

Zur Synthese und Analyse deuterierter Bi- und Terphenyle

F. GEISS, S. SANDRONI und G. BLECH

Hauptabteilung Chemie, Euratom GFZ, Ispra (Varese), Italien

Eingegangen den 2. Februar 1967

SUMMARY

16 specific D-labelled Bi- and Terphenyls have been synthesized. The totally deuterated compounds have been prepared by isotopic exchange with D₂O and Pt at temperatures higher than 200 °C in a pressure vessel. The comparison of partially exchanged compounds with the specific ones synthesized, and the study of inter- and intramolecular randomisations catalyzed by Pt suggest that the isotopic exchange with D₂O/Pt is not specific at the temperatures in question. The isotopic analysis and the characterization have been obtained by Mass, IR and NMR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

16 spezifisch deuteriummarkierte Bi- und Terphenyle wurden dargestellt. Die totaldeuterierten Verbindungen wurden durch Pt-katalysierten Isotopenaustausch mit Schwerwasser bei Temperaturen über 200 °C erhalten. Auch die bei tieferen Temperaturen verlaufende Teildeuterierung sowie intra- und intermolekulare Isomerisierungen verlaufen unspezifisch. Die chemische Strukturanalyse und die Isotopenbestimmung wurden über MS-, IR- und KMR-Spektren ausgeführt.

Terphenyle und ihre Polymere werden wegen ihrer hohen thermischen Stabilität, ihrer geringen Neutronenabsorption und wegen ihres geringen Dampfdrucks vor allem als Kühlmittel in Kernreaktoren eingesetzt⁽¹⁾. Die Aussicht, durch teilweise oder vollständige Deuterierung diese Polyphenyle einerseits in ihrer Temperatur- und Strahlenstabilität weiter zu erhöhen*,

* Der Unterschied der Bindungsenergien zwischen C-D und C-H beträgt 1,2 kKal.

TABELLE 1. Bekannte Deutero-bi- und terphenyle mit gesicherter Struktur.

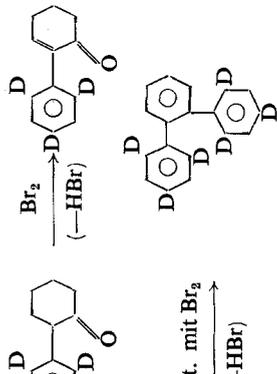
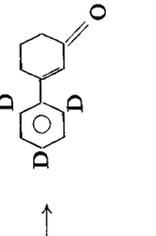
Verbindung	Syntheseweg	Lit.
I Biphenyl-4- <i>d</i> ₁	4-Brom-biphenyl + BuLi, D ₂ O	(6)
II Biphenyl-3- <i>d</i> ₁	3-Brom-biphenyl + BuLi; D ₂ O	neu
III Biphenyl-2- <i>d</i> ₁	2-Brom-biphenyl + Mg; D ₂ O	neu
IV Biphenyl-2,2'- <i>d</i> ₂	Therm. Spaltg. von Biphenyldicarbonsäure-(2,2') in D ₂ O	(6)
V Biphenyl-4,4'- <i>d</i> ₂	4,4'-Dibrom-biphenyl + BuLi, D ₂ O	(7)
VI Biphenyl-3,5,3',5'- <i>d</i> ₄	1-Brombenzol-3,5- <i>d</i> ₂ + Mg, CoCl ₂ ; oder : XI + HBr(fl.)	(7, 8)
VII Biphenyl-2,6,2',6'- <i>d</i> ₄	VIII + Br ₂ → 4,4'-Dibromverb., + BuLi, H ₂ O Sandmeyer	(8)
VIII Biphenyl-2,4,6,2',4',6'- <i>d</i> ₆	Anilin-2,4,6- <i>d</i> ₃ $\xrightarrow{\text{HBr (CuBr)}}$ 1-Brombenzol-2, 4, 6- <i>d</i> ₃ ; + Mg, CoCl ₂ ; oder : Biphenyl + DBr(fl.) (6, 10, 11)	(7, 8, 10, 11)
IX Biphenyl-3,4,5,3',4',5'- <i>d</i> ₆	VI + Br ₂ → 4,4'-Dibromverb.; BuLi, D ₂ O	neu
X Biphenyl-2,3,5,6,2',3',5',6'- <i>d</i> ₈	XI + Br ₂ → Dibromverb.; BuLi, H ₂ O	(8)
XI Biphenyl- <i>d</i> ₁₀	Dimerisierg. von Brom-benzol- <i>d</i> ₂ (7); Biphenyl + ND ₃ (KND ₂)(12, 19); Biphenyl + D ₂ O (Pt) (9)	(7, 9, 12, 19)
XII <i>o</i> -Terphenyl- <i>d</i> ₁₄	direkter Isotopenaustausch mit D ₂ O (Pt)	neu
XIII <i>o</i> -Terphenyl-2,4,6,2',4',6''- <i>d</i> ₆		neu

TABELLE 1. (Fortsetzung)

Verbindung	Syntheseweg	Lit.
XIV <i>m</i> -Terphenyl- <i>d</i> ₁₄	direkter Isotopenaustausch mit D ₂ O (Pt)	neu
XV <i>m</i> -Terphenyl-2,4,6,2'',4'',6'',6'',6''- <i>d</i> ₆		neu
XVI Triphenylen- <i>d</i> ₁₂		neu*
XVII <i>p</i> -Terphenyl- <i>d</i> ₁₄		neu*

* Handelsprodukt der Merck Sharp & Dohme (Kanada), erhalten durch katal. Isotopenaustauschreaktion mit D₂O.

andererseits in ihren Neutronenmoderatoreigenschaften wesentlich zu verbessern, gab den Anlaß zur vorliegenden Arbeit. Es wurden z.B. folgende Isotopeneffekte (k_H/k_D) gemessen: Für die Pyrolyse von Biphenyl- d_{10} (XI) bei 472° 1,4⁽²⁾, für die Radiolyse (^{60}Co)2,5⁽³⁾; die Vergleichswerte von *m*-Terphenyl- d_{14} ergaben sich für die Pyrolyse (425-460°) zu 1,3 und für die Radiolyse (β -Strahlung) zu 2,0⁽⁴⁾.

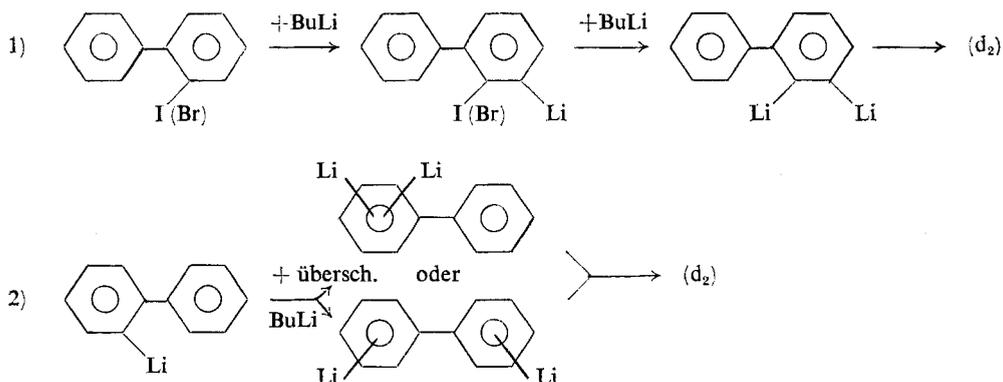
In Tabelle 1 sind alle bekannten deuterierten Bi- und Terphenyle mit gesicherter Struktur, einschließlich der von uns neu synthetisierten, so wie ihr Darstellungsweg in Kurzform zusammengestellt. Ein durch direkten Austausch mit Deuterobromwasserstoffsäure erhaltenes *p*-Terphenyl- d_{10} ⁽¹⁰⁻¹¹⁾ ist nicht in der Tabelle aufgenommen, weil die Verteilung der D-Atome nicht gesichert ist. Analog zur Austauschreaktion von DBr mit Biphenyl⁽⁸⁾ kann man jedoch annehmen, daß es die vier *m*-Positionen der äußeren Ringe sind, die nicht ausgetauscht haben. Die angegebene Struktur der von dem russischen Arbeitskreis^(8, 10, 11) über flüssige Bromwasserstoffsäure erhaltenen Deuterobiphenyle (VI, VIII) scheint sich nur auf kinetische Austauschdaten und nicht auf Massenverteilungen oder Abbaureaktionen zu stützen. Jedoch bestätigt die genaue Übereinstimmung unserer Ramanspektren⁽¹⁴⁾ — gemessen an Produkten, die nach R. J. Akawie⁽⁷⁾ durch gezielte und eindeutige Synthesen erhalten wurden — mit jenen⁽⁸⁾ ihre Identität und Reinheit. Die Verbindungen VI und VIII sind in der Arbeit von G. V. Peregudov⁽¹⁵⁾ und im C. A.-Referat mit den falschen Indizes 2,5,2',5' bzw. 1,3,4,1',3',4' bezeichnet.

1. SYNTHESEN UND H-D-AUSTAUSCHREAKTIONEN.

1.1. Mehrschrittssynthesen.

Die Darstellung von Biphenyl-4- d_1 (I) und -3- d_1 (II) gelingt ohne Schwierigkeit durch Metallierung der entsprechenden Halogenverbindungen mit Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Schwerwasser. Zu Komplikationen kommt es jedoch bei analogen Reaktionen zum Biphenyl-2- d_1 (III): Aus 2-Jodbiphenyl bilden sich 18,2% d_0 , 46,6% d_1 und 35,2% d_2 , aus 2-Brombiphenyl entstehen 3,6% d_0 , 51,1% d_1 und sogar 45,8% d_2 . Frühere Halogen-Metall-Austauschreaktionen an 2-Halogenbiphenyl mit Butyllithium verliefen normal*. Unsere Bedingungen waren nur insofern verschärft, als die Reaktionszeit bei Raumtemperatur von 10 Minuten auf 5 Stunden ausgedehnt wurde. Die geringe Bildung von d_0 schließt sowohl einen Angriff des Lithiumbiphenyls auf das Lösungsmittel als auch eine Autometallierung (Disproportionierung) zwischen zwei Lithiumbiphenylmolekülen aus. Zwei weitere Reaktionswege sind formal möglich:

* Privatmitteilung von G. WITTIG, Heidelberg, dem wir auch wertvolle Vorschläge zu den folgenden Reaktionsgleichungen verdanken.



Der erste, über eine Dehydrobenzolstufe laufende, müßte zu Nebenprodukten wie Biphenylenen, Triphenylenen, Quaterphenylen und Butylbiphenylen führen, die wir aber nicht nachweisen konnten. Als wahrscheinlichster Mechanismus verbleibt somit die Polymetallierung durch überschüssiges Butyllithium. Die Umsetzung von 2-Brombiphenyl zur Grignard-Verbindung und die nachfolgende Umsetzung mit Schwerwasser führen ohne Unregelmäßigkeiten zu recht reinem III (s. Tab. 2).

P. Ph. H. L. Otto und G. Juppe beschrieben kürzlich⁽¹⁶⁾ die 2-, 3-, 4- und 2'-monotritiierten *p*-Terphenyle, die sie durch katal. Reduktion (Pd/BaSO₄) der entsprechenden Bromderivate mit Tritiumgas unter milden Bedingungen erhielten.

Wir haben die von Akawie *et al.*^(7, 9) beschriebenen Synthesewege für spezifisch markierte Biphenyle im wesentlichen übernommen. Bei der Bromierung von Deuteroanilin geht man jedoch vorteilhafter vom N-Acetylderivat aus, das Brom ausschließlich in *para*-Stellung dirigiert. Damit steigt z.B. die Gesamtausbeute an Brombenzol-3,5-*d*₂ bezogen auf Anilin von 20 auf 50% an. Die Verbindungen XIII und XV sind die ersten bekannten spezifisch deuterierten Terphenyle. Die Darstellung des *o*-Terphenyls-*d*₆ (XIII) gelingt analog der von G. F. Woods⁽¹⁷⁾ beschriebenen Synthese des 4-Brom-*o*-Terphenyls. Auch die Synthese von XV lehnt sich eng an die vom gleichen Autor beschriebene Darstellung⁽¹⁷⁾ spezifisch halogenierter *m*-Terphenyle an. Die Aromatisierung geschieht dabei durch eliminierende Bromanlagerung und nicht über katalytische Dehydrierung mit Palladium, was unvermeidlich zur Rundumisomerisierung der bei dieser Temperatur beweglichen H-D-Atome führen würde (s. dazu 1.3.3).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Isotopenreinheit und Massenverteilung aller dargestellten Deuteroverbindungen definierter Struktur. Die Verbindungen XIII und XV haben nur deshalb einen vergleichsweise niederen

TABELLE 2. Isotopenreinheit der dargestellten Verbindungen.

Verbindung	Massenverteilung										Gesamtgehalt D (Atom %)			
	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	Max. ^a	Gefd.	Lit.
Biphenyl-4- d_1 (I)	3,6	96,4										9,97	9,64	—
Biphenyl-3- d_1 (II)	2,5	97,5										9,97	9,75	—
Biphenyl-2- d_1 (III)	13,5	86,5										9,97	8,65	—
Biphenyl- d_2 (V)	0,4	2,3	97,3									19,94	19,69	19,7 (°)
Biphenyl- d_4 (VI)	—	—	0,6	6,0	93,4							39,88	39,28	39,78 (°)
Biphenyl- d_4 (VII)	—	—	0,6	4,0	95,4							39,88	39,28	39,80 (°)
Biphenyl- d_6 (VIII)	—	—		0,1	9,3	90,6						59,82	59,05	59,5 (°)
Biphenyl- d_6 (IX)	—	—		0,1	1,2	15,7	82,4					59,82	57,80	—
Biphenyl- d_8 (X)	—	—		0,1	0,07	0,05	0,26	3,23	95,03			79,76	78,45	79,58 (°)
Biphenyl- d_{10} (XI)	—	—							1,2	14,0	84,8	99,7	98,36	99,62 (°, °)
														99,37
<i>o</i> -Terphenyl- d_{14} (XII)														
<i>o</i> -Terphenyl- d_6 (XIII)	0,8	10,6	5,2	18,1	65							99,7	97,7	—
<i>m</i> -Terphenyl- d_{13} (XIV)									0,6	0,5	3,7	42,7	38,5	—
<i>m</i> -Terphenyl- d_6 (XV)			3,1	17,6	79,3						2,8	99,7	98,81	—
Triphenyl- d_{12} (XVI)						0,3	0,3	2,5	17,0	75,3		42,7	41,2	—
												99,7	98,08	—

^a Anzahl der D-Atome/Molekül \times Atom. % D des D₂O.

D-Gehalt, weil schon das Zwischenprodukt Deuteroanilin dieser Charge entsprechend weniger isotopenrein war.

1.2. Einfache, direkte Austauschreaktionen mit D-Trägern.

Die Deuteriumträger DBr, D_2SO_4 , ND_3 und D_2O sind als Austauschpartner für Polyphenyle bekannt geworden. Mit der *Deuterioschwefelsäure* tauschen die Polyphenyle (mit Ausnahme des Biphenyls⁽¹⁸⁾ bei Raumtemperatur* nur unbedeutend aus. In flüssigem *Deuteroabromwasserstoff* werden nur sechs Wasserstoffatome des Biphenyls durch Deuterium ersetzt, und zwar in den Stellen ortho und para⁽¹¹⁾ (VIII). Der Rücktausch von XI in HBr führt zu VI⁽⁸⁾. *p*-Terphenyl tauscht im gleichen Medium 10 von 14 Wasserstoffatomen⁽¹¹⁾, wobei analog anzunehmen ist, daß die 4 meta-Stellungen der beiden äußeren Ringe unberührt bleiben. Unspezifisch verlaufen dagegen die Austauschreaktionen in *Deuteroammoniak*. Die von J. S. Landsberg⁽¹³⁾ und J. M. Rayroux⁽¹²⁾ beschriebenen Varianten führen beide zu total deuteriertem Biphenyl. Als einfache und wohlfeile Laboratoriumsmethode zur Darstellung total deuterierter Polyphenyle erwies sich die Austauschreaktion mit Schwerwasser bei Temperaturen über 150 °C.

1.3. Austausch mit D_2O und Übergangsmetallkatalysatoren.

In Anlehnung an die Darstellung von Hexadeuterobenzol über D_2O/Pt durch L. C. Leitch⁽¹⁹⁾ stellte R. J. Akawie⁽⁹⁾ als erster XI dar. Unter den zahlreichen Veröffentlichungen, die sich mit dem Isotopenaustausch von Aromaten und Alkylaromaten mit Schwerwasser in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren der VIII. Gruppe befassen, seien diejenigen von J. L. Garnett genannt, die über die Wirkungsbreite der Katalysatoren berichten⁽²⁰⁾, sowie über deren Aktivität^(21, 22) und mögliche Austauschmechanismen^(23, 24). Nach einer anderen Katalysatoruntersuchung kommen K. Hirota und T. Ueda⁽²⁶⁾ zu dem Schluß, daß nur Platin und Palladium zur Totaldeuterierung auch der Alkylaromaten geeignet sind, ein Ergebnis, das von R. J. Harper und C. Kemball⁽²⁵⁾ sowie von E. Crawford und C. Kemball⁽²⁷⁾ bestätigt wird.

Während für Austauschreaktionen in sauren Medien ein elektrophiler Mechanismus angenommen wird^(28, 29), muß der katalytische Austausch in Deuteriumoxid einem grundsätzlich anderen Mechanismus folgen, wie er überzeugend von J. J. Rooney⁽³⁰⁾ dargelegt und von J. L. Garnett^(23, 24) bewiesen worden ist. Danach lagert sich das aromatische Molekül mit seiner Ebene zu einem π -Komplex parallel zur Katalysatoroberfläche adsorptiv an. In einem zweiten Schritt substituiert das Metall ein H-Atom unter Ausbildung einer σ -Bindung; gleichzeitig klappt das Molekül um 90° aus der horizontalen

* Oberhalb konkurriert die Sulfonierung.

π -Komplexadsorption in eine σ -gebundene Chemisorption. In der dritten Phase erfolgt nun die geschwindigkeitsbestimmende Substitution des Metalls durch ein chemisorbiertes Deuteriumatom, wobei das Molekül wieder in den π -Bindungszustand zurückfällt. Dieser « dissoziative » Mechanismus gilt auch zwanglos für den intermolekularen Isotopenaustausch zwischen zwei gleichen oder ungleichen Aromaten (z.B. Deuterobenzol und Biphenyl⁽³¹⁾). Der katalysierte Isotopenaustausch von Deuteriumoxid mit kondensierten Aromaten, z.B. Naphthalin, verläuft um Größenordnungen langsamer als mit Polyphenylen, weil erstere das adsorbierte Schwerwasser weitgehend von der Katalysatoroberfläche verdrängen. J. L. Garnett und W. A. Sollich nennen sie deshalb « toxische Polycyclen »⁽³¹⁾.

Unsere nachstehend beschriebenen Austauschreaktionen wurden fast ausschließlich in heterogener Phase (mechanische Durchmischung des geschmolzenen Reaktans mit Deuteriumoxid und Platinmohr) vorgenommen. Ihr Ziel war, neben der Herstellung totaldeuterierter Polyphenyle bei höheren Temperaturen, die Erforschung der Temperaturschwelle des Austausches und der bei tiefen Temperaturen (<80°) zu vermutenden spezifischen Substitution. Spezielle Experimente, die auf mechanistische Deutungen zielten, wurden nicht angesetzt.

1.3.1. Austauschreaktionen mit D₂O bei tiefen Temperaturen.

Die Schwellentemperaturen des — merklichen — Austausches liegen mit Ausnahme des *p*-Terphenyls knapp oberhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Verbindungen. Nach zwei Tagen haben ausgetauscht : *o*-Terphenyl 4% D bei 60° (Smp. 56°), Biphenyl 1,8% bei 70° (Smp. 69°), *m*-Terphenyl 8,2% bei 89° (Smp. 87°). *p*-Terphenyl nahm unter gleichen Bedingungen bei 150° (Smp. 212°) erst 7,5% D auf. Somit ist bei der heterogenen Reaktion die Reihenfolge der Austauschgeschwindigkeiten gerade umgekehrt wie die in homogener Phase für den intermolekularen D-Austausch zwischen Deuterobenzol und Polyphenylen bei 145° beobachteten⁽³¹⁾.

Die Austauschreaktion von *m*-Terphenyl mit D₂O verläuft bei 90° mit mehr als doppelter Geschwindigkeit wie der Rücktausch von XIV mit H₂O, ein bei der größeren Stabilität der C-D-Bindung durchaus zu erwartender Isotopeneffekt. Durch Abbaureaktionen (Oxydation mit Chromtrioxid zu Benzoesäure bzw. Bromierung in *para*-Stellung⁽³²⁾) konnten wir feststellen, daß es bei einer intermolekularen Isomerisierungsreaktion zwischen Biphenyl und Biphenyl-*d*₁₀, welche bei nur 100° ablief, schon zu einer weitgehenden Rundumverteilung gekommen ist*. Oberhalb 100° sind also die Isotopen statistisch über das Molekül verteilt. Ob hier die Austauschreaktion selbst

* Für Naphthalin- α -*d*₁ liegt die Rundumisomerisierungsschwelle zwischen 70 und 90°⁽³¹⁾.

noch teilspezifisch ist, aber eine gleichzeitig ablaufende Isomerisierung die Unterschiede einebnet, mag dahingestellt bleiben. J. L. Garnett und W. A. Sollich-Baumgartner⁽²⁴⁾ schlossen aus Nichtübereinstimmung von tatsächlicher Verteilung und Modell bei einer Benzoldeuterierung mit D_2O bei 32° , daß D nicht willkürlich eintritt, sondern diesen Zustand erst nach der Beendigung des «Austausches» erreicht. Wir haben im einzelnen nicht geprüft, bei welcher Temperatur und mit welchen speziellen Katalysator die Austauschreaktion Schwerwasser/Polyphenyl noch sicher zu spezifischer Markierung führt. Durch weitere systematische Versuchsreihen müßten die vermutlichen Eigengesetzlichkeiten von intermolekularen Austausch — in jeder Form — und Rundumisomerisierung besser aufgehehlt werden.

1.3.2. Intra- und intermolekulare Isomerisierungen.

Die Abb. 1a zeigt die Zunahme der Isomerisierungsneigung eines 1 : 1 — Gemisches von Biphenyl und XI mit zunehmender Temperatur. Bei spätestens 150° ist — nach der klassischen Verteilungskurve zu schließen — die «freie

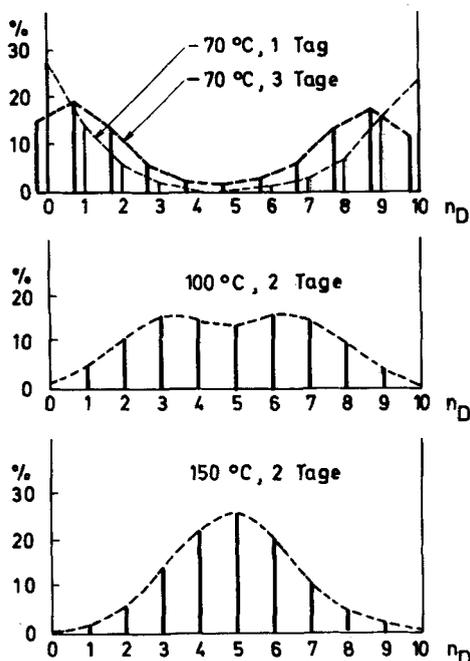


ABB. 1. a) Isomerisierung zwischen Biphenyl und Biphenyl- d_{10} (1 : 1).

Rundumbeweglichkeit » der Isotopen erreicht. Die Verteilung bei 100° mag noch nicht den Gleichgewichtszustand darstellen. Die leicht asymmetrische Verteilung bei 150° — d_3 und d_4 sind gegenüber d_6 und d_7 etwas überhöht — ist auf die nicht vollständige Isotopenreinheit von XI (1,64% H) zurückzuführen. Eine statistische Verteilung wird auch bei der Isomerisierungsreaktion zwischen im Verhältnis 1 : 1 geschmolzenem *o*-Terphenyl und XII bei 150° beobachtet (Abb. 1b). Selbst bei 60° konnte mit KMR für diese Umsetzung kein signifikanter Unterschied des Protonengehalts zwischen den mittleren und äußeren Ringen gemessen werden.

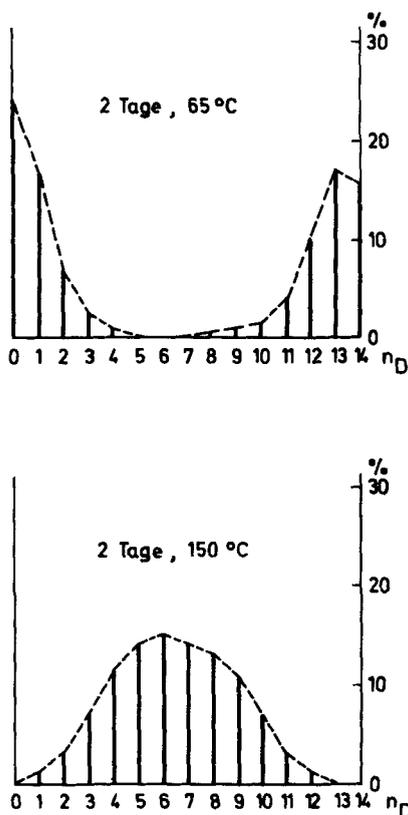


ABB. 1. b) Isomerisierung zwischen *o*-Terphenyl und *o*-Terphenyl- d_{14} (1 : 1).

Schließlich wurden noch die monodeutierten Biphenyle I, II und III bei 150° in geschmolzenem Zustand isomerisiert. Nach den IR-Spektren sind alle Reaktionsgemische untereinander identisch und die D-Atome über das gesamte Molekül verteilt. Der gleichzeitig stattfindende intramolekulare Austausch erklärt die Disproportionierung in d_0 , d_2 und höhere. Aufschlußreich ist auch die Isomerisierung von II bei 70, 100 und 150° (Tab. 3) :

TABELLE 3. Isomerisierung von geschmolzenem Biphenyl-3- d_1 (II) bei verschiedenen Temperaturen mit Pt-Katalysator.

Masse; %	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
II frisch	2,5	97,5	—	—		
70°	35,4	39,4	18,9	5,2	1,0	0,1
100°	35,7	39,3	18,8	5,2	0,9	0,1
150°	35,9	38,7	18,8	5,4	1,1	0,1

Abgesehen von der leichten Zunahme der d_0 -Anteile auf Kosten von d_1 mit steigender Temperatur unterscheiden sich die Massenprofile bei den drei Temperaturen nicht. Dies ist ein hinreichender, jedoch kein ausreichender Beweis, daß es bei allen drei Temperaturen zu einer statistischen Verteilung gekommen ist. Letzterer müßte durch Abbaureaktionen geführt werden.

1.3.3. Austausch mit D_2O bei hohen Temperaturen ($> 100^\circ$).

Die Abb.2 zeigt die Massenprofile der schrittweisen erschöpfenden Deuterierung des Biphenyls zu XI im Autoklaven bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung von 80 bis 150°. Analog, jedoch bei höheren Temperaturen, wurden totaldeuteriertes *o*- (XII) und *m*-Terphenyl (XIV) erhalten. *o*-Terphenyl bildet leicht Triphenylen, das z.B. bei 240° C 8,6% des Reaktionsgemisches ausmachte. Seine Konzentration in der Reaktionslösung ist temperatur- aber nicht zeitabhängig. Triphenylen wird langsamer deuteriert als *o*-Terphenyl (Abb. 3); die stationäre Cyclisierung muß sich also schon früh eingestellt haben. Trotzdem kann kein echtes chemisches Gleichgewicht vorliegen, weil sich die Konzentration des Triphenylens auch dann nicht ändert, wenn der gebildete Wasserstoff laufend aus dem System entfernt wird; außerdem kann bei Temperatursenkung einmal gebildetes Triphenylen unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr in *o*-Terphenyl zurückverwandelt werden. Es ist deshalb eine Selbstvergiftung des Katalysators mit Triphenylen zu vermuten, der ein temperaturabhängiges Adsorptionsgleichgewicht zugrundeliegt. Diese Beobachtung erinnert an die zuvor erwähnte « Toxizität » des kondensierten Aromaten Naphthalin⁽³¹⁾. Eine weitere Analogie zeigt sich darin, daß Triphenylen langsamer deuteriert wird als *o*-Terphenyl.

Die Massenverteilungen bei der schrittweisen Deuterierung von *m*-Terphenyl (Abb. 4) zeigen einen ungewöhnlichen Verlauf. Nach dem ersten Austausch sind noch 32% d_0 — aber schon 12% d_{10} — und 2% d_{14} -Moleküle vorhanden; auch nach dem zweiten Austausch sind die beiden kleinsten Massen noch nicht verschwunden. Wenn Artefakte auszuschließen wären, z.B. gestörte Diffusion in den emulgierten Tröpfchen oder sonstige durch die

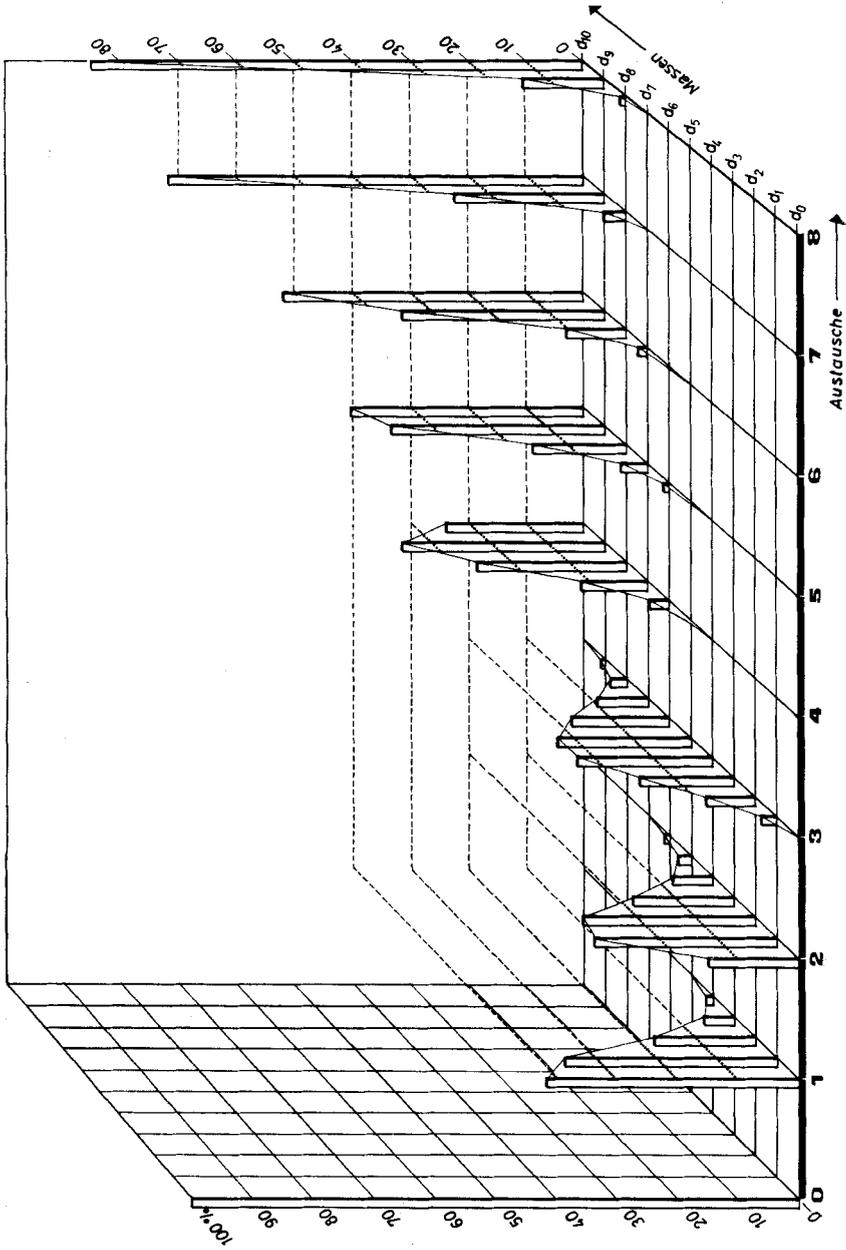


Abb. 2. Deuterierung von Biphenyl; Massenverteilung

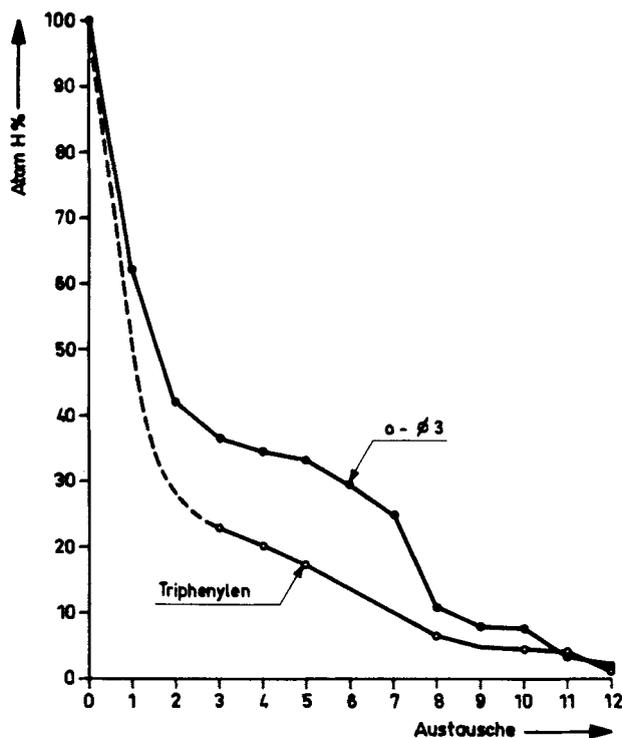


ABB. 3. Deuterium-Verteilung zwischen *o*-Terphenyl und Triphenylen bei fortschreitender Deuterierung des *o*-Terphenyls.

zweiphasige Arbeitsweise bedingte Inhomogenitäten, müßte man den unorthodoxen Schluß ziehen, daß einmal deuteriumsubstituierte Moleküle leichter wittertauschen als noch intakte.

In einigen Fällen haben wir die vorwiegend höhermolekularen Nebenprodukte untersucht (Tab. 4): *o*-Terphenyl zersetzt sich z.B. bei 240° in 20 Tagen zu ca. 10%. Wichtigste Nebenreaktion ist allgemein die Dimerisierung; bemerkenswert ist auch die schon bei 100° stattfindende C-C-Spaltung, wie z.B. an der Terphenylbildung aus Biphenyl zu bemerken ist.

In den Höhsiedenden ($\geq \delta 5$) überwiegen alternierende konjugierte *m-m*- und *p-p*-Bindungen. Aus den Rückständen des *m*-Terphenyls sind *m-m-m*- $\delta 6$ und *m'p''p'''m^{IV}*- $\delta 6$ identifiziert worden. *o*- und *m*-Terphenyl isomerisieren auch bei 240° noch nicht nachweisbar.

Die quantitativen Angaben der Tab. 4 lieferte die Gaschromatographie, die allerdings dann für die individuelle Analyse der $\delta 6$ und der höheren Polymeren (Elutionstemperatur $>400^\circ\text{C}$) versagt. Einen guten qualitativen Überblick über die Gesamtheit dieser Nebenprodukte vermittelt das Dünn-

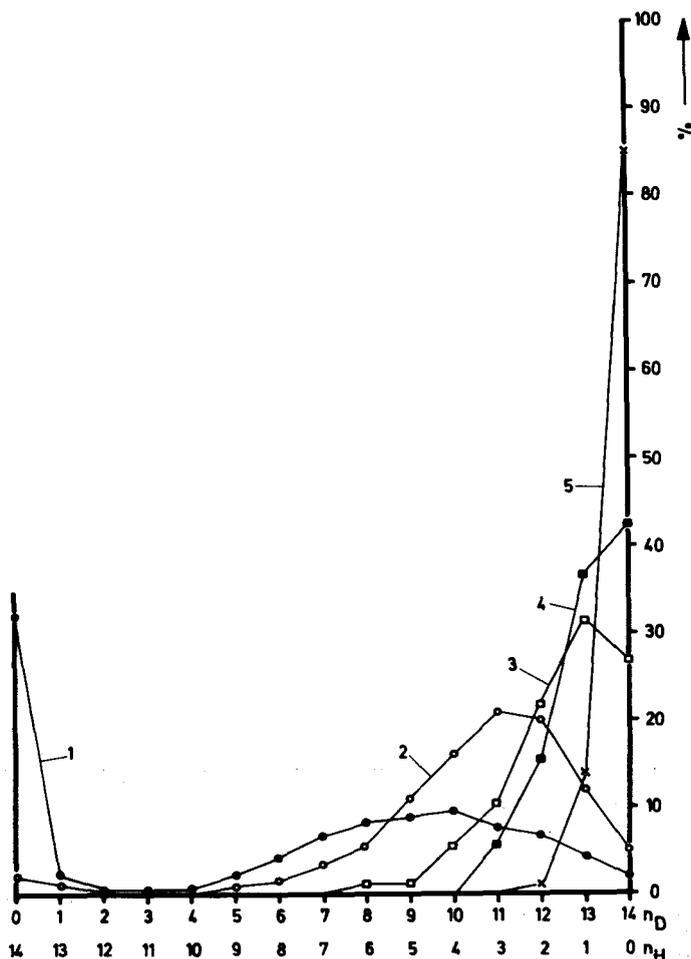


ABB. 4. Massenverteilung bei der Deuterierung von *m*-Terphenyl bei fortschreitendem Austausch (1,2,3 usw. = Zahl der Austausche).

schichtchromatogramm auf Aluminiumoxid (Abb. 5). Der Bereich der \varnothing 3- und \varnothing 4-Isomeren kann annähernd abgegrenzt werden; ab \varnothing 5 kommt es zu Überlagerungen. Verbindungen mit überwiegend *o*-Bindungen haben vergleichsweise höhere R_f -Werte.

2. ANALYTISCHES.

Die dargestellten Verbindungen wurden jeweils auf chemische Reinheit (GC, DC), Isotopenreinheit (MS, KMR, IR) und Isomerenreinheit⁽¹⁴⁾ überprüft (experimentelle Einzelheiten s. 3). Die Bestimmung des Komponenten-

TABELLE 4. Übersicht und Analyse der Nebenprodukte von Deuterierungen.

Reaktion	Nebenprodukte	Anteile im Rückstand (%)									
		ø 3			ø 4					ø 5	≥ ø 6
		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o,m</i>	<i>o,p</i>	<i>m,m</i>	<i>m,p</i>	<i>p,p</i>		
Biphenyl + D ₂ O (150°), 20 Tg	0,06% Rckst.	—	1,0	0,4	1,2	0,4	23,0	59,0	15,2	—	—
Biphenyl + Biphenyl- <i>d</i> ₁₀ (1 : 1) (100°), 2 Tg	~0,1% Rckst.	—	0,8	0,4	3,0	0,8	19,0	71,2	4,8	—	—
<i>o</i> -Terphenyl + D ₂ O (240°), 20 Tg	0,5% R 8,6% XVI	—	—	—	—	—	—	—	—	<1	>99
<i>m</i> -Terphenyl + D ₂ O (230°), 15 Tg	0,92% Rckst.	—	—	—	—	—	Σ 0,6	—	—	0,2	99,2 ^a

^a darin u. a. identifiziert *m'**p''p'''m^{IV}-ø 6* und *m'm''m'''m^{IV}-ø 6*.

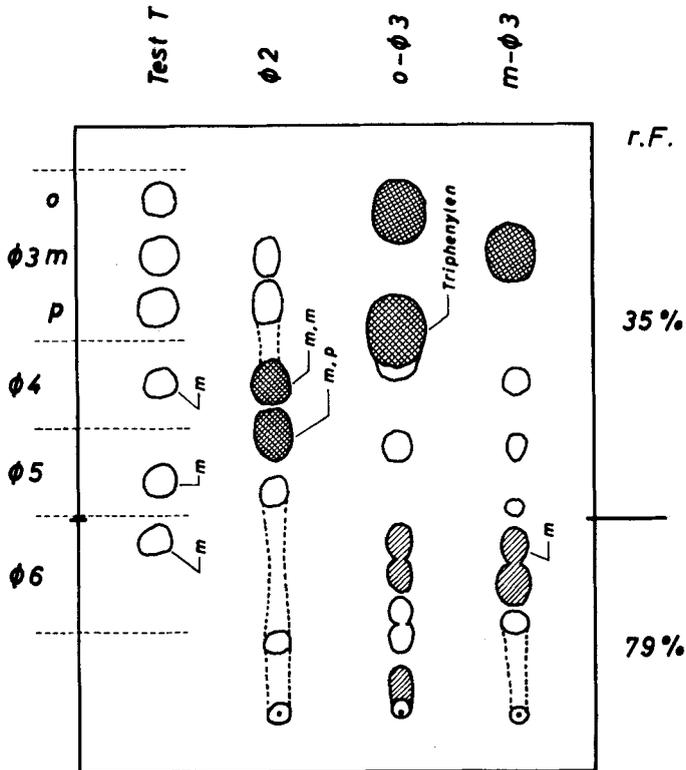


ABB. 5. Dünnschichtchromatogramm der hochsiedenden Nebenprodukte bei Deuterierungen. Chromatographische Daten: Aluminiumoxid G, Merck; KS-Kammer zur Gradientenbefeuchtung (38); Fließmittel n-Heptan.

paares *o*-Terphenyl/Triphenylen kann außer mit GC auch, nach entsprechender Eichung, leicht UV-photometrisch mit Hilfe der Banden 233 bzw. 257 m μ vorgenommen werden.

Die Massenverteilung isotoper Gemische wurde in allen Fällen in der üblichen Weise^(33, 34) mit Niederenergie-Massenspektrometrie (~ 10 V) bestimmt. Diese Elektronenenergie ist zur Ionisierung der Polyphenyle gerade ausreichend, führt aber noch nicht zu einer unentwirrbaren Molekülfragmentierung.

Die Isotopenreinheit des Gesamtgemisches (in Atomprozent) wurde anteilmäßig aus der Massenverteilung berechnet. Sie ist in einigen Fällen mit KMR überprüft worden. Diese letzte Methode ist vor allem bei niedrigen D-Gehalten recht genau und gibt darüber hinaus bei *o*-Terphenyl* Auskunft über die D-Verteilung zwischen dem mittleren und den äußeren Ringen.

2.1. IR-Spektrometrie.

Die C-H- bzw. C-D-Valenzschwingungen befinden sich bei 2 960-3 150 bzw. 2 200-2 350 cm⁻¹. Praktisch interessierte zunächst der Zusammenhang zwischen C-D-Bandenintegral** und D-Konzentration. Für eine quantitative Kontrolle fortschreitender Deuterierung mit Schwerwasser bei erhöhten Temperaturen gingen wir vereinfachend von einem linearen Zusammenhang zwischen C-D-Bandenintegral und D-Konzentration im Molekül aus. Eine nach einer solchen Eichgerade ausgewertete und Daten der Massenspektrometrie gegenübergestellte Wertereihe zeigt Abb. 6; eine analoge gilt, wenn man statt der C-D- die C-H-Banden betrachtet. Allerdings sind die Extinktionskoeffizienten der letzteren niedriger. Eine solche lineare Beziehung kann nur vorliegen, wenn die D-Atome rundum verteilt sind, denn 10 in diskreten Stellungen deuteriummarkierte Biphenyle, in der gleichen Weise aufgetragen (Abb. 7), liegen nicht auf einer Geraden.

Über die quantitativen Zusammenhänge zwischen D-Gehalt und Intensitätsintegral bei Benzol und einigen seiner Derivate sind mehrere Messungen bekannt geworden^(37, 38). Danach liefert jede C-D-Bindung im Benzol einen gleichen Beitrag zur Gesamtintensität. Bei substituierten Benzolen setzt sich diese — von einigen Ausnahmen abgesehen — aus substitutions-spezifischen Inkrementen der C-D-Bindungen in *o*-, *m*- und *p*-Stellung additiv zusammen. Aus Messungen an V und VIII hat F. Langenbucher*** solche Inkremente auch für deuterierte Biphenyle berechnet zu

$$I_o : I_m : I_p = 1 : 1,9 : 1,3.$$

* Sein Spektrum ist, verglichen mit dem anderer Polyphenyle, einfach und zeigt nur 2 Banden im Flächenverhältnis 4 : 10.

** $\int E d\nu$.

*** Privatmitteilung.

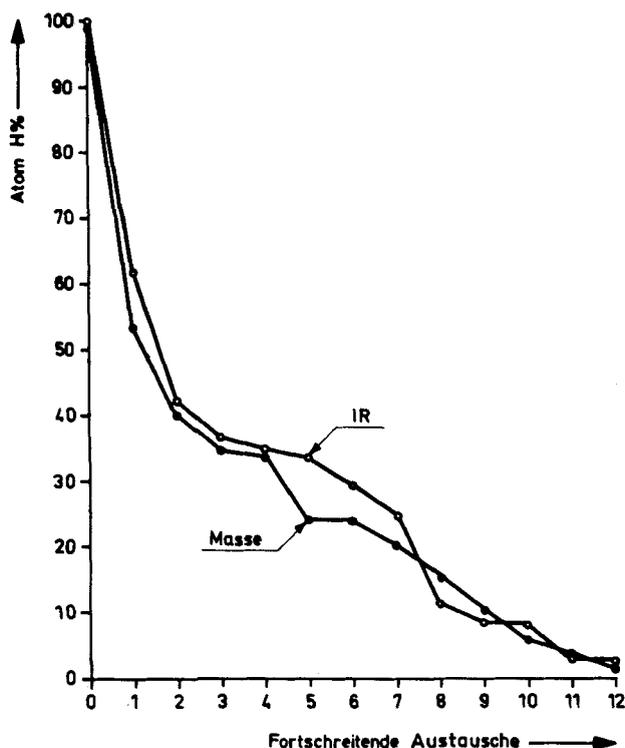


ABB. 6. Deuterierung von *o*-Terphenyl mit D_2O . Vergleich der aus massenspektrometrischen Daten berechneten Isotopenverteilung mit IR-Werten, die über eine (vereinfachende) lineare Eichfunktion $C_D = k \cdot E_{CD}$ erhalten wurden.

Die von uns gemessenen und auf Biphenyl- d_{10} bezogenen relativen Bandenintegrale* der Deuterobiphenyle (Abb. 7) lassen sich nur schwerlich auf konstante Inkremente zurückführen. II müßte z.B. 1,9 mal größer sein als III, V doppelt so groß wie I; das « meta-haltige » IX müßte größer sein als VIII, statt umgekehrt; lediglich der hohe Wert für VI mit reinen meta-C-D-Bindungen würde qualitativ den Wert des relativ höchsten meta-Inkrementes stützen. Die Anomalien scheinen uns auch als zu beträchtlich, als daß sie mit Meßungenauigkeiten erklärt werden könnten. Vermutlich spielt die unterschiedliche Molekülasymmetrie eine wesentliche Rolle.

* Eine Umrechnung in kommensurable « integrale Intensitäten » [cm^2/Mol] haben wir nicht vorgenommen.

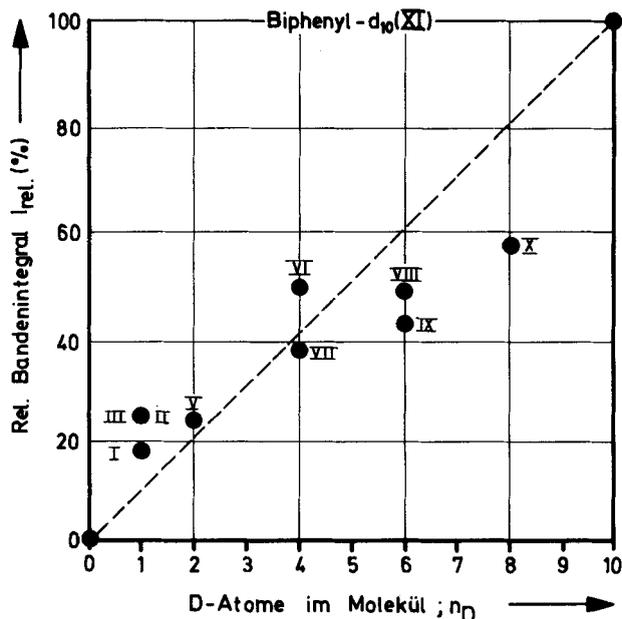


ABB. 7. IR-Bandenintegrale für einige Deutero-Biphenyle. Alle Relativwerte bezogen auf Biphenyl- d_{10} = 100%.

3. EXPERIMENTELLER TEIL.

3.1. Synthesen (Wegen Isotopenreinheit der Endprodukte s. Tab. 2).

Biphenyl-2- d_1 (III).

- Eine Grignardlösung aus 40 cm³ Äther, 5,6 g (0,02 Mol) 2-Jodbiphenyl und 1 g Mg-Spänen wurde 5 Stunden gekocht und dann mit 5 cm³ D₂O (0,25 Mol; 99,7%) zersetzt. Die ätherische Schicht wurde nachgewaschen, mit K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand wurde III bei 60° und 0,2 mm Hg absublimiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2,5 g (82%). Reinheit >99% (GC).
- Eine Lösung von 7,0 g (0,03 Mol) 2-Brombiphenyl in trockenem Äther wurde tropfenweise mit 80 cm³ einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Heptan versetzt, 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 1 Stunde am Rückfluß gekocht und dann mit 15 cm³ D₂O (0,75 Mol; 99,7%) zersetzt. Nach Eindampfen der Ätherphase, Sublimation und Umkristallisieren aus Methanol wurden 3,5 g (Ausbeute 50%) Biphenyl einer chemischen Reinheit von >99,9% erhalten.
- Eine Lösung von 5,6 g (0,02 Mol) 2-Jodbiphenyl in trockenem Äther wurde tropfenweise mit 50 cm³ einer 20%igen Butyllithiumlösung versetzt,

5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 1 Stunde gekocht, dann mit 10 cm³ 99,7%igen Schwerwassers (0,51 Mol) zersetzt. Nach Eindampfen der Ätherphase, Sublimation und Umkristallisieren aus Methanol blieben 1,2 g (Ausbeute 39%). Chemische Verunreinigungen ~0,25%.

Biphenyl-3-d₁ (II). Eine Lösung von 7 g (0,03 Mol) 3-Brombiphenyl in 70 cm³ Äther wurde tropfenweise mit 100 cm³ einer 20%igen Butyllithiumlösung in Heptan versetzt und 6 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, dann mit 10 cm³ D₂O (99,7% D) zersetzt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde bei 60° und 0,2 Torr sublimiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 3,5 g (75%); chemische Reinheit >99,5%.

Biphenyl-4-d₁ (I). 7 g (0,03 Mol) 4-Brombiphenyl wurden analog II umgesetzt. Ausbeute 2,9 g (62,5%); chemische Verunreinigungen <0,2%.

Biphenyl-3,4,5,3',4',5'-d₆ (IX).

a) 4-Brom-anilin-2,6-d₂.

Eine Mischung von 68,4 g (0,715 Mol) Anilin-2,4,6-d₃⁽⁷⁾, 76,5 g (0,75 Mol) Essigsäureanhydrid und 250 cm³ Eisessig wurde 30 Minuten gekocht, dann bei Raumtemperatur mit 115 g (0,715 Mol) Brom — in 200 ccm Eisessig gelöst — versetzt und für Stunden in den Kühlschrank gestellt. Durch Zugabe von Wasser wurde das Brom-acetanilid (Smp. 166-67 °C) ausgefällt, auf dem Filter neutral gewaschen und dann mit 175 cm³ conc. HCl in 300 cm³ Äthanol 30 Minuten gekocht. Anschließend wurde das Gemisch auf Eis gegeben, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung wurde das Bromanilin durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure als Hydrochlorid gefällt. 130 g (Ausbeute 93% bez. auf Anilin-d₃).

b) Die Umsetzung zum Brombenzol-3,5-d₂ erfolgte nach R. J. Akawie^(6, 7). Ausbeute 53%, bez. auf 4-Br-anilin-d₂ (46% Ausbeute, bez. auf Anilin-d₃).

c) Nach Dimerisierung (*loc. cit.*) Ausbeute an VI 45%, bez. auf Brombenzol-d₂.

d) Die Ausbeute der Bromierung zum 4,4'-Dibrom-biphenyl-3,5,3',5'-d₄ betrug 77% (bez. auf VI).

e) Bei der Reaktion der Dibromverbindung mit einem dreifachen Überschuß von Butyllithium in Heptan und anschließender Zersetzung mit 99,75%igem Schwerwasser erhielten wir eine Ausbeute an IX von 59% (bez. auf 4,4'-Dibrom-biphenyl) in 99%iger chemischer Reinheit. 20% beträgt die Ausbeute an Biphenyl, bez. auf Brombenzol-d₂.

o-Terphenyl-d₁₄ (XII). 300 g *o*-Terphenyl und 6 g Platinmohr wurden mit 250-300 g Schwerwasser jeweils 2-3 Tage bei einer Temperatur von 240 °C in einem 2 l V4A-Magnetührautoklaven zur Reaktion gebracht. Das D₂O wurde nach jeder Umsetzung bei 120 °C direkt aus dem Autoklaven

abdestilliert und durch frisches Schwerwasser ersetzt. Aus 240 g Endprodukt wurde XII bei 125-128 °C (0.25 Torr) von XVI abdestilliert und durch nochmalige Destillation und Umkristallisation aus Äthanol gereinigt (167 g). Chemische Reinheit >99,8%.

Triphenylen-d₁₂ (XVI). Aus dem bei der Darstellung von XII verbliebenen Rückstand wurden 15 g chemisch reines XVI durch Sublimation im Vakuum (120-160°; 0,3 Torr) und Umkristallisieren aus einem Heptan-Benzol-Gemisch gewonnen.

o-Terphenyl-2,4,6,2'',4'',6''-d₆ (XIII).

- Darstellung von 2-[2,4,6-*d*₃-Phenyl]-cyclohexanon-(1) : Die Umsetzung einer Grignardverbindung aus Brombenzol-2,4,6-*d*₃ mit 2-Chlorcyclohexanon-(1), 10% Überschuß, ergab eine Ausbeute von 40% (bez. auf Brombenzol).
- Dehydrierung zum 1-[2,4,6-*d*₃-Phenyl]-cyclohexen-(1)-on(6) : Das in CCl₄ gelöste Phenyl-cyclohexanon wurde mit einer äquivalenten Menge Brom versetzt, dann wurde aus der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Bromverbindung mittels 2,6-Lutidin Bromwasserstoff abgespalten. Ausbeute 26%.
- Darstellung von 1,2-[Diphenyl-2,4,6,2',4',6'-*d*₆]-cyclohexadien-(2,6) und anschließende Aromatisierung.

Eine Grignardverbindung aus Brombenzol-2,4,6-*d*₃ wurde mit Phenyl-(*d*₃)-cyclohexen-(2)-on-(1) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mit einer äquivalenten Menge Brom versetzt und Bromwasserstoff durch Kochen in CCl₄ abgespalten. Dies ergab eine Ausbeute von 15% XIII (bez. auf Phenylcyclohexanon) von >99,9%iger chemischer Reinheit.

m-Terphenyl-d₁₄ (XIV). Als Reaktionsgefäß wurde ein 2 l V4A-Magnetrührautoklav verwendet. 548 g *m*-Ø 3 und 20 g Platinmohr wurden mit jeweils 500 g Schwerwasser 2-3 Tage bei 220-240 °C reagieren gelassen. Nach jedem Austauschschritt wurde das gebrauchte Schwerwasser bei 120 °C abdestilliert und durch frisches D₂O ersetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt destilliert und aus Äthanol umkristallisiert (510 g XIV von >99,98%iger chemischer Reinheit).

m-Terphenyl-2,4,6,2'',4'',6''-d₆ (XV).

- Darstellung von 1-[2,4,6-*d*₃-Phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) : Aus der Umsetzung der Grignardverbindung von Brombenzol-2,4,6-*d*₃ mit 1-Äthoxycyclohexen-(1)-on-(3) erhielten wir eine Ausbeute von 64% (bez. auf Brombenzol).
- 1,3-[Diphenyl-2,4,6,2',4',6'-*d*₆]-cyclohexadien-(1,3) : Die Grignardverbindung von Brombenzol-2,4,6-*d*₃ wurde mit Phenyl-(*d*₃)-cyclohexanon umgesetzt. Bezogen auf letzteres ergab sich eine Ausbeute von 48%.

- c) Die Aromatisierung zu XV erfolgte durch Zugabe einer äquivalenten Menge Brom und anschließende Bromwasserstoffabspaltung durch Kochen in Tetrachlorkohlenstoff. 72% Ausbeute an XV von 99,8%iger chemischer Reinheit.

3.2. Spektrometrie.

Die IR-Intensitäten wurden auf einem Beckman IR-7-Instrument mit folgenden Gerätedaten gemessen : Konzentration 50 mg/ml in CCl₄, Schichtdicke 0,375 mm, Spaltbreite 0,75 mm, Verstärkung 0,50 × 100, Dämpfung 8, Papiervorschub 20 cm⁻¹/min. Registrierung linear in Wellenzahl und Extinktion. Zur Integrierung wurde ein Planimeter der Fa. Salmoiraghi (Mailand, Italien) verwendet.

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH4-Gerät (einfachfokussierend mit einem 60°-magnetischen Feld) oder mit einem A.E.I.-Gerät Type MS9 (doppelfokussierend) aufgenommen. Die Einlaßsysteme hatten eine Temperatur von 250-260°, die Ionenquellen eine solche von 275-300 °C.

Wir danken Herrn Dr. H.-G. Hahn, Universität des Saarlandes, für die Ausführung der KMR-Analysen, Herrn Dr. A. Copet für die zahlreichen Bestimmungen der Massenverteilungen, Frau Dr. M. Th. van der Venne für die DC-Ergebnisse, sowie Herrn J. Poelman für die GC-Resultate.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Bericht IDO-11401, R. F. Makens, Editor, 1964.
2. GÄUMANN, T. und RAYROUX, J.-M. — *Helv. Chim. Acta*, **45** : 1563 (1962).
3. BURR, J. G. und SCARBOROUGH, J. M. — *J. Phys. Chem.*, **64** : 1367 (1960).
4. JUPPE, G., RAU, H. und DORPEMA, F. — EUR-Bericht im Druck.
5. BOER (DE), E. und WEISSMANN, S. I. — *J. Am. Chem. Soc.*, **80** : 4549 (1958).
6. MUTH, B. — Ungar Patent 147331 (1960); *C. A.*, **55** : 7865 d (1963).
7. AKAWIE, R. I., SCARBOROUGH, J. M. und BURR, J. G. — *J. Org. Chem.*, **24** : 946 (1959).
8. ŠATENŠTEJN, A. J., PEREGUDOV, G. V., IŽRAILEVIČ, E. A. und KALINAČENKO, V. R. — *Žur. Fiz. Chim.*, **32** : 146 (1958).
9. AKAWIE, R. I. — *J. Org. Chem.*, **26** : 243 (1961).
10. KALINAČENKO, V. R., VARŠAVSKI, Ja. M. und ŠATENŠTEJN, A. J. — *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **91** : 577 (1953).
11. ŠATENŠTEJN, A. J., KALINAČENKO, V. R. und VARŠAVSKI, Ja. M. — *Žur. Fiz. Chim.*, **30** : 2093 (1956).
12. RAYROUX, J.-M. — EIR-Bericht 22 (Würenlingen, 1961).
13. LANDSBERG, J. S., ŠATENŠTEJN, A. J., PEREGUDOV, G. V., IŽRAILEVIČ, E. A. und NOVKOVA, L. A. — *Optika i Spekr.*, **1** : 34 (1956).
14. SANDRONI, S. und GEISS, F. — *Spectrochim. Acta*, **22** : 235 (1966).
15. PEREGUDOV, G. V. — *Optika i Spekr.*, **9** : 295 (1960).
16. OTTO, P. Ph. H. L. und JUPPE, G. — *J. Label. Comp.*, **1** : 115 (1965).
17. WOODS, G. F. — Bericht-WADC-TR-59-496 (1959).
18. RIEMSCHEIDER, R., BLÜMEL, P. und BECK, H. — *Z. Naturforsch.*, **186** : 452 (1963).
19. LEITCH, L. C. — *Can. J. Chem.*, **32** : 813 (1954).
20. GARNETT, J. L. und SOLLICH, W. A. — *Austral. J. Chem.*, **18** : 1003 (1965).

21. GARNETT, J. L. und SOLLICH, W. A. — *ebenda*, **18** : 993 (1965).
22. GARNETT, J. L. und SOLLICH, W. A. — *J. Catalysis*, **2** : 339 (1963).
23. GARNETT, J. L. und SOLLICH, W. A. — *ebenda*, **2** : 350 (1963).
24. GARNETT, J. L. und SOLLICH-BAUMGARTNER, W. A. — *J. Phys. Chem.*, **68** : 3177 (1964).
25. HARPER, R. J. und KEMBALL, C. — Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, 1964; Vol. 2, S. 1145 (Amsterdam : North-Holland Publ., 1965).
26. HIROTA, K. und UEDA, T. —
27. CRAWFORD, E. und KEMBALL, C. — *Trans. Farad. Soc.*, **58** : 2452 (1962).
28. DALLINGA, G., VERRIJN STUART, A. A., SMIT, P. J. und MACKOR, E. L. — *Z. Elektrochem.*, **61** : 1019 (1957).
29. BROWN, R. D. — *Experientia*, **6** : 376 (1950).
30. ROONEY, J. J. — *J. Catalysis*, **2** : 53 (1963).
31. GARNETT, J. L. und SOLLICH-BAUMGARTNER, W. A. — *ebenda*, **5** : 244 (1966).
32. OTTO, P. Ph. H. L. und JUPPE, G. — *J. Label. Comp.*, im Druck.
33. HONIG, R. E. — *Anal. Chem.*, **22** : 1474 (1950).
34. BURR, J. G., SCARBOROUGH, J. M. und SHUDDE, R. H. — *J. Phys. Chem.*, **64** : 1359 (1960).
35. LOSSING, F. P., TICKNER, A. W. und BRYCE, W. A. — *J. Chem. Phys.*, **19** : 1254 (1951).
36. COLLIN, J. E. — EUR 2482 f EURATOM, Brüssel, 1965.
37. LANGENBUCHER, F. und MECKE, R. — *Spectrochim. Acta*, **21** : 1287 (1965).
38. SCHMID, E. D. und LANGENBUCHER, F. — *Spectrochim. Acta*, **22** : 1621 (1966).
39. GEISS, F., SCHLITT, H. und KLOSE, A. — *Z. Anal. Chemie*, **213** : 331 (1965).