

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 43 3301—3302 (1970)

Homolytische aromatische Benzoyloxylierung bei der Prévost-Reaktion

Tadashi SUEHIRO, Mikio HIRAI und Machiko NIITSU

Chemisches Institut, Gakushuin Universität, Mejiro, Tokyo

(Eingegangen am 1. Juni, 1970)

Olefine werden bei der Umsetzung mit benzoesaurem Silber und Jod in Dibenzoyloxy-Verbindungen übergeführt.¹⁾ Wenn aber die Reaktion in benzolischer Lösung durchgeführt wird, entstehen nebenbei Benzoessäure-phenyl-ester.²⁾ Weiter ist es auch bekannt, daß das Olefin, das einen phenolischen Ring im Molekül trägt, sich nicht nur an der Doppelbindung hydroxylieren sondern auch an dem aromatischen Kern jodieren läßt.³⁾ Diese aromatische Jodierung geschieht wahrscheinlich elektrophil wie bei der Hansdiecker-Reaktion, aber die mechanistischen Untersuchungen über die Ester-Bildung in benzolischer Lösung sind noch nicht vollzogen. Wir arbeiten seit einiger Zeit über die homolytische Tritylierung der Aromaten und über den Zusammenhang zwischen Tritylierung und Benzoyloxylierung.⁴⁾ In dieser Beziehung nahmen wir Interesse an dem Verhältnis zwischen Jodierung und Ester-Bildung in der Prévost-Reaktion.

Um die Benzoyloxylierung zu klären, haben wir die Prévost-Reaktion in einer Mischung von Toluol und Benzol untersucht. Die Ergebnisse der Umsetzung bei 80—160°C sind in der Tabelle aufgestellt.

TABELLE 1. ISOMERE-VERHÄLTNISSE UND RELATIVE REAKTIVITÄT DES TOLUOLS IN a) BENZOYL-OXYLIERUNG UND b) JODIERUNG BEI DER PRÉVOST-REAKTION

Reakt. Nr.	Temp. °C	Isomere-Verhältnis %			Ausb. %	$\frac{k_{\text{PhCH}_3}}{k_{\text{PhH}}}$
		<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -		
a) 1	80	46.2	24.1	29.7	9.1—10.7	3.01
2	80	42.8	29.8	27.4	—	—
3	100	47.5	27.5	24.0	—	—
4	120	46.5	29.0	24.5	—	—
5	140	46.6	32.5	20.9	—	—
6	160	43.8	29.2	27.0	—	—
b) 1	80	~32	~0	~68	36—46	17

Nr. 1: Ansatz von 30 mMol benzoesaurem Silber, 30 mMol Jod in 60 ml Toluol-60 ml Benzol, 4 Stunden im Dunkel.

Nr. 2—6: Ansätze von 1.3 mMol benzoesaurem Silber, 1.3 mMol Jod in 5 ml Toluol in Einschlußrohr im Dunkel.

Die Umsetzungen sind alle unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Toluol und Jod gaben in Abwesenheit des Silber-Salzes das Jodtoluol in einer Ausbeute weniger als 0.24%.

Neben Jodtoluolen und Benzoessäure-estern von Kresolen entstehen bei der Umsetzung bei 80°C *o*-, *m*- und *p*-Methylbiphenyle und Bibenzyl insgesamt in ca. 10% Ausbeute, und in rein toluolischer Lösung nur wenig Jodbenzol (weniger als 0.2%). Im letzteren Fall wurde überhaupt kein Benzoessäure-phenyl-ester gefunden.

1) C. Prévost und R. Lutz, *Compt. Rend.*, **198**, 2264 (1934); C. V. Wilson, "Organic Reactions," Vol. 9, 350 (1957).

2) C. Prévost und J. Wiemann, *Compt. Rend.*, **204**, 989 (1937).

3) M. Slettinger und C. R. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 345 (1946); *J. Org. Chem.*, **14**, 671 (1949).

4) T. Suehiro, S. Igeta, O. Kuwabara und M. Hirai, *Tetrahedron*, **26**, 963 (1970).

Die Isomere-Verhältnisse der Benzoesäure-ester von Kresolen (*o*/*m*/*p*=46/24/30) ähneln denen der Produkte von Benzoyloxylierung des Toluols mittels Benzoylperoxyds in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid⁵⁾ (56/18/26) bzw. in Gegenwart von Jod⁶⁾ (53/16/31). Die relative Reaktivität $k_{\text{PhCH}_3}/k_{\text{PhH}} = 3.01$ steht im guten Einklang mit derjenigen Werte der entsprechenden Reaktionen, d.h. 2.51⁵⁾ bzw. 2.85⁶⁾ und 2.82⁴⁾. Die homolytische Natur des Zerfalls von Benzoylperoxyd in Gegenwart von Kupfer(II)chlorid,⁵⁾ Jod⁶⁾ und Trityl⁴⁾ ist zweifellos klar und demnach verläuft die Benzoyloxylierung bei der Prévost-Reaktion sehr wahrscheinlich über das Benzoyloxy Radikal.

Homolytischer Zerfall von benzoesaurem Silber-Jod Komplex ist in einigen Beispielen angedeutet worden, z.B. in der Bildung von α -Methyl- β -phenylpropionsäure- α -methylphenyl-ester aus α -Methyl- β -phenylpropionsäurem Silber und Jod.⁷⁾ Zu der Bildung von Benzocoumarin aus Biphenyl-*o*-carbonsäurem Silber und Jod⁸⁾ gaben aber die Autoren auf Grund der Abhängigkeit der Ausbeute von der Substituenten vielmehr elektrophile Substitution. Diese Abhängigkeit der Ausbeute kann man jedoch besser der elektrophilen Eigenschaft des freien Aroyloxy Radikals zuschreiben, genau so wie es in der abnehmenden Tritylierung bei der Aromaten mit Elektronen anziehenden Substituenten der Fall ist.⁴⁾

Jodierung des Toluols bei der Prévost-Reaktion ist *o*- und *p*-orientierend und die relative Reaktivität $k_{\text{PhCH}_3}/k_{\text{PhH}}$ ist 17. Das ist viel größer als 3 bei der Benzoyloxylierung. Dies weist auf die heterolytische Jodierung hin.

Jodbenzol kann auch aus Phenyl Radikal und Jod gebildet werden, weil während der Prévost-Reaktion Benzoyloxy Radikal auftritt, welches thermisch in Phenyl Radikal zerfallen kann. Man kann dies aber übersehen, weil die Bildung des Jodbenzols aus Phenyl Radikal höchstens nur 0.2% beträgt.

Was dem Wert 17 betrifft, ist er, obwohl er bei 80°C bestimmt wurde, viel kleiner als 344 für Cl_2 -⁹⁾ bzw. 605 für Br_2 -¹⁰⁾ Halogenierung. Immernoch ist er kleiner als 60 für Cl^+ -¹¹⁾ bzw. 36 für Br^+ -¹²⁾ Halogenierung (alle bei 25°C). Einen etwas größeren Wert, mehr als 140, kann man für die Jodierung mit JCl-Zinkchlorid¹³⁾ errechnen. Die Jodierung bei der Prévost-Reaktion muß also durch J^+ oder durch ein analoges reaktionsfähiges Reagens hervorgerufen worden sein. Ein Beispiel der Prévost-Reaktion, wo J^+ Rolle spielt, findet man bei der Umsetzung von 3,3,3-Triarylpropen,¹⁴⁾ deren Zwischenprodukt, d.h. Carboniumion, Aryl-Umlagerung erleidet.

Beschreibung der Versuche

Bestimmung der Benzoesäure-ester von Kresolen. Man entfernt Jod und Silber Salz von der Reaktionsmischung und untersucht die neutrale Produkte gaschromatographisch. Die Analyse wurde bei 210°C mit einer Kolonne von Apiezon L 25%, 3 m, mit Helium 15 ml/15 Sek durchgeführt. Der innere Standard war *o*-Nitrotoluol.

Bestimmung der Jodtoluole. Man destilliert zunächst die Reaktionsmischung mit Wasserdampf ab und nimmt NMR-Spektrum von dem eingeeengten Destillat in Tetrachlorkohlenstoff mit dem inneren TMS Standard auf. Die Signale in τ -Wert für *o*-Jodtoluol, 2.27d (8 Hz), 7.61s; *m*-Jodtoluol, 2.58s, 3.09s, 7.72s; *p*-Jodtoluol, 2.52d (8 Hz), 3.20d (8 Hz), 7.72s.

Methyl-Protonen von Jodtoluolen wurden durch Vergleich mit denen von *o*-Nitrotoluol als innerem Standard gestimmt. Weil die Signale der Methyl-Protonen von *m*- und *p*-Jodtoluolen sich übereinander lagern, wurde der *m*-Isomer aus den Signalen im Bereich τ 2—3 ermittelt, wo keine bei τ 2.58 und bei 3.09 gefunden wurden. Die Ausbeuten von Jodbenzol und Jodtoluolen wurden gaschromatographisch mit einer 3 m Kolonne von Apiezon L bei 155°C ermittelt.

9) H. C. Brown und L. M. Stock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5175 (1957).

10) H. C. Brown und L. M. Stock, *ibid.*, **79**, 1421 (1957).

11) P. B. D. de la Mare, J. T. Harvey, M. Hassan und S. Varmar, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2756.

12) P. B. D. de la Mare und J. T. Harvey, *ibid.*, **1956**, 36.

13) R. M. Keefer und L. J. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5623 (1956).

14) R.O.C. Norman und C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., B*, **1967**, 604.

5) M. E. Kurz und P. Kovacic, *J. Org. Chem.*, **33**, 1953 (1968).

6) S. Hashimoto, W. Koike und M. Yamamoto, gelesen für der 10. Diskuss. Tagung über Org. freie Radikale Reaktionen, Osaka, Okt. 1969.

7) S. Oae, T. Kashiwagi und S. Kozuka, *Dieses Bulletin*, **39**, 2441 (1966).

8) D. J. Chalmers und R. H. Thomson, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 848.