daß man hinsichtlich der Löslichkeit entsprechender Polyphenylene zu ungünstigen Prognosen kommt.

Vergleicht man damit die Löslichkeitskurve der unsubstituierten p-Oligophenylene, dann stellt man fest, daß die Kurvenform ähnlich ist. Das Absinken der Löslichkeit von sehr hohen Werten zu sehr niedrigen vollzieht sich hier in einem noch viel kleineren Bereich des Kondensationsgrades.

Der löslichkeitsverbessernde Effekt der substituierten Methylgruppen wird durch dieses Diagramm sehr anschaulich demonstriert.

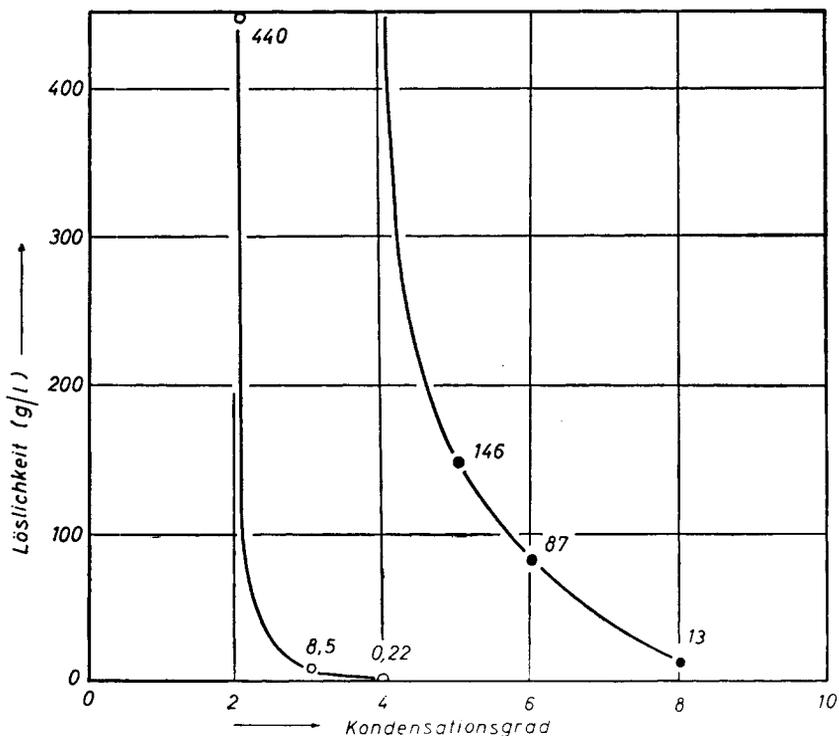


Abb. 1. Abhängigkeit der Löslichkeit vom Kondensationsgrad bei unsubstituierten (o) und bei methylsubstituierten (●) p-Oligophenylene (Toluol, 20°C)

D. Experimenteller Teil

1. Jodierung von *1*²,*3*³-Dimethyl-*p*-terphenyl (I)

Bei 80 °C wird eine Lösung von 23,7 g Dimethyl-*p*-terphenyl (I) in 600 ccm Eisessig bis zur Trübung mit Wasser (ca. 30 ccm) versetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 7,5 g Jod, 3,6 g Kaliumjodat, 8 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugefügt. Sodann wird die gut gerührte Reaktionsmischung bis zum Verschwinden der Jodfarbe (ca. 4 Stunden) auf 80 °C erwärmt.

Nach Entfernung der Hauptmenge des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgeschieden und abfiltriert. Beim Lösen in Benzol bleibt das *1*¹,*3*⁴-Dijod-*1*²,*3*³-dimethyl-*p*-terphenyl (V) zurück (ca. 1,5 g). Nach chromatographischer Reinigung in Benzol an basischem Aluminiumoxyd und zweimaliger Umkristallisation aus Butylacetat werden 20 g (71 % d.Th.) *1*¹-Jod-*1*²,*3*³-dimethyl-*p*-terphenyl (II), Schmp.: 124 °C, erhalten.

2. Jodierung von *1*²,*2*³,*3*²,*4*³-Tetramethyl-*p*-quaterphenyl (III)

Wie unter 1) wird eine Lösung von 8,5 g Tetramethyl-*p*-quaterphenyl (III) in 200 ccm Eisessig bei 80 °C bis zur Trübung mit Wasser versetzt und dann wieder abgekühlt. Nach Zusatz von 4 ccm Schwefelsäure, 1,7 g Jod, 0,65 g Jodsäure und 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird bei 80 °C bis zum Verschwinden der Jodfarbe gerührt.

Das nach 1) isolierte Rohprodukt wird in Benzol/Petroläther chromatographisch gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der zähflüssige Rückstand in ca. 60 ccm *n*-Hexan gelöst und durch fraktionierende Kristallisation von der Dijodverbindung (ca. 0,35 % d.Th.) befreit. Aus Essigester umkristallisiert schmilzt das *1*¹,*4*⁴-Dijod-*1*²,*2*³,*3*²,*4*³-tetramethyl-*p*-quaterphenyl (VI) scharf bei 159 °C.

Das aus etwa gleichen Teilen Ausgangsprodukt (III) und *1*¹-Jod-*1*²,*2*³,*3*²,*4*³-tetramethyl-*p*-quaterphenyl (IV) bestehende Gemisch wird nicht weiter aufgetrennt (vgl. Abschn. BI bzw. D14).

3. Darstellung von Cyclohexan-1,4-dion (VIII)

a) Cyclohexan-1,4-diol (VII)

200 g Hydrochinon werden in 400 ccm Methanol in Gegenwart von 10 g RANEY-Nickel bei 130 °C und 100–150 atü H₂ bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Abtrennung des Katalysators durch Zentrifugieren wird das Lösungsmittel abdestilliert; die letzten Reste werden im Vakuum entfernt; Ausbeute: praktisch quantitativ.

b) Cyclohexan-1,4-dion (VIII)

Eine Lösung von 20 g Cyclohexan-1,4-diol (VII) in 80 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid wird bei 5 °C unter Rühren im Verlaufe von 2¹/₂–3 Stunden mit einer Lösung von 25 g Chromtrioxyd in etwa 150 ccm Essigsäureanhydrid versetzt.

Das Lösen des Chromtrioxyds in Acetanhydrid dauert längere Zeit. Eine Beschleunigung dieses Vorganges durch Erwärmen kann zu schweren Explosionen führen. Daher ist es unbedingt ratsam, diese Lösung in der Kälte anzusetzen!

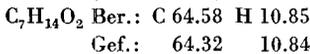
Nach Entfernung des Kühlbades wird das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden bei 25 °C weitergerührt; dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; die letzten Reste werden mit Methanol und Chloroform destillierend ausgeschleppt. Der Rückstand, eine

dunkelgrüne, spröde Masse, wird im Soxhlet mit Äther extrahiert. Beim Abkühlen scheidet sich das Keton kristallin aus. Zur Reinigung wird die Verbindung in Methylenchlorid gelöst und über neutralem Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe I chromatographiert; die durchlaufende Lösung wird unter Stickstoff aufgefangen (vgl. Abschn. BII). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum unter Stickstoff werden ca. 10 g (50% d. Th.) reines Cyclohexan-1,4-dion (VIII) erhalten; Schmp.: 78 °C.

4. Darstellung von 2-Methyl-cyclohexan-1,4-dion (IX)

a) 2-Methyl-cyclohexan-1,4-diol

100 g Toluhydrochinon werden in 200 ccm Methanol in Gegenwart von 10 g RANEY-Nickel bei 160 °C und 120–150 atü H₂ hydriert. Das von Katalysator und Lösungsmittel befreite Hydrierungsprodukt wird destilliert; Sdp._{0,5}: 114–125 °C; Ausbeute: 85,5 g (81% d. Th.); zähe, sirupöse Masse.



b) 2-Methyl-cyclohexan-1,4-dion (IX)

25 g des nach 4a) erhaltenen 2-Methyl-cyclohexan-1,4-diols werden in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff mit einer Lösung von 26 g Chromtrioxyd in Essigsäureanhydrid, wie unter 3b) beschrieben, behandelt und aufgearbeitet.

Das nach der Ätherextraktion erhaltene Produkt wird destilliert; Sdp._{0,01}: 70–72 °C; Ausbeute: 17 g (70% d. Th.). Aus dem flüssigen Destillat scheiden sich nach längerem Stehen 6–7 g 2-Methyl-cyclohexan-1,4-dion kristallin aus. Nach der Umkristallisation aus Äther erhält man silberglänzende Blättchen, die bei 50 °C¹⁴) schmelzen.

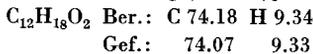
5. Darstellung von Bicyclohexyl-4,4'-dion (XI)

a) Bicyclohexyl-4,4'-diol (X)

200 g 4,4'-Dioxybiphenyl (p,p'-Biphenol) werden in 600 ccm Isopropanol bei Gegenwart von 35 g RANEY-Nickel, das in Isopropanol bei 200–250 °C vorreduziert wurde, bei 190 °C und 200 atü H₂ in 90–95proz. Ausbeute zum Bicyclohexyl-4,4'-diol vom Schmelzpunkt 203–205 °C hydriert. Wird die Temperatur über 200 °C gesteigert, dann entsteht 4-Oxybicyclohexyl als Nebenprodukt (vgl. Abschn. BII).

b) Bicyclohexyl-4,4'-dion (XI)

20 g fein gepulvertes Bicyclohexyl-4,4'-diol werden in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid aufgeschlemmt und bei 10 °C unter Rühren mit einer Lösung von 14 g Chromtrioxyd in 80 ccm Essigsäureanhydrid behandelt (2–2^{1/2} Stunden). Die Aufarbeitung erfolgt nach 3b); jedoch wird das Reaktionsgemisch mit Benzol extrahiert. Die getrocknete benzolische Lösung wird chromatographisch an Aluminiumoxyd (ca. 15 ccm Schüttvolumen) gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand (ca. 16 g) aus Benzol/Petroläther unkristallisiert. Ausbeute: 14,5–15 g (73–75% d. Th.); Schmp.: 114 °C.



6. Darstellung von 3,3'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4-dion (XVI)

a) 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxybiphenyl (o-Bikresol) (XII)

Zur Reinigung des o-Tolidins werden 63,7 g (0,3 Mol) der rohen Base in einer Mischung von 900 ccm Wasser und 50 ccm konzentrierter Salzsäure heiß gelöst. Nach Zusatz von

Aktivkohle wird filtriert. Beim Versetzen des Filtrates mit 150 ccm konzentrierter Salzsäure scheidet sich beim Abkühlen auf 0 °C das zweifache Chlorhydrat des *o*-Tolidins als rein weiße Kristallmasse aus.

28,5 g (0,1 Mol) des oben erhaltenen *o*-Tolidindichlorhydrats werden in 250 ccm Wasser suspendiert. Nach Zusatz von 30 ccm konzentrierter Salzsäure wird bei 0–5 °C mit 14,3 g Natriumnitrit (gelöst in 40 ccm Wasser) tetrazotiert.

Die klare Tetrazoniumlösung wird innerhalb 2 Stunden in eine siedende und gut gerührte Mischung von 450 ccm Wasser, 50 ccm Phosphorsäure (80%ig) und 350 ccm Toluol eingetrofft. Aus der eingegengten (~ 150 ccm) organischen Phase scheidet sich das Bikresol in der Kälte (0 °C) praktisch quantitativ aus. Aus der wäßrigen Phase scheidet sich in der Kälte ein weiterer Anteil dieser Verbindung ab. Das Rohprodukt wird zur Reinigung destilliert; Sdp._{0,05}: 180–190 °C; Ausbeute: 19,2 g (90% d.Th.); Schmp.: 154 °C (Methanol/Wasser).

b) 3,3'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-diol (XIV)

70 g *o*-Bikresol (XII) werden in 150 ccm Isopropanol bei Gegenwart von 70 g RANEY-Nickel bei 160 °C und 150 atü H₂ zum Dimethylbicyclohexyl-4,4'-diol hydriert. Nach Abtrennung des Katalysators, der zweckmäßig nochmals mit 150 ccm Isopropanol ausgekocht wird, und nach Entfernung des Lösungsmittels (zum Schluß im Vakuum) erhält man das Hydrierungsprodukt als weiße, feste Masse; Ausbeute: praktisch quantitativ.

C₁₄H₂₆O₂ Ber.: C 74.28 H 11.58

Gef.: 74.60 11.45

c) 3,3'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-dion (XVI)

20 g 3,3'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-diol werden, wie unter 5b) beschrieben, mit 13 g Chromtrioxyd behandelt. Nach der chromatographischen Reinigung in Benzol wird das Produkt destilliert; Sdp._{0,2}: 146–150 °C; Ausbeute: 14 g (71% d.Th.).

C₁₄H₂₂O₂ Ber.: C 75.68 H 9.97

Gef.: 75.49 10.21

7. Darstellung von 2,2'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-dion (XVII)

a) 2,2'-Dimethyl-4,4'-dioxybiphenyl (XIII)

Das rohe *m*-Tolidin wird nach 6a) über das Chlorhydrat gereinigt. Für die Lösung von 0,3 Mol Base sind hier 1100 ccm Wasser erforderlich.

Die Verkochung wird analog 6a) durchgeführt. Als organische Phase kann anstelle von Toluol auch sym.-Tetrachloräthan verwendet werden. Wegen der geringen Kristallisationstendenz ist die Aufarbeitung dieses Bikresols etwas erschwert. Das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt; Sdp._{0,04}: 170–180 °C; Ausbeute: 19–19,5 g (90–95% d.Th.); Schmp.: 114–115 °C (Benzol).

b) 2,2'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-diol (XV)

60 g *m*-Bikresol werden gemäß 6b) hydriert. Das Dimethylbicyclohexyl-4,4'-diol wird als halb feste, weiße Substanz erhalten.

c) 2,2'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-dion (XVII)

20 g des Diols XV werden nach 5b) bzw. 6c) zum Dion XVII umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt; Sdp._{0,1}: 150–160 °C; Ausbeute: 14 g (71% d.Th.).

C₁₄H₂₂O₂ Ber.: C 75.68 H 9.97

Gef.: 75.71 9.97

8. Darstellung von 1²,2²,3³-Trimethyl-p-terphenyl (XX)

a) 1²,2²,3³-Trimethyl-1-tetrahydro-p-terphenyl

20 g 4-Jod-m-bitolyl (XVIII) werden bei -20 °C in 180 ccm Äther unter Stickstoff mit 4,5 g Butyllithium (in Form einer benzolischen Maßlösung²⁹) metalliert. Der vorübergehend auf Zimmertemperatur erwärmten Reaktionsmischung wird bei -20 °C unter Rühren eine Lösung von 6,5 g 3-Methylcyclohexanon (XIX) in 40 ccm Äther zugetropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch einige Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser aufgearbeitet; nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 18,8 g einer gelblich gefärbten, öligen Flüssigkeit (Carbinolstufe).

Zur Dehydratisierung wird das so gewonnene Carbinol in 250 ccm Acetylchlorid 3 Stunden lang gekocht; danach wird das Acetylchlorid abdestilliert; die letzten Reste werden mit Methanol und Chloroform herausgeschleppt. Nach einer chromatographischen Reinigung in Cyclohexan wird das Produkt destilliert; Sdp._{0,02}: 140–160 °C; Ausbeute: 7,6 g (42% d. Th., bezogen auf XVIII).

b) 1²,2²,3³-Trimethyl-p-terphenyl (XX)

6,5 g Trimethyl-tetrahydro-p-terphenyl werden in 50 ccm siedendem Xylol mit 11,6 g Chloranil während 48 Stunden aromatisiert. Nach dem Abkühlen wird die dunkelbraun gefärbte Lösung solange mit 2n Natronlauge und Dithionitlösung behandelt, bis die wäßrige Phase farblos bleibt. Nach der chromatographischen Reinigung der Xylollösung über basischem Aluminiumoxyd³) wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert; Sdp._{0,001}: 150–160 °C; Ausbeute: 4 g einer viskosen Flüssigkeit, die mit n-Hexan behandelt kristallin erstarrt; Schmp.: 50 °C.

C₂₁H₂₀ Ber.: C 92.60 H 7.40

Gef.: 92.67 7.70

9. Darstellung von 1²,2³,3²,4²,5³-Pentamethyl-p-quinquiphenyl (XXI)

a) 1²,2³,3²,4²,5³-Pentamethyl-3-dihydro-p-quinquiphenyl

12,5 g 4-Jod-m-bitolyl (XVIII) werden gemäß 8a) in 100 ccm Äther mit 2,6 g Butyllithium metalliert und, wie dort beschrieben, mit 2,6 g 2-Methylcyclohexan-1,4-dion – in 60 ccm Benzol/Äther gelöst – umgesetzt und aufgearbeitet. Das Dicarbinol wird in Acetylchlorid dehydratisiert (vgl. 8a). Nach der chromatographischen Reinigung über Aluminiumoxyd in Benzol wird das Pentamethyl-dihydro-p-quinquiphenyl aus n-Hexan umkristallisiert; Schmp.: 105–115 °C; Ausbeute: 5,3 g.

C₃₅H₃₄ Ber.: C 92.46 H 7.54

Gef.: 92.14 7.43

b) 1²,2³,3²,4²,5³-Pentamethyl-p-quinquiphenyl (XXI)

4,3 g der unter 9a) erhaltenen Dihydroverbindung werden gemäß 8b) in 100 ccm Xylol mit 2,5 g Chloranil aromatisiert. Nach chromatographischer Reinigung in Petroläther und Umkristallisation aus n-Hexan erhält man 3,4 g Pentamethyl-p-quinquiphenyl; Schmp.: 124–125 °C.

C₃₅H₃₂ Ber.: C 92.87 H 7.13

Gef.: 92.39 7.00

²⁹) G. WITTIG, Angew. Chem. 53 (1940) 242.

10. Darstellung von $1^2,2^3,3^2,4^3,5^2,6^3$ -Hexamethyl-*p*-sexiphenyl (XXII)a) $1^2,2^3,3^2,4^3,5^2,6^3$ -Hexamethyl-3,4-oktohydro-*p*-sexiphenyl

20 g 4-Jod-*m*-bitolyl werden nach 8a) mit 4,3 g Butyllithium metalliert. Die so erhaltene Lithiumverbindung wird bei -20°C mit einer Lösung von 6,8 g 3,3'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-dion (XVI) in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Benzol und Äther umgesetzt.

Das aus der organischen Phase isolierte Produkt (22,1 g) wird in 200 ccm Acetylchlorid gemäß 8a) dehydratisiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie dort beschrieben. Aus dem Rohprodukt (17 g) werden im Vakuum bei 10^{-3} Torr die niedermolekularen Verunreinigungen abdestilliert. Der Rückstand (14,5 g) erstarrt zu einem Glas.

b) $1^2,2^3,3^2,4^3,5^2,6^3$ -Hexamethyl-*p*-sexiphenyl (XXII)

14,5 g der nach 10a) erhaltenen Oktohydroverbindung werden gemäß 8b) mit 25,9 g Chloranil in 500 ccm Xylol aromatisiert. Nach chromatographischer Reinigung in Cyclohexan und Entfernung des Lösungsmittels erhält man 10 g Substanz in Form einer glasartigen Masse, die in Petroläther aufgenommen zur Kristallisation kommt. Aus *n*-Hexan umkristallisiert schmilzt die Verbindung XXII bei $141-142^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}$ Ber.: C 92.94 H 7.06

Gef.: 92.84 7.46

11. Darstellung von $1^2,2^3,3^3,4^2,5^2,6^3$ -Hexamethyl-*p*-sexiphenyl (XXIII)a) $1^2,2^3,3^3,4^2,5^2,6^3$ -Hexamethyl-3,4-oktohydro-*p*-sexiphenyl

Die Umsetzung von 20 g 4-Jod-*m*-bitolyl (XVIII) mit 4,3 g Butyllithium und anschließend mit 6,8 g 2,2'-Dimethyl-bicyclohexyl-4,4'-dion (XVII), ferner die Dehydratisierung und die nachfolgende Aufarbeitung werden, wie unter 8a) bzw. 10a) beschrieben, durchgeführt.

Rohausbeute: 13 g Hexamethyl-oktohydro-*p*-sexiphenyl. Das Isomerengemisch, aus Cyclohexan umkristallisiert, schmilzt zwischen 185 und 193°C .

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}$ Ber.: C 91.58 H 8.42

Gef.: 91.41 8.47

b) $1^2,2^3,3^3,4^2,5^2,6^3$ -Hexamethyl-*p*-sexiphenyl (XXIII)

13 g der nach 11a) erhaltenen Oktohydroverbindung werden nach 8b) mit 23,1 g Chloranil in 400 ccm Xylol aromatisiert. Das Reaktionsgemisch wird gemäß 8b) bzw. 10b) aufgearbeitet. Rohausbeute: 9 g.

Aus Petroläther und *n*-Hexan umkristallisiert schmilzt die Verbindung XXVIII bei $140,5^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}$ Ber.: C 92.94 H 7.06

Gef.: 93.07 7.24

12. Darstellung von $1^2,3^3,4^2,5^3,6^2,8^3$ -Hexamethyl-*p*-octiphenyl (XXIV)

Zu einer Suspension von 7,7 g 1'-Jod-1²,3³-dimethyl-*p*-terphenyl (II) in einem Gemisch von 70 ccm Äther und 30 ccm Benzol wird unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C eine benzolische Lösung von 1,25 g Butyllithium (vgl. 8a) zugetropft; die dabei erhaltene, homogene Lösung wird bei Zimmertemperatur noch eine Stunde weitergerührt.

Sodann wird bei -20°C eine Lösung von 2,2 g 3,3'-Dimethylbicyclohexyl-4,4'-dion (XVI) – in 30 ccm Äther/Benzol gelöst – langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch einige Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt.

Das Reaktionsprodukt wird nach 8 a) bzw. 9 a) aufgearbeitet.

Nach der Dehydratisierung in Acetylchlorid werden gemäß 8 a) bzw. 9 a) 5 g Rohprodukt erhalten.

5 g Oktohydro-octiphenyl werden in 200 ccm Xylol mit 7 g Chloranil aromatisiert (vgl. 8 a); die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird nach 8 b) bzw. 10 b) vorgenommen. Nach mehrmaliger Extraktion mit heißem Äthanol verbleiben 1,5 g (22% d. Th.) Reaktionsprodukt (XXIV). Aus Benzol/Petroläther umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 194–195 °C.

$C_{54}H_{46}$ Ber.: C 93.33 H 6.67
Gef.: 93.43 6.80

13. Darstellung von 1²,3³,4³,5²,6²,8³-Hexamethyl-p-octiphenyl (XXV)

Wie unter 12) beschrieben, werden 7,7 g 1¹-Jod-1²,3³-dimethyl-p-terphenyl (II) mit 1,25 g Butyllithium metalliert und dann mit 2,2 g 2,2'-Dimethyl-bicyclohexyl,4,4'-dion (XVII) umgesetzt.

Die Dehydratisierung in Acetylchlorid, die Aromatisierung mit Chloranil sowie die Aufarbeitung der einzelnen Stufen werden ebenfalls nach 12) vorgenommen.

Auswaage nach der Extraktion mit Äthanol: 1,3 g (19% d. Th.). Die aus Benzol/Petroläther umkristallisierte Verbindung XXV schmilzt bei 203 °C.

$C_{54}H_{46}$ Ber.: C 93.33 H 6.67
Gef.: 92.94 7.21

14. Darstellung von 1²,2³,3²,4³,5²,6³,7²,8³-Oktomethyl-p-octiphenyl (XXVI)

5 g eines Gemisches aus etwa gleichen Teilen Monojod-tetramethyl-p-quaterphenyl (IV) und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff (III) (vgl. BI) werden zusammen mit 3 g Kupferpulver*) in Stickstoffatmosphäre bei gutem Rühren (vgl.³⁾) auf 230 °C erhitzt. Nach 1 Stunde wird die Temperatur kurzzeitig auf 270 °C gesteigert; danach wird abgekühlt.

Die durch mehrmaliges Auskochen des Reaktionsgemisches erhaltene benzolische Lösung wird über basischem Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand zur Abtrennung des als Begleitsubstanz mitgeführten Tetramethyl-p-quaterphenyls mit Methanol ausgekocht. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan/n-Hexan erhält man 0,5 g (20% d. Th.) 1²,2³,3²,4³,5²,6³,7²,8³-Oktomethyl-p-octiphenyl (XXVI) vom Schmelzpunkt 256–259 °C.

$C_{56}H_{50}$ Ber.: C 93.03 H 6.97
Gef.: 92.22 6.93

15. Darstellung von 2²,3³-Dimethyl-p-quaterphenyl (XXVII)

Bei intensiver Rührung wird unter Stickstoff eine Mischung von 4,34 g (0,01 Mol) 4,4'-Dijod-3,3'-dimethylbiphenyl³⁰⁾, 20,4 g (0,1 Mol) Jodbenzol und 25 g Kupferpulver auf 190–200 °C (Badtemperatur) erwärmt. Beim Einsetzen der Reaktion wird die Temperatur rasch auf 230 °C erhöht und dann solange eingehalten, bis die Konsistenz des Reaktionsgemisches keine Veränderung mehr erleidet.

*) Venus Natur TT 30.

³⁰⁾ E. STOLLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **21** (1888) 1099.

Das Reaktionsgemisch wird im Soxhlet mit Benzol extrahiert; nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt zur Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten Biphenyls mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und chromatographisch gereinigt; schließlich wird das Reaktionsprodukt XXVII mit Hilfe einer Horizontalsublimationsapparatur (0,01 Torr, 180 °C) von den höhermolekularen Nebenprodukten getrennt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Essigester/Methanol: 1,05 g (28% d. Th., bezogen auf die Dijodverbindung); Schmp.: 141 °C.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST, der BADISCHEN ANILIN- und SODAFABRIK und den FARBENFABRIKEN BAYER für wertvolle Chemikalien.

Unser besonderer Dank gilt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Überlassung wissenschaftlicher Geräte.