

1-Halo-naphthalin	Reaktion mit	Anlagerung des R <sup>⊖</sup> an 1,2-Naphthrin in 1- in 2-
F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Li (Carboxylierung) <sup>1)</sup>	% %
Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Li mit Piperidin-Katalyse <sup>2)</sup> (Hydrolyse)	35 65
F	n-Butyl-Li (Carboxylierung)	33 67
F	tert. Butyl-Li (Hydrolyse)	34 66
Cl	Li-piperidid + Piperidin <sup>3)</sup>	33 67
Cl	Li-diäthylamid + Diäthylamin <sup>5)</sup>	38 62
Cl	Li-diisobutylamid + Diisobutyl-amin	36 64

annehmen, daß schon bei relativ schwacher Bindung des R<sup>⊖</sup> an I (große Bindungslänge!) der Übergangszustand der Addition passt wird; trotz der nur kleinen Aktivierungsschwelle genießt II einen recht konstanten, vermutlich durch elektronische Faktoren bedingten Vorzug.

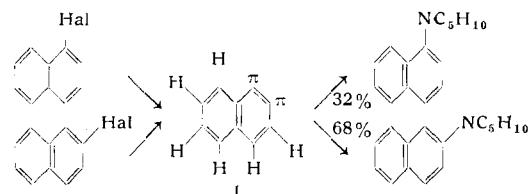
Eingegangen am 23. April 1957 [Z 459]

### Reaktion der Halogen-naphthaline mit Lithium-piperidid

Von Prof. Dr. R. HUISGEN und Dipl.-Chem. J. SAUER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Der Umsatz des 1- oder 2-Chlor-, Brom- oder Jod-naphthalins mit Lithium-piperidid in Gegenwart eines weiteren Äquivalents Piperidin in siedendem Äther führte in bis zu 93 proz. Ausbeute zum Gemisch der N-Naphthyl-piperidine; dieses enthielt laut IR-Analyse stets 67,6% N-(2-Naphthyl)-piperidin neben 32,4% des 1-Isomeren, wobei die Abweichungen innerhalb ± 2% lagen. Die Substitutionen verlaufen also quantitativ über die bezüglich der Positionen 1 und 2 bindungssymmetrische Zwischenstufe des 1,2-Naphthins (I). Im Gegensatz zur Reaktion des 2-Fluornaphthalins mit Phenyl-lithium<sup>6)</sup> zeigen die 2-Halo-naphthaline bei der Behandlung mit Li-amiden in homogener, ätherischer Lösung somit keine 2,3-Eliminierung<sup>7)</sup>.



In der Naphthin-Bildung mittels Phenyl-lithium geschwindigkeitsmäßig bevorzugt<sup>8)</sup>, nehmen die Fluor-naphthaline gegenüber Lithium-piperidid eine überraschende Ausnahmestellung ein, die nur mit einer Verzweigung der Reaktionswege vereinbar ist. Da jüngst auch J. F. Bennett und T. K. Brotherton<sup>9)</sup> bei der Reaktion mit Natriumamid in sied. Piperidin die bevorzugte Bildung des konstitutionsgleichen Amins beobachteten, berichten wir über unser, viel weitergehende Schlüsse erlaubendes Versuchsmaterial.

Die Umsetzungen mit 1- und 2-Fluor-naphthalin in sied. ätherischer Lösung, die je 1-molar an Lithium-piperidid und Piperidin war, ergaben ein innerhalb der Fehlergrenze mit obigem „Arin-Verhältnis“ (32:68) übereinstimmendes Naphthyl-piperidin-Gemisch. Ließ man dagegen zur Lösung von 1-Fluor-naphthalin (0,35-molar) und 6 Äquivalenten Piperidin in sied. Äther innerhalb 8 h 1,3 Äquivalente Phenyl-lithium zutropfen, das momentan das Lithium-piperidid erzeugt, dann fiel in 94% Ausbeute ein Isomergemisch an, das 84% 1- neben 16% 2-Piperidino-naphthalin enthielt. Bei der entsprechenden „inversen“ Prozedur wurde 2-Fluornaphthalin in das Gemisch von 6% 1- und 94% 2-Piperidino-naphthalin übergeführt<sup>9)</sup>.

<sup>4)</sup> R. Huisgen, J. Sauer u. A. Hauser, diese Ztschr. 69, 267 [1957].  
<sup>5)</sup> Diplomarbeit A. Hauser, Universität München 1957.

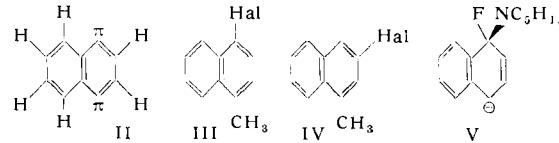
<sup>6)</sup> R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954]; Liebigs Ann. Chem. 594, 137 [1955].

<sup>7)</sup> Vgl. dagegen J. F. Bennett u. T. K. Brotherton, J. Amer. chem. Soc. 78, 155 [1956] für die heterogene Reaktion des 2-Brom-naphthalins mit Natrium-amid in sied. Piperidin.

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 6265 [1956].

<sup>9)</sup> Bei der Reaktion mit NaNH<sub>2</sub> in flüss. Ammoniak nehmen die Fluornaphthaline auch eine Sonderstellung ein: R. S. Urner u. F. W. Bergstrom, J. Amer. chem. Soc. 67, 2108 [1945].

Die Möglichkeit eines Weges über 1,4-Naphthin (II) als Konkurrenz mit der Substitution über 1 konnte durch Versuche mit 4-Methyl-1- und 4-Methyl-2-halogen-naphthalinen (III und IV) ausgeschlossen werden. Während III, Hal = Cl, Br und IV, Hal = Cl über das 4-Methyl-naphthin-(1,2) identische Gemische von 28% 1- und 72% 2-Piperidino-4-methyl-naphthalin ergaben, trat bei III, Hal = F beim Arbeiten mit kleinerer Lithium-piperidid-Konzentration auch hier, wenn auch quantitativ schwächer ausgeprägt, die Bevorzugung der konstitutionsgleichen Base im Gemisch auf.



Die konkurrenzierende Substitution „ohne Umlagerung“ muß somit die direkte sein (V ist eine mesomere Grenzformel der Zwischenstufe); unter den nichtaktivierten Aryl-halogeniden haben wir diese Erscheinung — p-Fluor-toluol liefert p- und m-Tolyl-piperidin im „Arin-Verhältnis“ — nur bei den Fluor-naphthalinen beobachtet. Das Ausmaß, in dem beide Substitutionswege beim 1-Fluornaphthalin beschritten werden, hängt charakteristisch vom Verhältnis Lithium-piperidid : Piperidin und in untergeordnetem Maß auch von der absoluten Konzentration am Piperidin ab, wie die Tabelle zeigt.

Lithium-piperidid mMol/l	Piperidin mMol/l	% Substitution über Arin	% Substitution direkt
440	0	100	0
370	300	100	0
187	441	87	13
346	910	85	15
188	578	80	20
182	728	68	32
173	1330	36	64

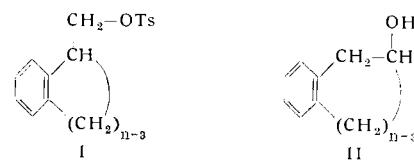
Kinetische Untersuchungen lehrten, daß sich die Arin-Bildung mittels Lithium-piperidid bei Fluor- und Chlor-Aromaten praktisch gleich schnell vollzieht. Das auf das Fluor-naphthalin beschränkte Konkurrenzphänomen läßt keinen Zweifel daran, daß die direkte Substitution des -F rascher abläuft als die der anderen -Hal. Mit diesem Nachweis wird eine bislang unverstandene Komplikation der nucleophilen aromatischen Substitution gegenstandslos. Die Reaktivitätsfolge der Halo-Aromaten J, Br > Cl > F beim Umsatz mit Anionen<sup>10)</sup> wurde durch die Beteiligung des seinerzeit noch nicht bekannten Eliminierungsweges (Arin als Zwischenstufe) vorgetäuscht. Die bei der „aktivierten“ Substitution etwa des p-Nitro-halobenzols gefundene Folge F > Cl, Br > J gilt offensichtlich für alle direkten nucleophilen Substitutionen (Additionsmechanismus der Substitution).

Eingegangen am 23. April 1957 [Z 460]

### Neue Umlagerung bei Solvolysen in der 1,2-Benzo-cyclenyl-(3)-methyl-Reihe

Von Prof. Dr. R. HUISGEN und Dipl.-Chem. G. SEIDL  
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die primären 1,2-Benzo-cyclenyl-(3)-methyl-tosylate (I) mit n = 5—7 lieferten bei der Solvolyse in Ameisensäure über das Phenonium-Ion als Zwischenstufe die ringerweiterten 1,2-Benzo-cyclenole-(4) (II) bzw. deren Formiate<sup>11)</sup>. Dagegen führte die



Solvolyse des durch Synthese und Abbau konstitutionell gesicherten I, n = 8 bei 65 °C in 65% Ausbeute zu einem Kohlenwasserstoff C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>; dieser wies, obwohl Produkt einer Eliminierung, keine Doppelbindung auf. Die Oxidation mit Chromsäure gab ein Keton C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O; die Lichtabsorption seines dunkelroten 2,4-Dinitrophenyl-hydrazons sprach für einen Abkömmling des α-Indanons oder α-Tetralons. Nur mit letzterem war die CO-Valenzschwingung des kristallinen Ketons bei 5,95 mp vereinbar.

<sup>10)</sup> Vgl. die Diskussion bei J. F. Bennett u. R. E. Zahler, Chem. Reviews 49, 332 [1951].

<sup>11)</sup> Diplomarbeit G. Seidl, Universität München 1957; R. Huisgen, diese Ztschr. 69, 341 [1957].