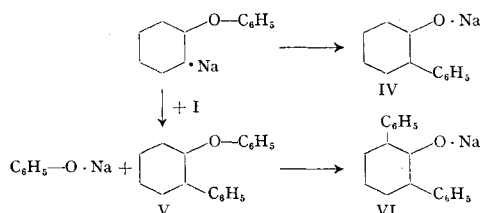


Zum Auftreten des o-Phenylens (Cyclohexadien-ins) bei metallorganischen Umsetzungen.

Es mehren sich die experimentellen Anzeichen für die zuerst von WITTIG¹⁾ als möglich diskutierte Existenz von aromatischen Ringsystemen mit einer Acetylenbindung im Kern, wenigstens im kurzlebigen Übergangszustand an der Reaktionsstelle metallorganischer, topoionischer Umsetzungen. Entscheidendes neues Material steuerten kürzlich ROBERTS und Mitarbeiter²⁾ sowie HUISGEN und RIST³⁾ bei.

Alle bisherigen Beobachtungen wurden an Halogenverbindungen gemacht. Wir teilen bei Umsetzung eines halogenfreien Körpers, nämlich von Diphenyläther (I), mit Phenylkalium erhaltene Ergebnisse mit, die uns schon vor einiger Zeit⁴⁾ zur Annahme des Auftretens von „o-Phenylen“ zwingen und die zugleich ein Beispiel für die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten von alkaliorganischen Verbindungen darstellen.

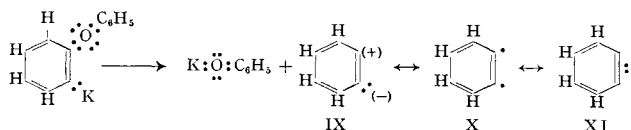
Während durch Metallierung mittels Phenylnatrium erhaltenes o-Natrium-diphenylsulfid (II) unter Abspaltung von NaH in Diphenylsulfid (III) übergeht⁵⁾, reagiert Na-metallierter I unter Umlagerung im Anion zu o-Phenyl-phenolat (IV); daneben tritt in extramolekularer Reaktion mit weiterem I 2-Phenoxy-biphenyl (V) auf, das seinerseits nach gleichem Schema intra- und extramolekular unter Bildung höherer Phenole (VI) bzw. Phenoläther weiterreagieren kann⁶⁾. Bemerkenswerterweise finden wir genau die gleichen Reaktionstypen verwirklicht bei den Nebenreaktionen der bekannten technischen Phenoldarstellung in wäßrig-alkalischem Milieu⁷⁾. DELFS⁸⁾ hatte schon vermutet, daß die hierbei auftretenden Nebenprodukte nach dem von uns angegebenen metallorganischen Chemismus entstehen.



Wir fanden den Isomerisationstyp gemäß I → IV oder V → VI bei o-metallierten Diaryläthern allgemein verwirklicht und nannten ihn gemäß dem schlechten klassischen Brauch nach dem Reaktionsprodukt: „Arylphenol-Umlagerung“⁹⁾.

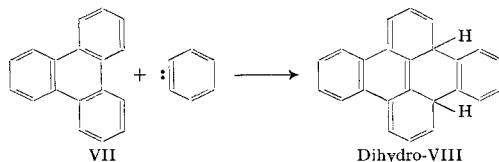
Die Metallierung von I durch Kalium ließ sich mit dem Metall (K-Na-Legierung) selbst durchführen, denn dieses spaltet nach E. MÜLLER¹⁰⁾ zunächst I in K-Phenolat und K-Phenyl. Letzteres metalliert sogleich weiteren I. Darauf erfolgt auch die Arylphenol-Umlagerung zu IV, das hier jedoch vom isomeren p-Phenylphenolat begleitet ist (welches bei der technischen Chlorbenzolhydrolyse in größerem Umfang neben IV entsteht), in Analogie zu dem bekannten K-Ionen- bzw. Temperatureffekt bei der KOLBE-SCHMITT-Synthese. Der Anteil an den höheren Nebenprodukten V, VI usw. ist insgesamt niedriger als nach Na-Metallierung. Im Neutralteil aber fanden sich Stoffe, die bei der Umsetzung mit Phenyl-Na nicht auftreten, nämlich *Triphenylen* (VII), durch das Pikrat isoliert und identifiziert, sowie *1,2,6,7-Dibenzpyren* (VIII), das mit einem nach SAKO¹¹⁾ synthetisierten Vergleichspräparat identifizierbar war. Sein Absorptionsspektrum ist dem von VII außerordentlich ähnlich und nur in Haupt- und 5 Nebenmaxima um etwa 35 mμ bathochromer.

Da wir VII und VIII weder bei der bei 70° beginnenden Zersetzung von Phenylkalium allein noch aus diesem und V erhalten konnten, und da eine Bildung von VII über das etwaige (und auch nicht isolierbare) Zwischenprodukt o-Diphenylbenzol durch Zwischenmetallierung und Hydridabspaltung (etwa entsprechend II → III) nach MORTON¹²⁾ nicht erfolgt, blieb uns⁴⁾ als einzig plausible Deutung die Abspaltung von Kaliumphenolat:



unter Hinterlassung des Zwitterions IX, das mit dem Diradikal X und dem „Acetylen“ XI mesomer ist. Dessen Dimerisierung sollte Diphenylen (nach dem nicht gesucht wurde), die Trimerisierung VII liefern. Die Aufnahme eines

weiteren IX durch VII führt zu Dihydro-VIII; daß dieses durch Metallierung und folgende KH-Abspaltung (vgl. II → III!) oder auch bei der Aufarbeitung zu VIII dehydriert wird, ist leicht einzusehen. Ganz analog kann natürlich VII auch aus Biphenyl und IX entstanden sein.



Für die Bildung von 1 bis 2% VII aus kochendem Chlorbenzol und Natrium gilt zweifellos ein analoger Chemismus; BACHMANN¹³⁾ mußte seinerzeit noch Phenylradikale und deren Disproportionierung usw. annehmen. Für diese Bildung von VII aus Halogenbenzolen könnte man noch „normale“ WURTZ-FITTIG-Stufen zwischen den o-Metallderivaten diskutieren; das erscheint jedoch angesichts der Befunde von ROBERTS²⁾ bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Natriumamid mehr als gezwungen. Bei unseren Umsetzungen der halogenfreien metallierten Äther dürften derartige Chemismen bestimmt ausscheiden zugunsten des Weges über IX ↔ X ↔ XI, ganz besonders für die Bildung des Benzpyrens VIII. Auch eine etwaige chemische Beteiligung des Reaktionsmediums (Benzol!) — worauf noch zu prüfen bleibt — würde daran nichts ändern.

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

ARTHUR LÜTTRINGHAUS.

Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie, Jena.

Eingegangen am 9. November 1954. KURT SCHUBERT.

¹⁾ WITTIG, G.: Naturwiss. **30**, 696 (1942).

²⁾ ROBERTS, J. D., H. E. SIMMONS, L. A. CARLSMITH u. C. W. VAUGHAN: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3290 (1953).

³⁾ HUISGEN, R., u. H. RIST: Naturwiss. **41**, 358 (1954).

⁴⁾ SCHUBERT, K.: Diss. Halle a. d. S. 1950.

⁵⁾ LÜTTRINGHAUS, A., G. v. SÄÄF, E. SUCKER u. G. BORTH: Liebigs Ann. Chem. **557**, 54 (1945).

⁶⁾ LÜTTRINGHAUS, A., u. G. v. SÄÄF: Liebigs Ann. Chem. **542**, 241 (1939).

⁷⁾ AMBROS, D.: Diplomarbeit Freiburg i. Br. 1954.

⁸⁾ DELFS, D.: Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–46 (Fiat-Ber.). Herausgeg. von K. ZIEGLER, Bd. 36, I, S. 266. 1948.

⁹⁾ LÜTTRINGHAUS, A., u. G. v. SÄÄF: Liebigs Ann. Chem. **557**, 36 (1945).

¹⁰⁾ MÜLLER, EUGEN, u. W. BUNGE: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2171 (1936).

¹¹⁾ SAKO, S.: Bull. Chem. Soc. Japan **9**, 55 (1934).

¹²⁾ MORTON, A. A., J. T. MASSENGALE u. G. A. RICHARDSON: J. Amer. Chem. Soc. **62**, 126 (1940).

¹³⁾ BACHMANN, W. E., u. H. T. CLARKE: J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2089 (1927).

Über Struktur und Lichtabsorption der Harmelanogene.

In vorangehenden Untersuchungen konnten drei Harmelanogene, die mit A, B und C bezeichnet wurden, papierchromatographisch aufgefunden werden. Alle drei Verbindungen wurden als Derivate von 5,6-Dioxyindol identifiziert, deren Pyrrolringe und Hydroxylgruppen in Position 5 unbesetzt sind und die über das Hydroxyl in 6-Stellung mit einem bisher noch unbekanntem Substituenten verknüpft sind¹⁾.

Durch Verwendung von 2 mm starken Filterkartons zur Chromatographie (Schleicher & Schüll Nr. 2230) gelang es, die Harmelanogene anzureichern und präparativ zu isolieren. Dabei wurde nur die Substanz A vollständig von ihren Begleitstoffen getrennt; die Substanzen B und C waren dagegen mit Indican verunreinigt. Durch zweimaliges Chromatographieren in s-Collidin und nachfolgendem Umlösen der isolierten Substanzen in Methylalkohol konnte zunächst die Substanz A kristallin erhalten werden.

Es wurde versucht, die Struktur dieser Verbindung aufzuklären. Durch Säurehydrolyse der Substanz A läßt sich Glutaminsäure abspalten, die papierchromatographisch nachgewiesen wurde. Die Ninhydrinreaktion der Harmelanogene ist jedoch negativ, und es muß angenommen werden, daß die Glutaminsäure als Pyrrolidoncarbonsäure vorliegt. Da die freie Verbindung leicht oxydierbar und sehr hygroskopisch ist, wurde versucht, ein stabiles Salz zu bilden. Außer dem Blei- bzw. Quecksilbersalz konnte nur das Pikrat der Substanz A gewonnen werden. Für C₂₅H₂₅N₇O₁₃ wurden 47,6% C;