

GEORG WITTIG und EBERHARD BENZ

## Über das Verhalten von Dehydrobenzol gegenüber nucleophilen und elektrophilen Reagenzien

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Februar 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag*

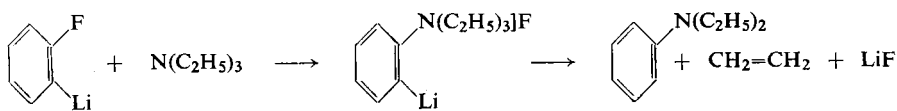
Die bereits früher durchgeführten Umsetzungen von ortho-metalliertem Halogenbenzol mit tertiären Aminen, wie Triäthylamin, zu phenylierten tertiären Aminen lassen sich mit einem nucleophilen Angriff der Base auf Dehydrobenzol interpretieren. Zwingendere Argumente für ein intermediäres Auftreten von Dehydroaromaten liefert das Verhalten von orthometalliertem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogen-naphthalin gegenüber Triäthylamin, da hierbei ein und dasselbe isomerenfreie  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin entsteht. Dafür spricht auch die Dien-Reaktion von Dehydronaphthalin mit Furan zum Endoxyd XII. — Orthometalliertes Halogenbenzol vermag auch mit elektrophilen Partnern wie Triäthylbor zu reagieren. Gleichzeitige Einwirkung von Triphenylbor und Triphenylphosphin führt zum Betain XV.

Die Frage, wieweit orthometalliertes Halogenbenzol (I) mit nucleophilen Verbindungen entweder im Übergangsstadium der zum Reaktionsakt genäherten Partner oder über kurzlebig frei auftretendes *Dehydrobenzol* (II) — in dipolarer bzw. diradikalischer Grenzform — in Funktion tritt, ist noch nicht hinreichend geklärt<sup>1)</sup>:



Es wurde daher in Fortführung unserer Untersuchungen<sup>2)</sup> das Verhalten orthometallierter Aromaten gegenüber nucleophil reagierenden Aminen und Phosphinen sowie gegenüber elektrophilen Boranen studiert. Über die bislang erzielten Resultate sei hier berichtet.

G. WITTIG und W. MERKLE<sup>3)</sup> hatten *Fluorbenzol* in Gegenwart von tertiären Aminen wie Trimethylamin, Triäthylamin und *N*-Methyl-piperidin metalliert und dabei als Hauptprodukte Dimethylanilin, Diäthylanilin bzw. *N*-Phenyl-piperidin in Ausbeuten um 50% erhalten. Der Vorgang wurde, wie am Beispiel des Triäthylamins gezeigt sei, folgendermaßen formuliert:

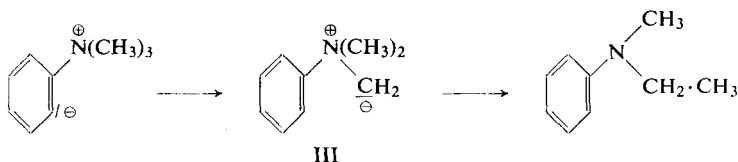


<sup>1)</sup> Vgl. G. WITTIG, Angew. Chem. **69**, 245 [1957]; E. F. JENNY, M. C. CASERIO und R. D. ROBERTS, Experientia [Basel] **XIV**, 349 [1958].

<sup>2)</sup> Letzte Mitteilung: G. WITTIG und H. HÄRLE, Liebigs Ann. Chem. **623**, 17 [1959].

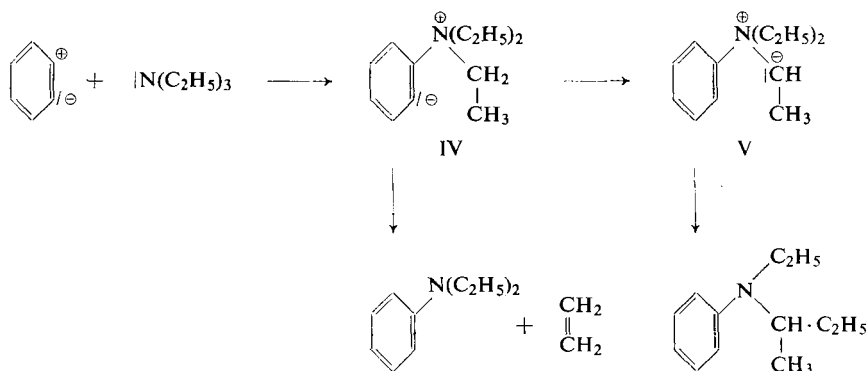
<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 109 [1943].

Als Nebenprodukt (4%) entstand beim Trimethylamin-Ansatz *N*-Methyl-*N*-äthyl-anilin, das offenbar aus einer STEVENS-Isomerisation<sup>4)</sup> des Ylides III hervorgegangen war:



Inzwischen wurde festgestellt, daß auch das bei Fluorbenzol-Metallierung in Gegenwart von Triäthylamin neben Diäthylanilin in 4-proz. Ausbeute anfallende Amin nicht — wie ursprünglich angenommen — *o*-Äthyl-diäthylanilin, sondern das isomere *N*-Äthyl-*N*-sek.-butyl-anilin ist, dessen Bildungsweise der des Methyl-äthyl-anilins analog ist.

Vorausgesetzt daß freies Dehydrobenzol dabei im Spiele ist, sollte es sich über seine dipolare Grenzform mit der Base zum Betain IV vereinigen:



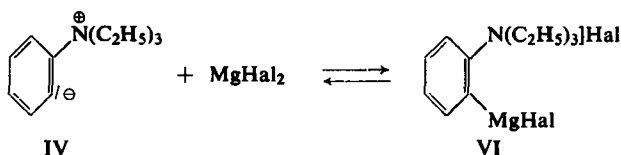
Das orthoständige Carbanion wirkt nun als Protonenacceptor, der IV im Sinne einer  $\beta$ -Eliminierung zu Diäthylanilin und Äthylen aufspaltet und nebenher IV unter Herausnahme eines  $\alpha$ -ständigen Protons in das zugehörige Ylid V umwandelt, das sich zum nachgewiesenen Äthyl-isobutyl-anilin isomerisiert.

In diesem Zusammenhang interessierte die gleiche Reaktionsfolge auf Grignard-Basis. Man setzte *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Anwesenheit von Triäthylamin um, wonach man wiederum *Diäthylanilin*, aber zusätzlich noch das *Triäthyl-anilinium*-Salz als *Tetraphenylborat* (46% nach 1 stdg. Reaktionsdauer) isolieren konnte. Da sich die Ausbeute an *Diäthylanilin* bei längerem Kochen der Grignard-Lösung vergrößerte (nach 30 Min. 10%, nach 2 Stdn. 32% und nach 10 Stdn. 54%), muß es aus dem Betain IV oder dem quartären Salz VI nach Art eines Hofmann-Abbaues<sup>5)</sup> entstanden sein. Daß sich *Diäthylanilin* aus der magnesium-organischen Verbindung erheblich schwieriger als aus dem entsprechenden Lithiumderivat (VI, Li statt MgHal) bildet, steht mit den bislang gemachten Erfahrungen im Einklang.

<sup>4)</sup> G. WITTIG, Angew. Chem. **63**, 16 [1951].

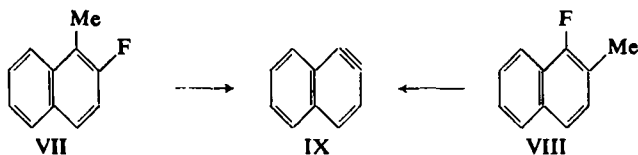
<sup>5)</sup> G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. **599**, 13 [1956]; **612**, 103 [1958].

Das unterschiedliche Verhalten beider Aniliniumsalze VI mit orthoständigem Magnesium und Lithium läßt aber dahingestellt, ob sie unmittelbar aus dem orthometallierten Fluorbenzol in nucleophiler Verdrängung des Fluors durch Triäthylamin oder mittelbar aus freiem Dehydrobenzol durch Addition der tertiären Base zum Betain IV hervorgegangen sind, das mit dem in Lösung befindlichen Metallhalogenid das folgende Gleichgewicht ausbildet (mit  $\text{MgHal}_2$  formuliert):



Daß das Triäthylaniliniumsalz orthoständig metalliert ist, konnte durch Behandlung der Reaktionsmischung mit Äthyljodid nachgewiesen werden. Hierbei erhielt man das erwartete *o*-Äthyl-triäthyl-anilinium-Salz.

Um nun zu entscheiden, ob sich Diäthylanilin über eine nucleophile Verdrängung im orthometallierten Fluorbenzol oder über intermediär auftretendes Dehydrobenzol gebildet hat, wurden die Versuche auf orthometalliertes 2- und 1-Fluor-naphthalin (VII und VIII) ausgedehnt. Nach den Überlegungen von R. HUISGEN und Mitarbeitern<sup>6)</sup> müßten für den Fall, daß aus beiden Verbindungen 1,2-Dehydro-naphthalin (IX) als identische Zwischenstufe resultiert, auch die Abwandlungsprodukte in gleichen Ausbeuten entstehen:



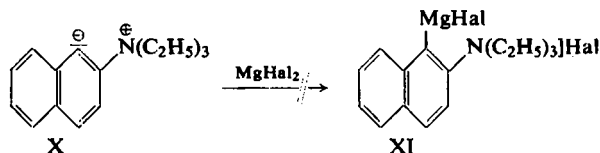
Bei Umsetzung von 1-Brom-2-fluor-naphthalin mit Magnesium in Gegenwart von Triäthylamin konnte man nach 10stdg. Reaktionsdauer 33%  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin, aber nicht die  $\alpha$ -isomere Verbindung isolieren. Außerdem wurden 7% Triäthyl- $\beta$ -naphthylammonium-Salz als Tetraphenylborat und 30% 2-Fluor-naphthalin gefaßt. Auch die Brom-Lithium-Austauschreaktion mit Butyl-lithium bei Anwesenheit von Triäthylamin führte ausschließlich zum  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin (46%).

Bei der unter analogen Bedingungen abgelaufenen Grignard-Reaktion von 1-Fluor-2-brom-naphthalin erhielt man ebenfalls das isomerenfreie  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin (39%). Daneben fand man 17% 1-Fluor-naphthalin, aber kein Triäthyl-naphthylammonium-Salz.

Da also aus beiden Dihalogennaphthalinen bei der Orthometallierung in Gegenwart von Triäthylamin isomerenfreies  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin in angenähert gleichen Ausbeuten entstanden ist, erscheint die Annahme begründet, daß sich die tertiäre Base an Dehydronaphthalin (IX) angelagert hat. Das Ausbleiben des  $\alpha$ -Isomeren kann mit einer auf Triäthylamin besonders stark sich auswirkenden sterischen Blockierung der  $\alpha$ -Stellung durch den *peri*-Wasserstoff erklärt werden.

<sup>6)</sup> Letzte Mittell.: R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL, Chem. Ber. 91, 2375 [1958].

Nicht ohne weiteres verständlich hingegen ist die Bildung des Triäthyl-naphthylammonium-Salzes nur im Falle der Grignard-Reaktion mit 1-Brom-2-fluor-naphthalin. Wahrscheinlich geht neben der Addition von Triäthylamin an Dehydronaphthalin zum gemeinsamen Betain X eine nucleophile Substitution des 2-Fluors in der magnesium-organischen Verbindung VII einher, die bei VIII aus sterischen Gründen unterdrückt wird. Hierbei würde sich das orthometallierte Aniliniumsalz XI bilden, das — zum Unterschied von dem rasch zu Diäthylamino-naphthalin und Äthylen sich entladenden X — verhältnismäßig stabil ist und bei der nachfolgenden Hydrolyse in das gefundene Triäthyl-naphthylammonium-Salz übergeht:

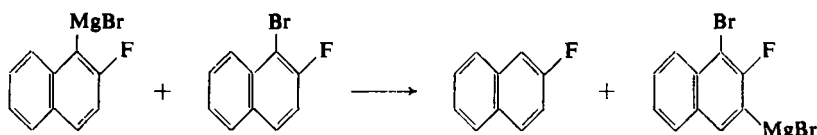


Daß X nicht nachträglich über die S. 2001 erörterte Gleichgewichtsreaktion Magnesium-halogenid zu XI anlagert, wäre wiederum sterisch begründet, zumal ein durch komplexe Bindung des Triäthylamins vergrößertes Magnesium-Kation vorliegen dürfte. Wäre das Ammoniumsalz XI durch eine rückläufige Addition von Magnesiumhalogenid an X entstanden, dann müßte dasselbe Salz XI auch bei der Umsetzung von 1-Fluor-2-brom-naphthalin mit Magnesium erhalten werden, da ja auch in diesem Falle X gebildet wurde.

Wenn auch mit dieser Argumentation die Befunde hinreichend gedeutet werden können, so umschließt sie nicht den Gesamtablauf des verwinkelten Vorganges. So

erhält man zwar bei der Grignard-Reaktion der beiden Dihalogen-naphthaline in Gegenwart von Furan das erwartete Endoxyd XII, dessen Bildung für das intermediäre Auftreten von Dehydronaphthalin spricht. Aber das bei den Triäthylamin-Ansätzen nachgewiesene 2- und 1-Fluor-naphthalin trat hier nicht auf; es wurde auch nicht bei Einwirkung von Magnesium auf die beiden Dihalogen-naphthaline in Abwesenheit weiterer Partner aufgefunden. Als man versuchte, nach einstündiger Umsetzung von 1-Brom-2-fluor-naphthalin mit Magnesium und Triäthylamin die metallorganische Verbindung durch Behandlung mit Kohlendioxyd abzufangen, erhielt man nicht die erwartete 2-Fluor-naphthoesäure-(1), sondern 1-Brom-2-fluor-naphthoesäure-(3). Bei dem analogen Ansatz ohne Triäthylamin ließ sich weder eine Carbonsäure noch 2-Fluor-naphthalin isolieren.

Offenbar ist die Carbonsäure durch Metallierung von noch unumgesetztem 1-Brom-2-fluor-naphthalin entsprechend:

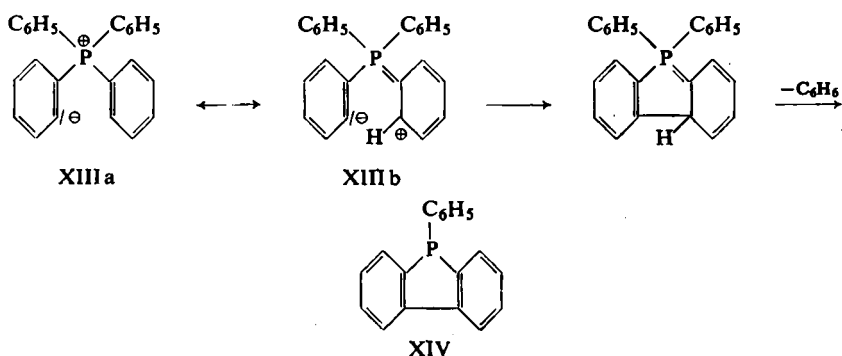


entstanden, wobei gleichzeitig 2-Fluor-naphthalin frei wird. Daß in Abwesenheit von Triäthylamin eine derartige Ummetallierung nicht festgestellt werden konnte, ist so zu

erklären, daß durch komplexe Anlagerung der tertiären Base an den Magnesium-Substituenten die metallorganische Bindung polarisiert und damit reaktionsfähiger gemacht wird. Die unterschiedlichen Ausbeuten an 2- und 1-Fluor-naphthalin (30 und 17%) stehen damit insofern im Zusammenhang, als 2-Fluor-1-brom-naphthalin einer 3-Orthometallierung leichter zugänglich ist als das isomere 1-Fluor-2-brom-naphthalin.

Während stärkere Basen, wie Trimethylamin, Triäthylamin und Methyl-piperidin<sup>7)</sup>, orthometalliertes Halogenbenzol – gegebenenfalls über die Stufe des Dehydrobenzols – angreifen, bleibt das Triphenylamin wirkungslos, da sein freies Dublett am Stickstoff mesomer zu stark beansprucht wird. Anders dagegen verhielt sich das stärker nucleophile *Triphenylphosphin*. Nach der Reaktion von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Anwesenheit der Base konnte man aus den entstehenden Harzen in 5-proz. Ausbeute *Phenyl-biphenylen-phosphin* (XIV) herausarbeiten; über die Brom-Lithium-Austauschreaktion mit Butyl-lithium *Phenyl-biphenylen-phosphinoxid* (ebenfalls um 5%), das sich mit Lithiumalanat zu XIV reduzieren ließ.

Offenbar hat sich Triphenylphosphin mit Dehydrobenzol zum Betain XIIIa vereinigt, das sich dann entsprechend dem Schema:



über seine mesomere Grenzform XIIIb mit einem Elektronendefizit am Phosphor<sup>8)</sup> zu XIV unter Benzol-Abspaltung cyclisiert<sup>9)</sup>.

Wenn dem so ist, dann sollte XIIIa in Gegenwart von elektrophilem *Triphenylbor* zum neuen Betain XV stabilisiert werden. Zur Prüfung des Sachverhaltes wurde *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Triphenylphosphin und Triphenylbor in Reaktion gebracht. Hiernach konnten außer rund 50% des bereits bekannten Adduktes von Triphenylphosphin an Triphenylbor<sup>10)</sup> in Ausbeuten zu je 5% zwei Verbindungen isoliert werden, von denen die eine in ihrer Zusammensetzung dem Betain XV entsprach; beide Verbindungen waren in unpolaren Solvenzien unlöslich und aus Dimethylformamid umkristallisierbar.

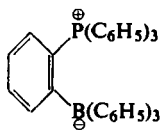
<sup>7)</sup> Über die Umsetzung von orthometalliertem Fluorbenzol mit *N*-Methyl-piperidin s. Versuchsteil.

<sup>8)</sup> Vgl. G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 91, 877 [1958].

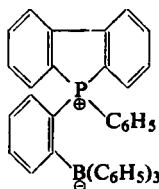
<sup>9)</sup> Die Herkunft des beim Butyl-lithium-Ansatz auftretenden *Phenyl-biphenylen-phosphinoxid* ist noch ungeklärt; s. dazu G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. 580, 45 [1953].

<sup>10)</sup> G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1660 [1955].

Daß der bei 283–285° schmelzenden Verbindung die Formel XV zukommt, ließ sich durch Abbaureaktionen erhärten. In siedendem salzsäurehaltigem Eisessig lieferte sie Tetraphenyl-phosphoniumchlorid und mit Quecksilber(II)-chlorid — analog der bereits bekannten Zersetzung des Natrium-tetraphenylborates<sup>11)</sup> — Borsäure und Phenylquecksilberchlorid. Auch das IR-Spektrum<sup>12)</sup> steht mit der Betainstruktur XV im Einklang.



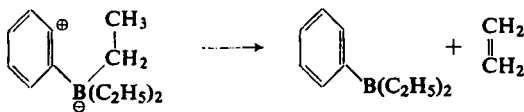
XV



XVI

Für das bei obigem Ansatz aufgefundene zweite Betain vom Schmp. 234–235° deutete die Analyse auf die Konstitution XVI. Hiernach hätte sich primär entstehendes *Phenyl-biphenyl-phosphin* zusammen mit Triphenylbor an Dehydrobenzol angelagert. Zum Strukturbeweis wurde daher *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Gegenwart von XIV und Triphenylbor<sup>13)</sup> umgesetzt, wobei man ein Betain vom Schmp. 264–264,5° in 30-proz. Ausbeute erhielt. Der Analyse nach und aufgrund des Abbaus mit Quecksilber(II)-chlorid zu Borsäure und Phenyl-quecksilberchlorid muß es sich um die gesuchte Verbindung XVI handeln<sup>14)</sup>. Da aber dieses Vergleichspräparat im Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften nicht mit dem fraglichen Betain vom Schmp. 234–235° übereinstimmt, bleibt dessen Konstitution noch offen.

Da Triphenylbor als Lewis-Säure bei der hier beschriebenen Betainbildung in Reaktion tritt, erschien es von Interesse, das Verhalten von Dehydrobenzol gegenüber anderen elektrophilen Partnern zu untersuchen. Während Triphenylbor allein gegenüber II indifferent war, lagerte sich das stärker elektrophile *Triäthylbor* an das bei der Grignard-Reaktion mit *o*-Fluor-brombenzol auftretende Dehydrobenzol an:



XVII

Daß sich über das mutmaßliche Addukt XVII *Diäthyl-phenylbor* — wenn auch in geringer Menge — gebildet hatte, folgt aus der bei Hydrolyse entstehenden *Phenyl-borsäure*, die sich in einer Ausbeute um 6% isolieren ließ.

11) G. WITTIG und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 563, 120 [1949].

12) Einzelheiten im Versuchsteil, S. 2009.

13) *Phenyl-biphenyl-phosphin* bildet im Gegensatz zu Triphenyl-phosphin kein Addukt mit Triphenylbor.

14) Das Betain XVI zersetzte sich beim Bestrahlen mit UV-Licht; der Nachweis von *Triphenyl* deutet auf die Anwesenheit der Dehydrobenzol-Komponente im Betain hin.

Während sich also starke Basen (wie aliphatische Amine) im Gegensatz zum Triphenylamin nucleophil mit Dehydroaromaten vereinigen können, zeigen elektrophile Mittel wie Triäthylbor diese Reaktionsbereitschaft nicht im gleichen Maße, und beim Triphenylbor bleibt die zu erwartende Addition aus. Wenn auch die Befunde für eine Zwischenstufe des orthometallierten Halogenaromaten sprechen, in der mit einer Mesomerie über die beiden dipolaren Grenzformen eine Symmetrisierung des Bindungszustandes zwischen zwei orthoständigen C-Atomen erreicht wird, so schließt andererseits das unterschiedliche Verhalten gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agenzien die Möglichkeit nicht aus, daß die symmetrische Übergangsverbindung noch das Metallkation etwa im Sinne eines  $\pi$ -Komplexes festhält<sup>15)</sup>. Zur Klärung dieser Problematik werden die Untersuchungen fortgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Reihe des Dehydrobenzols

#### *o*-Brom-phenyl-lithium und Trimethylamin<sup>16)</sup>

**Hydrolyse:** Eine Mischung von 0.15 Mol Brombenzol, 0.17 Mol Trimethylamin und 0.16 Mol Phenyl-lithium in 160 ccm Äther<sup>17)</sup> wurde 7 Tage sich überlassen. Man dekantierte die äther. Lösung vom entstandenen Niederschlag, der nach Übersichten mit Äther hydrolysiert wurde. Die wäbr. Phase lieferte nach Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure und nach Zusatz von Natrium-tetraphenylborat 13 g Trimethyl-anilinium-tetraphenylborat, das nach Umkristallisation aus Aceton bei 214–215° schmolz (Mischprobe mit einem bei 216–217° schmelzenden Vergleichspräparat ohne Depression); Ausb. 26% d. Th., bezogen auf Brombenzol. — Die äther. Lösungen wurden mit 4*n* HCl behandelt, der Extrakt alkalisch gemacht und ausgeäthert. Man isolierte 7.5 g Dimethylanilin vom Sdp.<sub>16</sub> 81–83° (Charakterisierung über das Pikrat vom Schmp. 160–162°); Ausb. 42% d. Th., bez. auf Brombenzol. Ferner erhielt man 0.7 g *N*-Methyl-*N*-äthyl-anilin vom Sdp.<sub>16</sub> 85–100°, das über sein Pikrat gereinigt wurde; Schmp. 138–140° (Mischprobe).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (364.3) Ber. C 49.45 H 4.42 N 15.38 Gef. C 49.32 H 4.57 N 15.68

und Benzophenon: Ein zweiter Ansatz wie oben wurde nach 7 Tagen vom entstandenen Niederschlag befreit und die äther. Lösung mit 60 mMol Benzophenon versetzt. Nach der Hydrolyse wurde die Ätherphase mit 5*n* HCl extrahiert und der Auszug alkalisch gemacht. Erneutes Ausäthern lieferte 3 g Dimethylanilin vom Sdp.<sub>15</sub> 82° (Identifizierung über das Pikrat) und als Rückstand 2.2 g einer Verbindung vom Schmp. 200–202°.

C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> (485.6) Ber. C 84.09 H 6.45 N 2.88 Gef. C 84.21 H 6.77 N 3.05

Ob es sich bei der Verbindung C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> um das *o,o'*-Bis-[hydroxy-benzhydryl]-dimethylanilin handelt, ist noch ungeklärt.

Zu dem obigen Niederschlag wurden 80 mMol Benzophenon in absol. Äther gefügt, und es wurde nach Hydrolyse die neutralisierte wäbr. Phase mit Natrium-tetraphenylborat versetzt. Das abgeschiedene Boranat (3.75 g) schmolz nach Umkristallisation aus Aceton bei 173–175° (Zers.). Es wurde nicht näher untersucht.

<sup>15)</sup> Vgl. G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, Chem. Ber. 91, 883 [1958].

<sup>16)</sup> Bearbeitet von Dr. JAMES PAUL WARD.

<sup>17)</sup> Alle beschriebenen metallorganischen Umsetzungen unter Stickstoff.

Die äther. Schicht gab beim Extrahieren mit 5 *n* HCl *o*-Dimethylamino-tritanol, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 158–160° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat)<sup>18)</sup>; Ausb. 22.8 g (50% d. Th., bez. auf Brombenzol).

*o*-Brom-trimethyl-aniliniumbromid und Phenyl-lithium<sup>16)</sup>

Aus *o*-Brom-dimethylanilin<sup>19)</sup> vom Sdp.<sub>17</sub> 104–105° und Methylbromid in Nitromethan wurde *o*-Brom-trimethyl-aniliniumbromid bereitet, das bei 170–171° schmolz.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N (295.0) Ber. Br (Bromid-Ion) 27.08 Gef. Br (nach VOLHARD) 26.99

Das aus Aceton umkristallisierte Tetraphenylborat schmolz bei 212–213°.

**Hydrolyse:** Eine Mischung von 10 mMol *o*-Brom-trimethyl-aniliniumbromid und 10 mMol Phenyl-lithium in 20ccm Äther ließ man 5 Tage stehen, wobei zu Beginn eine rote, rasch verschwindende Färbung zu beobachten war. Die Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise führte zu 16% Trimethyl-anilinium-tetraphenylborat vom Schmp. 216–217° (Mischprobe), 82.5% Dimethylanilin vom Sdp. 193–195° (Identifizierung über das Pikrat) und zu 54% Brombenzol vom Sdp. 154–156°.

und Benzophenon: Ein zweiter Ansatz wurde nach 3 Tagen mit überschüss. Benzophenon in absol. Äther umgesetzt. Man isolierte *o*-Dimethylamino-tritanol vom Schmp. 155–158° (Mischprobe).

*o*-Fluor-phenyl-lithium und Triäthylamin\*)

Zu 0.5 Mol Fluorbenzol und 1 Mol Triäthylamin in 300ccm absol. Äther ließ man im Laufe von 60 Stdn. 0.5 Mol Phenyl-lithium in 500ccm Äther zutropfen. Hierauf goß man das Reaktionsgut in Wasser und zog die äther. Phase mit verd. Salzsäure (1:1) aus. Der Säureauszug wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Durch Destillation (25 Torr) erhielt man drei Fraktionen: 2.4 g vom Sdp. 104–114°, 29.4 g vom Sdp. 114–115° und 9.6 g vom Sdp. 116 bis 120°. Die Vorfraction, die mit Methyl-lithium eine positive Zerewitinoff-Reaktion zeigte, wurde mit *p*-Toluolsulfochlorid in alkalischem Medium behandelt. Man erhielt neben 2.2 g Diäthylanilin 0.3 g (0.3% d. Th.) *p*-Toluolsulfamid des *N*-Äthyl-anilins vom Schmp. 85.5–86.5° (aus Petroläther), das, mit einem Vergleichspräparat vom gleichen Schmelzpunkt<sup>20)</sup> gemischt, ohne Depression schmolz. Die Hauptfraktion bestand aus Diäthylanilin, dessen Pikrat bei 134–135° schmolz (Mischprobe). Aus der dritten Fraktion wurden durch mehrfache Destillation (0.01 Torr) 1.8 g (2% d. Th.) an *N*-Äthyl-*N*-sek.-butyl-anilin vom Sdp. 74–75° abgetrennt;  $n_D^{25}$  1.5272.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N (177.3) Ber. C 81.29 H 10.80 N 7.90 Gef. C 81.59 H 10.53 N 7.96

Da der Hauptanteil der dritten Fraktion nahezu reines Diäthylanilin war, berechnet sich die Gesamtausbeute daran zu 39 g (53% d. Th.).

***N*-Äthyl-*N*-sek.-butyl-anilin:** Zur Darstellung dieses Vergleichspräparates wurde eine Mischung von 200mMol *N*-Äthyl-anilin und 200mMol sek.-Butyljodid vom Sdp. 117–119° 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Man behandelte das Reaktionsgut mit Natronlauge und Äther und erhielt 26% d. Th. an der Verbindung vom Sdp.<sub>12</sub> 106–107°;  $n_D^{25}$  1.5273. Die IR-Spektren beider Präparate waren identisch\*\*).

\*) Bearbeitet von cand. chem. HANS-JÜRGEN SCHMIDT, Heidelberg.

\*\*) Inzwischen wurde die Identität beider Anilinderivate auch durch den Misch-Schmelzpunkt ihrer *p*-Nitro-Verbindungen vom Schmp. 59.5–61° gesichert.

<sup>18)</sup> G. WITTIG und W. MERKLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1500 [1942].

<sup>19)</sup> K. v. AUWERS, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2530 [1907].

<sup>20)</sup> W. MARCKWALD und A. v. DROSTE-HÜLSHOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 561 [1899], geben den Schmp. 63–64° an.



*o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid und Triäthylamin: Zu 20 mGrammatom Magnesium-Spänen ließ man im Laufe von 10 Min. eine Lösung von 20 mMol *o*-Fluor-brombenzol und 20 mMol Triäthylamin in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen. Die Reaktion kam sofort in Gang und war nach 30 Min. beendet. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen (Gilman-Test positiv) wurde das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit gesätt. Ammoniumchloridlösung zersetzt und diese ausgeäthert. Der salzsaure Extrakt lieferte 17% Diäthylanilin vom Sdp.<sub>14</sub> 96–97°; Identifizierung über sein Pikrat. Ausb. 17% d. Th.

Bei der Aufarbeitung eines zweiten Ansatzes wurde mit Salzsäure hydrolysiert, und die in der Salzsäure gelösten Amine wurden durch Zugabe von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und durch Ausäthern entfernt. Zur wäßr. Phase fügte man so viel Salzsäure, daß das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd wieder in Lösung ging. Mit Natrium-tetraphenylborat fällte man Triäthyl-anilinium-tetraphenylborat aus, das nach Umkristallisation aus Aceton bei 200–202° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat); Ausb. 46% d. Th.

In einem dritten Ansatz wurden 30 mMol *o*-Fluor-brombenzol und 50 mMol Triäthylamin mit 30 mGrammatom Magnesium in 40 ccm Tetrahydrofuran in der oben beschriebenen Weise 1 Stde. umgesetzt und dann 65 mMol Äthyljodid hinzugefügt. Nach dem Schütteln über Nacht zersetzte man das Reaktionsgut mit Wasser und ätherte aus. Aus der wäßr. Phase fällte man *o*-Äthyl-triäthyl-anilinium-tetraphenylborat aus, das nach Umkristallisation aus Aceton unverändert bei 250° zu sintern begann und sich bei 295° unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzte.

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>BN (525.6) Ber. C 86.84 H 8.44 Gef. C 87.18 H 8.83

*o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid und *N*-Methyl-piperidin: Eine wie oben mit 20 mGrammatom Magnesium, 20 mMol *o*-Fluor-brombenzol und 20 mMol *N*-Methyl-piperidin durchgeführte Grignard-Reaktion wurde nach 1 stdg. Umsetzungszeit aufgearbeitet. Man erhielt 20% *N*-Phenyl-piperidin vom Sdp.<sub>14</sub> 123–125° (Identifizierung über sein Pikrat) und 53% *N*-Methyl-*N*-phenyl-piperidinium-tetraphenylborat, das nach Umkristallisation aus Aceton bei 237–240° schmolz (ohne Schmp.-Depression mit Vergleichspräparat). Ausb. 53% d. Th.

*o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid und Triphenylphosphin: Zu 20 mGrammatom Magnesium ließ man eine Lösung von 20 mMol *o*-Fluor-brombenzol und 20 mMol Triphenylphosphin in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran im Laufe von 10 Min. zutropfen. Die nach 30 Min. abgelaufene Grignard-Reaktion wurde durch  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen zu Ende geführt. Nach Zersetzung mit gesätt. Ammoniumchloridlösung und nach Ausäthern wurde der Äther verjagt und der Rückstand mit Salzsäure (2 Tle. konz. Salzsäure und 1 Tl. Wasser) ausgezogen, wobei 41% des eingesetzten Triphenylphosphins zurückerhalten wurden. Das ungelöst gebliebene Harz wurde in Benzol aufgenommen und über Aluminiumoxyd chromatographiert. Das mit Benzol eluierte Produkt (0.85 g) lieferte bei der Destillation (0.01 Torr) 5% d. Th. an Phenyl-biphenylen-phosphin vom Sdp. 160–165°. Es schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 93.5–94.5°; die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 93–94°<sup>9)</sup> zeigte keine Depression.

Phenyl-biphenylen-phosphinoxid: Zu 35 mMol Butyl-lithium in 35 ccm Äther ließ man bei –70° 35 mMol *o*-Fluor-brombenzol in 45 ccm absol. Äther rasch zutropfen, wobei die Temperatur –65° nicht überstieg. Danach fügte man 35 mMol Triphenylphosphin in 50 ccm absol. Äther hinzu. Nach 5 Stdn. bei Raumtemperatur leitete man HCl ein, wobei die dunkelbraune Färbung in Hellgelb umschlug. Vom abgeschiedenen Triphenylphosphin-hydrochlorid wurde dekantiert und aus der äther. Lösung nach der Hydrolyse Phenyl-biphenylen-phosphinoxid vom Schmp. 164–164.5° isoliert (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>9)</sup>). Ausb. 6% d. Th.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>OP (276.3) Ber. C 78.25 H 4.74 Gef. C 78.26 H 4.72

Eine Probe ließ sich mit *Lithiumalanat* in Äther leicht zum *Phenyl-biphenylen-phosphin* vom Schmp. 93.5—94.5° (Mischprobe) reduzieren.

*o-Fluor-phenyl-magnesiumbromid*, *Triphenylphosphin* und *Triphenylbor*: Zu 20 mGrammatom *Magnesium*-Spänen und 20mMol *Triphenylbor* in 15ccm absol. Tetrahydrofuran fügte man 20 mMol *o-Fluor-brombenzol* und 20mMol *Triphenylphosphin* in 25ccm Tetrahydrofuran, wobei das Addukt von *Triphenylphosphin* mit *Triphenylbor* zum Teil auskristallisierte. Die Grignard-Reaktion kam erst beim Kochen in Gang, war nach etwa 30 Min. abgelaufen und wurde durch weiteres  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen zu Ende geführt. Nach dem Absaugen des Adduktes (48% d. Th.) ließ man die Lösung bei 0° stehen, wobei 210mg des *Betains XV* vom Schmp. 277—282° auskristallisierten. Aus wenig Dimethylformamid Schmp. 283—285°.

Die Mutterlauge befreite man i. Vak. vom Tetrahydrofuran, zersetzte den Rückstand mit gesätt. Ammoniumchloridlösung und ätherte aus. Der ungelöst gebliebene Anteil (250mg) hinterließ in siedendem Aceton 100mg des zweiten *Betains*; Schmp. 234—235° (aus Aceton).

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>BP (578.5) Ber. C 87.20 H 5.58 B 1.87 P 5.36

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>BP (580.5) Ber. C 86.90 H 5.90 B 1.86 P 5.34

Betain vom Schmp. 234—235° Gef. C 87.08 H 6.21 B 1.80 P 4.49

Betain XV Gef. C 87.01 H 6.33 B 1.72 P 4.39

Zur Bestimmung des Bors wurde eine abgewogene Menge der Substanz mit 100mg Quecksilber(II)-chlorid und 100mg Natriumchlorid in 5ccm Aceton und 2ccm Wasser bis zur Lösung (in etwa 30 Min.) erhitzt, gegen *Bromkresolpurpur* zunächst die entstandene Salzsäure und anschließend nach Zugabe von Mannit die Borsäure titriert. Beim Verdünnen mit Wasser fiel *Phenylquecksilberchlorid* aus, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 246 bis 248° schmolz (Mischprobe).

Aus dem oben erhaltenen Aceton-Auszug kristallisierten beim Erkalten 100mg Betain XV aus. Von der oben erhaltenen wäßr. Phase wurde die Ätherschicht abgetrennt und eingedampft. Der in Benzol aufgenommene Rückstand (5.9g) schied bei Zugabe von Petroläther 250mg des *Betains XV* ab, das zusammen mit den isolierten 100mg aus Dimethylformamid umkristallisiert wurde und bei 280—283° schmolz. Chromatographieren des vom Benzol und Petroläther befreiten Rückstandes an Aluminiumoxyd lieferte beim Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff 1.32g *Triphenylphosphin* und beim Eluieren mit Benzol weitere 310mg des zweiten *Betains* vom Schmp. 234—235°. — Gesamtausbeute an *Betain XV* 4.8% d. Th. und an dem zweiten *Betain* 510mg.

Beim Kochen von 100mg *Betain XV* in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ging es in Lösung und fiel beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr aus. Nach Neutralisation ätherte man aus und fügte zu der wäßr. Phase Kaliumjodid, wobei *Tetraphenyl-phosphoniumjodid* auskristallisierte. Es schmolz nach Umkristallisation aus Wasser bei 329—331° (Mischprobe).

*o-Fluor-phenyl-magnesiumbromid*, *Phenyl-biphenylen-phosphin* und *Triphenylbor*: Eine Mischung von 20 mGrammatom *Magnesium*, 20mMol *o-Fluor-brombenzol*, ferner je 13 mMol *Phenyl-biphenylen-phosphin* und *Triphenylbor* in 25ccm absol. Tetrahydrofuran wurde kurz zum Sieden erhitzt, wobei die Grignard-Reaktion einsetzte und über 30 Min. selbständig abliefe. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit gesätt. Ammoniumchloridlösung unter Zugabe von Äther zersetzt. Das dabei ungelöst gebliebene Produkt wurde dreimal mit siedendem Aceton ausgezogen und der Extrakt eingeeengt, wobei das *Betain XVI* vom Schmp. 260—262° (2.27g) auskristallisierte. Sein Schmelzpunkt erhöhte sich bei Umkristallisation aus Tetrahydrofuran und Äther auf 264—264.5°. Ausb. 30% d. Th. Die Verbindung bräunt sich am Licht.

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>BP (578.5) Ber. C 87.20 H 5.58 B 1.87 P 5.36

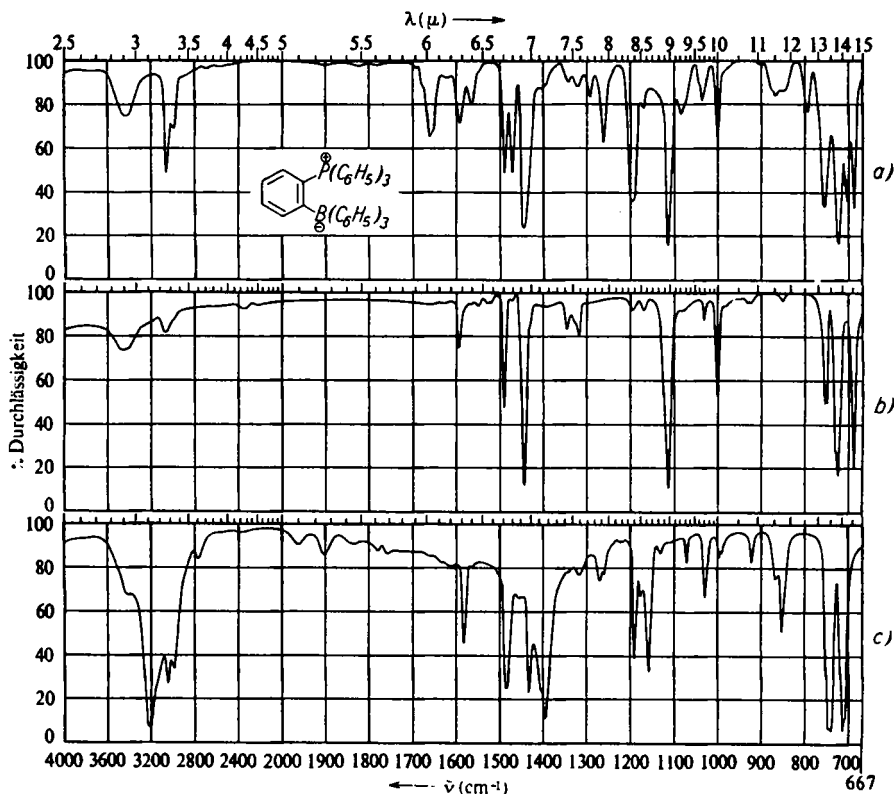
Gef. C 87.02 H 5.71 B 1.56 P 4.79

Das bei der Borsäure-Titration (s. o.) ausfallende *Phenylquecksilberchlorid* schmolz bei 246–248° (Mischprobe).

**UV-Bestrahlung:** Eine siedende Lösung von 150mg des *Betains XVI* in 16ccm absol. Tetrahydrofuran wurde im Quarzkolben 2 Tage mit einer UV-Lampe belichtet, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Verjagen des Solvens wurde der Rückstand mit Benzol ausgezogen und das Filtrat an Aluminiumoxyd chromatographiert. Benzol eluierte 7mg *Biphenyl*, Schmp. 67–68° (aus Methanol) (Mischprobe). Hierauf folgten 5mg *Triphenylen*, Schmp. 195–197° (aus Petroläther) (Mischprobe).

#### IR-Spektrum des *Betains XV*<sup>21)</sup>

Zum Vergleich wurden die IR-Spektren des *Tetraphenyl-phosphonium-jodids* und des *Ammonium-tetraphenylborats* aufgenommen.



IR-Spektren des *Betains XV* (a), des *Tetraphenyl-phosphonium-jodids* (b)  
(und des *Ammonium-tetraphenylborats* (c)

Auffällig ist die Ähnlichkeit des IR-Spektrums des *Betains XV* (Abbild. a) mit dem des *Tetraphenyl-phosphonium-jodids* (Abbild. b). Beiden Spektren gemeinsam sind die Banden

<sup>21)</sup> Die Messungen wurden mit einem selbstregistrierenden Ultrarotspektrometer der Firma LEITZ durchgeführt. Herrn Dr. HANS v. DIETRICH und Dr. WALTER LWOWSKI, Heidelberg, sei für die Aufnahme der Spektren und für deren Auswertung gedankt.

der Phenylringe. Zu den bei 1590/cm und 1490/cm liegenden des Tetraphenyl-phosphonium-jodids treten beim Betain XV Nachbarn bei 1570/cm und 1470/cm, die wohl der Triphenylbor-Gruppe angehören. Zwischen 800/cm und 680/cm liegen die  $\gamma$ -C—H-Deformationsschwingungen der Phenylringe und die P—C-Valenzschwingungen. Letzteren können beim Tetraphenyl-phosphoniumjodid die Absorptionen bei 753/cm und 748/cm zugeordnet werden. Die bei 1450/cm und 1000/cm auftretenden Banden werden auch bei anderen P-Phenyl-Verbindungen gefunden<sup>22)</sup>. Die Absorption bei 1110/cm scheint für Phenylphosphonium-Verbindungen (und Phenylphosphinoxyde) charakteristisch zu sein.

Die Bande bei 1200/cm dürfte zur B—C-Valenzschwingung gehören<sup>23)</sup>. Sie entspricht wohl den Banden bei 1190/cm und 1157/cm im Ammonium-tetraphenylborat (Abbild. c). Dieses Spektrum enthält natürlich auch die Banden des Phenylkerns (bei 1685/cm, 1485/cm, 745/cm und 715/cm).

*o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid und Triäthylbor: Nachdem die Grignard-Reaktion mit 20 mMol *o*-Fluor-brombenzol und 20mGrammatom Magnesium in 3.5ccm Tetrahydrofuran in Gang gekommen war, fügte man 20mMol Triäthylbor<sup>24)</sup> in 10ccm Tetrahydrofuran hinzu und erhitze die Mischung nach Abklingen der Reaktion noch 30 Min. zum Sieden. Anschließend zersetzte man sie durch vorsichtiges Zutropfen von 1*n* HCl, ätherte aus und schüttelte die äther. Phase mit 2*n* NaOH durch. Nach dem Ansäuern der Auszüge ätherte man aus und verjagte das Solvens. Beim Digerieren des Rückstandes mit Petroläther verblieb Phenylborsäure, die nach Umkristallisation aus Wasser bei 203—205° schmolz (Mischprobe). Ausb. 6.2% d. Th.

#### B. Reihe des 1.2-Dehydro-naphthalins

*1*-Brom-2-fluor-naphthalin: Nach der Vorschrift von N. NAKATA<sup>25)</sup> wurde durch Diazotieren von 30g *1*-Brom-naphthylamin-(2)-hydrochlorid und Umsetzung mit Fluorborwasserstoffsäure das Diazonium-tetrafluorborat hergestellt, das sich zum Unterschied von dem angegebenen Zers.-P. 98—99°<sup>25)</sup> erst bei 151° zersetzte. Die anschließende Destillation lieferte *1*-Brom-2-fluor-naphthalin vom Sdp.<sub>20</sub> 154—155°. Das nach Umkristallisation aus Methanol erhaltene Präparat schmolz nicht — wie in der Literatur<sup>25)</sup> angegeben — bei 49°, sondern bei 69—70°.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrF (225.1) Ber. C 53.36 H 2.69 Br 35.51 Gef. C 53.77 H 3.27 Br 35.91

*1*-Fluor-2-brom-naphthalin: 60 mMol *1*-Fluor-naphthalin und 90 mMol Butyl-lithium in 90ccm Tetrahydrofuran<sup>26)</sup> wurden bei —55 bis —60° vereinigt und 8 Stdn. so gehalten. Dann kühlte man auf —75° und ließ unter heftigem Rühren so Brom zutropfen, daß die Temperatur —60° nicht überstieg. Nach Zugabe von 87mMol Brom war die ursprünglich dunkle Färbung verblaßt und der Gilman-Test negativ. Hierauf zog man das Solvens, zuletzt i. Vak., bei 80° ab und versetzte den Rückstand mit Wasser und Äther. — Die verbliebene Flüssigkeit (12.5g) lieferte bei der fraktionierten Destillation außer einem bei 90—130° (14 Torr) übergehenden Vorlauf, der 1-Fluor-naphthalin enthielt, als Hauptfraktion 6.1g *1*-Fluor-2-brom-naphthalin vom Sdp.<sub>14</sub> 144—146° (45% d. Th.). Eine nochmalige Destillation führte zu einem Präparat vom Sdp.<sub>0.1</sub> 93° und Schmp. —4 bis —2°,  $n_D^{20}$  1.6322.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrF (225.1) Ber. C 53.36 H 2.69 Br 35.51 Gef. C 53.62 H 2.91 Br 35.23

*2*-Fluor-naphthyl-magnesiumbromid-(1) und Furan: Zu 14 mGrammatom Magnesium-Spänen fügte man 4 mMol Methyljodid in 10ccm absol. Tetrahydrofuran und ließ die sofort

<sup>22)</sup> D. E. CORBRIDGE, J. appl. Chem. 6, 456 [1956].

<sup>23)</sup> Vgl. L. J. BELLAMY, W. GERRARD, M. F. LAPPERT und R. L. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1958, 2412.

<sup>24)</sup> E. KRAUSE und R. NITSCHKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2784 [1921].

<sup>25)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2059 [1931].

<sup>26)</sup> H. GILMAN und J. GAI, J. org. Chemistry 22, 1168 [1957].

anspringende Grignard-Reaktion ablaufen. Man goß die Lösung ab und gab zum aktivierten Magnesium eine Lösung von 10 mMol *1-Brom-2-fluor-naphthalin* in 10ccm absol. Tetrahydrofuran und 10ccm frisch über Natrium destilliertes *Furan*. Nach dem Erwärmen setzte die Reaktion ein, die nach dem Abklingen durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Sieden zu Ende geführt wurde. Nach der Zersetzung der Mischung mit gesätt. Ammoniumchloridlösung fügte man Äther hinzu und dampfte die äther. Schicht ein.

Der Rückstand (2.2 g) wurde in Cyclohexan über 150 g Aluminiumoxyd (Merck, basisch) chromatographiert und mit demselben Solvens eluiert. Man erhielt 35% des eingesetzten Brom-fluornaphthalins zurück. Essigester eluierte 20% d. Th. an *1.4-Dihydro-phenanthren-1.4-endoxyd* (XII) vom Schmp. 84–87°. Nach Hochvakuumsublimation bei 60° und nach Umkristallisation aus Petroläther schmolz es bei 86–87°.

$C_{14}H_{10}O$  (194.2) Ber. C 86.57 H 5.19 Gef. C 86.38 H 5.46

0.1 g des *Endoxyds XII* wurden in 10ccm Methanol mit 3 Tropfen konz. Salzsäure 30 Min. gekocht. Nach Abziehen des Solvens kristallisierte man den Rückstand aus Petroläther (50–60°) um, wobei 50mg Nadelchen vom Schmp. 150–154° auskristallisierten. Der Schmelzpunkt erhöhte sich nach dem Umkristallisieren des Präparates aus Ligroin (100–130°) auf 156–156.5°. Es gab mit Chloroform und Alkali in der Wärme eine Blaufärbung, wie für *1-Hydroxy-phenanthren* beschrieben<sup>27)</sup>; Pikrat vom Schmp. 181–182°. — Der im Petroläther verbliebene Anteil schmolz unscharf bei 88–100°.

*2-Fluor-naphthyl-lithium-(1) und Furan*: Zu einer Mischung von 10 mMol *Butyl-lithium* in 10ccm Äther mit 15ccm absol. *Furan* in 10ccm absol. Tetrahydrofuran, die bei –70° bereitete war, ließ man 10 mMol *1-Brom-2-fluor-naphthalin* in 15ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen, hielt die Temperatur 1 Stde. auf –70° und ließ dann langsam auftauen (bei –40° wurde der Gilman-Test negativ). Nachdem Raumtemperatur erreicht war, zog man die Solvenzien ab und fügte zum Rückstand Wasser und Äther. Der Rückstand der äther. Phase (2.3 g) wurde in Cyclohexan über 100 g Aluminiumoxyd (Merck, basisch) chromatographiert und eluiert, wobei 0.1 g eines nicht untersuchten Öles erhalten wurden. Mit Tetrachlorkohlenstoff eluierte man 0.23 g eines Präparates, das nach wiederholter Umkristallisation aus Methanol bei 136 bis 137° schmolz (vermutlich *1-Brom-2'-fluor-dinaphthyl-(2.1')*; gef. C 68.81, H 4.15).

Benzol eluierte geringe Mengen an Harz und Essigester 0.77 g *1.4-Dihydro-phenanthren-1.4-endoxyd* (XII) vom Schmp. 84–86° (Mischprobe mit dem oben gewonnenen Präparat ohne Schmelzpunktsdepression). Aus der gleichen Säule ließen sich schließlich mit Methanol 0.2 g eines Produktes eluieren, aus dem man durch Umkristallisation aus Ligroin 63 mg *1-Hydroxy-phenanthren* vom Schmp. 151–154° erhielt (Mischprobe mit dem oben erhaltenen). Berücksichtigt man, daß das Phenol durch Umlagerung des Endoxyds an der Säule entstanden ist, so berechnet sich die Gesamtausbeute an *Endoxyd* zu 43% d. Th.

*1-Fluor-naphthyl-lithium-(2) und Furan*: Der wie oben beim *1-Brom-2-fluor-naphthalin* beschriebene Ansatz mit *1-Fluor-2-brom-naphthalin* wurde nach dem Auftauen auf Raumtemperatur mit 10ccm Methanol versetzt und von den Solvenzien befreit. Den Rückstand behandelte man mit Wasser und Äther und isolierte aus der äther. Phase durch Chromatographieren und Eluieren über 100 g Aluminiumoxyd (Merck, basisch) mit Cyclohexan 85 mg Ausgangsprodukt, mit Tetrachlorkohlenstoff *1-Fluor-dinaphthyl-(2.2')* (385 mg), das nach Reinigung aus Methanol und dann Petroläther bei 154–155° schmolz.

$C_{20}H_{13}F$  (272.3) Ber. C 88.21 H 4.81 Gef. C 88.41 H 5.10

Benzol eluierte geringe Mengen an Harz und schließlich Essigester 590 mg (30% d. Th.) *1.4-Dihydro-phenanthren-1.4-endoxyd*, das nach Sublimation bei 82–85° schmolz (Mischprobe).

<sup>27)</sup> J. B. SHOESMITH und A. GUTHRIE, J. chem. Soc. [London] 1928, 2332.

*2-Fluor-naphthyl-magnesiumbromid-(1) und Triäthylamin:* Nachdem 24 mGrammatom Magnesium durch 4 mMol Methyljodid in 5ccm absol. Tetrahydrofuran aktiviert und die überstehende Lösung abgegossen worden war, fügte man 20mMol 1-Brom-2-fluor-naphthalin und 8ccm Triäthylamin in 20ccm Tetrahydrofuran hinzu. Nach 10stdg. Kochen zersetzte man das Reaktionsgut mit Wasser, zog die Solvenzien i. Vak. ab und ätherte aus. Die wäßr. Phase wurde nach Abfiltrieren des Magnesiumhydroxyds mit Natronlauge versetzt und zur vollständigen Entfernung des Triäthylamins wiederholt ausgeäthert. Von der auf 500ccm aufgefüllten Lösung neutralisierte man 50ccm und fällte mit Natrium-tetraphenylborat Triäthyl- $\beta$ -naphthylammonium-tetraphenylborat aus, das abzentrifugiert wurde (73 mg). Nach Umkristallisation aus Aceton schmolz es bei 195–197°; Gesamtausbeute 6.7% d. Th. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem aus  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin mit Äthyljodid bereiteten Vergleichspräparat war ohne Depression.

C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>BN (547.6) Ber. C 87.73 H 7.73 N 2.56 Gef. C 87.52 H 7.89 N 2.76

Die äther. Phase wurde zur Entfernung der Amine mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt und die neutralgewaschene Ätherlösung eingedampft. Die Lösung des Rückstandes (1.36g) in tiefsiedendem Petroläther chromatographierte man an 100g Aluminiumoxyd (Merck, neutral) und eluierte mit dem gleichen Solvens 33% d. Th. an 2-Fluor-naphthalin, das nach Umkristallisation aus wenig Methanol bei 54–56°, mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 56–58° gemischt, ohne Depression schmolz. Anschließend ließen sich mit Cyclohexan noch geringe Mengen (3%) der Ausgangsverbindung eluieren. — Die vereinigten salzsauren Auszüge wurden alkalisch gemacht und die freien Amine ausgeäthert. Man erhielt 33% d. Th. an  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin vom Sdp.<sub>14</sub> 181–183°;  $n_D^{20}$  1.6180<sup>28)</sup>. Sein Pikrat schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 146–151° (Misch-Schmp.). Das IR-Spektrum des Amins war mit dem des Vergleichspräparates identisch; eine Beimischung des  $\alpha$ -Isomeren wurde durch das Spektrum ausgeschlossen.

*Carboxylierung:* Ein wie oben beschriebener Ansatz wurde nach Ablauf der Grignard-Reaktion noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt und anschließend durch Zugabe von festem Kohlendioxyd carboxyliert. Nach Abziehen des Solvens wurde der Rückstand mit verd. Natronlauge und Äther durchgeschüttelt. Nach Filtration vom Magnesiumhydroxyd säuerte man die alkalischen Auszüge an und nahm die abgeschiedene 1-Brom-2-fluor-naphthoesäure-(3) in Äther auf. Aus Ameisensäure Nadelchen vom Schmp. 235–236°. Ausb. 15% d. Th.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>BrFO<sub>2</sub> (269.1) Ber. C 49.10 H 2.25 Br 29.70 Gef. C 49.74 H 2.77 Br 29.24

Zur weiteren Reinigung wurde mit Diazomethan in Äther 1-Brom-2-fluor-naphthoesäure-(3)-methylester hergestellt, der nach Chromatographieren über Aluminiumoxyd mit Benzol und nach Umkristallisation aus Petroläther bei 80–80.5° schmolz.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>BrFO<sub>2</sub> (283.1) Ber. C 50.91 H 2.85 Br 28.23 Gef. C 50.95 H 2.96 Br 28.37

Die wäßrige, von der Naphthoesäure befreite Lösung wurde alkalisch gemacht und zur vollständigen Entfernung des Triäthylamins wiederholt ausgeäthert. Nach der Neutralisation fällte man mit Natrium-tetraphenylborat 14% d. Th. an Triäthyl- $\beta$ -naphthylammonium-tetraphenylborat vom Schmp. 186–190° (aus Aceton) aus; Mischprobe.

Die von der alkalischen Lösung oben abgetrennte Ätherphase wurde zur Entfernung der Amine mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt, der saure Extrakt alkalisch gemacht und ausgeäthert. Man isolierte 13% d. Th. an  $\beta$ -Diäthylamino-naphthalin vom Sdp.<sub>12</sub> 175°. Die neutrale Bestandteile enthaltende Ätherlösung lieferte über Chromatographieren des Rückstandes an Aluminiumoxyd (Merck, neutral) mit Petroläther 28% 2-Fluor-naphthalin vom Schmp. 55–57° und 15% 1-Brom-2-fluor-naphthalin zurück.

28) G. F. MORGAN, J. chem. Soc. [London] 77, 823 [1900].

*1-Brom-2-fluor-naphthoesäure-(3)*: 10 g *1-Brom-2-amino-naphthoesäure-(3)* vom Schmp. 234–235° (Zers.) (Lit.<sup>29)</sup> 220–222°) wurden diazotiert und nach Filtration mit 100ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure umgesetzt. — 8 g des erhaltenen Diazonium-tetrafluorborates wurden unter Rückfluß thermisch zersetzt, der Kolbeninhalt mit Äther digeriert und die Ätherlösung mit Natronlauge ausgezogen. Durch Ansäuern und Ausäthern gewann man 1.2 g eines Produktes, das bei Hochvakuumsublimation 7% (0.52 g) *1-Brom-2-fluor-naphthoesäure-(3)* abgab. Die nach Umkristallisation aus Ameisensäure bei 220–223° schmelzende Verbindung (Mischprobe) wurde mit Diazomethan verestert und der *Methylester* aus Petroläther gereinigt. Die bei 78–79° schmelzenden Nadeln ergaben mit dem oben erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

*1-Fluor-naphthyl-magnesiumbromid-(2)* und *Triäthylamin*: Ein mit *1-Fluor-2-brom-naphthalin* wie oben beim Isomeren durchgeführter Grignard-Ansatz lieferte bei der Aufarbeitung 39% d. Th. an  $\beta$ -*Diäthylamino-naphthalin* vom Sdp.<sub>12</sub> 175–180° (das IR-Spektrum war mit dem des oben erhaltenen Amins identisch). Sein Pikrat schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 143–148° (Mischprobe). Außerdem isolierte man 17% d. Th. an *1-Fluor-naphthalin* vom Sdp.<sub>12</sub> 92–93°, das durch sein IR-Spektrum identifiziert wurde.

*2-Fluor-naphthyl-lithium-(1)* und *Triäthylamin*: Zu 20 mMol *Butyl-lithium* in 14ccm Äther ließ man bei –70° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 20 mMol *1-Brom-2-fluor-naphthalin* und 8ccm *Triäthylamin* in 20ccm absol. Tetrahydrofuran so zutropfen, daß die Temperatur –65° nicht überstieg. Nach 1 Stde. bei –70° wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, mit Methanol versetzt und aufgearbeitet. Man erhielt aus der wäßr. Phase 10% d. Th. an *Triäthyl- $\beta$ -naphthylammonium-tetraphenylborat* vom Schmp. 195–197° (aus Aceton, Mischprobe) und aus der äther. Phase 7.7% *2-Fluor-naphthalin* sowie 46% d. Th. an  $\beta$ -*Diäthylamino-naphthalin* vom Sdp.<sub>12</sub> 175–177° (Identifizierung über sein IR-Spektrum; das  $\alpha$ -Isomere war nicht beigemischt).

<sup>29)</sup> W. F. BEECH und N. LEGG, J. chem. Soc. [London] 1950, 966.