

ROLF HUISGEN, FRANZ JAKOB<sup>1)</sup> und RUDOLF GRASHEY<sup>2)</sup>

## Konkurrenzkonstante und partielle Geschwindigkeitsfaktoren der radikalischen Phenylierung des Naphthalins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag  
in aufrichtiger Hochachtung gewidmet*

Die früheren Bestimmungen der Konkurrenzkonstante Naphthalin/Benzol mittels präp. Aufarbeitung der Phenyl-naphthaline und des Biphenyls erwiesen sich als zu hoch, bedingt durch Biphenyl-Verluste. Neue Versuche mit <sup>14</sup>C-Verdünnungsmethode gaben mit Nitroso-acetanilid oder Phenyl-azo-triphenylmethan als Phenylgenerator für die Konstante den Wert 14 und als partielle Geschwindigkeitsfaktoren der Phenylierung 16.8 für die 1- und 4.2 für die 2-Stellung des Naphthalins.

Die Orientierungsregeln der radikalischen Phenylierung aromatischer Verbindungen sind weit weniger ausgeprägt als die der elektrophilen und nucleophilen aromatischen Substitution. Die Analyse der erhaltenen Isomerengemische zusammen mit den Resultaten der *Konkurrenzphenylierung* aromatischer Zweikomponentensysteme ermöglichte, vor allem unter der Initiative von D. H. HEY, die Ermittlung der *partiellen Geschwindigkeitsfaktoren* für zahlreiche Benzolabkömmlinge<sup>3)</sup>.

Nahezu jegliche Substitution des Benzolkerns fördert die Geschwindigkeit der Substitution durch das Phenylradikal in der *m*- und *p*-Stellung; in der *o*-Stellung wird die Förderung zuweilen durch eine sterische Behinderung überkompensiert. Alle partiellen Geschwindigkeitsfaktoren einkerniger aromatischer Verbindungen liegen im Bereich von 0.59 bis 7.68, bezogen auf die Einzelposition des Benzols als 1.0; die polaren Substitutionstypen weisen partielle Geschwindigkeitsfaktoren im Bereich von vielen Zehnerpotenzen auf.

*Ankondensierte aromatische Ringe* beeinflussen die Geschwindigkeit der radikalischen Phenylierung stärker als Substituenten im Benzolkern. Aus diesem Grunde verdienen Messungen der Phenylierungsgeschwindigkeit in der *Naphthalinreihe* erhöhte Beachtung. W. A. WATERS<sup>4)</sup> ließ Benzoldiazoniumchlorid und Zinkstaub auf Naphthalin in Acetonlösung einwirken und wies die Bildung von 1- und 2-Phenyl-naphthalin nach. Quantitative Angaben gehen auf R. HUISGEN und G. SORGE<sup>5)</sup> zurück: Die Einwirkung von Nitroso-acetanilid auf eine benzolische Lösung von Naphthalin gab 33% d. Th. Phenyl-naphthaline; aus dem Isomerengemisch ließen sich 17% 2-Phenyl-naphthalin als Molekülverbindung mit 2.4.7-Trinitro-fluorenon

<sup>1)</sup> Liebig-Stipendiat 1955.

<sup>2)</sup> Dissertat. R. GRASHEY, Univ. München 1958.

<sup>3)</sup> Vgl. die schöne Zusammenfassung von D. R. AUGOOD und G. H. WILLIAMS, *Chem. Reviews* **57**, 123 [1957].

<sup>4)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 864.

<sup>5)</sup> *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 162 [1950].

abtrennen. Die reichlich mühsame Isolierung des Biphenyls, der Phenylierung des Benzols entstammend, gab für die Konkurrenzkonstante Naphthalin/Benzol die Werte 17 und 23. Die Trennung künstlicher Gemische<sup>6)</sup> bewies allerdings bald, daß die keineswegs einfache präparative Aufarbeitung mit unvermeidlichen Biphenyl-Verlusten verbunden war, was die Konkurrenzkonstante zu hoch erscheinen läßt.

Mittels IR-Analyse zeigten R. HUISGEN und R. GRASHEY<sup>7)</sup> später, daß die Phenylierung des Naphthalins in Benzol unabhängig vom Phenylgenerator (Phenyl-azo-triphenylmethan, Nitroso-acetanilid oder Benzoylperoxyd) Isomerenverhältnisse von 80% 1- und 20% 2-Phenyl-naphthalin liefert. Die Umsetzung mit Benzoylperoxyd ergab daneben die *Benzoessäureester der Naphthole*, 76% des 1- und 24% des 2-Isomeren enthaltend. Eine höhersiedende Fraktion, in der wir sowie B. M. LYNCH und K.H. PAUSACKER<sup>8)</sup> Diphenyl-naphthaline vermuteten, wurde jüngst von D. I. DAVIES, D. H. HEY und G. H. WILLIAMS<sup>9)</sup> als Gemisch der drei isomeren *Binaphthyle* erkannt.

Konkurrenzphenylierungen im System Naphthalin/Pyridin<sup>7)</sup> führten zu einer Konkurrenzkonstante von etwa 13; die Trennung in neutrale und basische Produkte vereinfachte die Aufarbeitung und gab zuverlässigere Werte. Da Pyridin und Benzol praktisch gleich schnell phenyliert werden ( $K = 1.0$ ), lag es nahe, das obige Verhältnis auch für Naphthalin/Benzol anzunehmen.

Wir haben diese Annahme durch *direkte* Bestimmung der Konkurrenzkonstante Naphthalin/Benzol mit Hilfe der *Isotopenverdünnungsmethode* erhärtet. Radioaktives Biphenyl wurde aus Bariumcarbonat-[<sup>14</sup>C], wie im Versuchsteil beschrieben, bereitet und in genau bekannter Aktivität den fertig umgesetzten Phenylierungsansätzen vor der Aufarbeitung zugesetzt. Die Aktivitätsmessung eines hochgereinigten Biphenylpräparats und die übliche Isolierung der Phenyl-naphthalin-Fraktion mit anschließender IR-Analyse lieferte die Werte der Tabelle.

Konkurrenzphenylierungen Naphthalin/Benzol;  
Analyse des Biphenyls mit Isotopenverdünnungsmethode

mMol Radikalgenerator	Reaktions- temp. °C	Mole Naph- thalin	Mole Benzol	Ausb. i. % d. Th. Phenyl- naphthaline	Biphenyl	$K$
60 Phenyl-azo-triphenyl- methan	45	0.6	1.8	63	14	13.5
60 Nitroso-acetanilid	25	0.6	3.6	47	19	14.7
desgl.	25	0.6	1.8	51	11	13.9
60 Benzoylperoxyd	80	0.6	1.8	27	7	11.5
90 desgl.	80	0.9	2.7	28	8	10.5

Der mit *Nitroso-acetanilid* und mit *Phenyl-azo-triphenylmethan* erzielte Wert 14 für die Konkurrenzkonstante erscheint uns zuverlässig. Für die außerhalb der Versuchsfehler liegende Abweichung im Falle des *Benzoylperoxyds* als Radikalgenerator — im Mittelwert 11 — lassen sich folgende möglichen Gründe diskutieren:

<sup>6)</sup> Diese Versuche wurden 1953 von Herrn O. EHLMANN im Münchener Laboratorium durchgeführt. <sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 607, 46 [1957].

<sup>8)</sup> Austral. J. Chem. 10, 164 [1957]; C. A. 51, 14616 [1957].

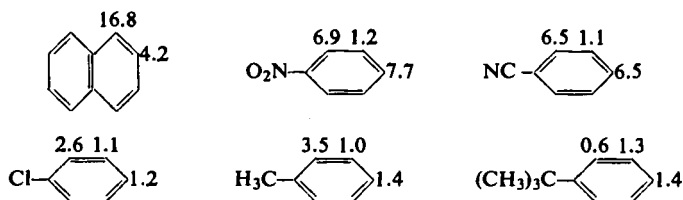
<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1958, 1878.

1. Die Reaktionstemperatur (80°) ist höher; das Resultat liegt in Richtung geringerer Selektivität.

2. Die Binaphthylfraktion erschwerte die quantitative IR-Analyse der Phenyl-naphthaline.

3. Es existiert ein Bildungsweg des Biphenyls außerhalb der Reaktion des Phenylradikals mit Benzol. C. G. SWAIN, L. J. SCHAAD und A. J. KRESGE<sup>10)</sup> schrieben die Bildung beachtlicher Mengen Biphenyl beim Zerfall des Benzoylperoxyds in Cyclohexan/Styrol einer Vereinigung zweier Phenylradikale im Lösungsmittelkäfig zu. Gegen diese Deutung des Biphenyl-Mehrbetrages in unserem Fall spricht allerdings, daß beim Zerfall des Benzoylperoxyds in aromatischen Solvenzien außer Benzol nie das Auftreten des Biphenyls beobachtet wurde.

Mit 14 bietet Naphthalin die *höchste* bekannte Konkurrenzkonstante der radikalischen Phenylierung<sup>11)</sup>; mit 4.0 und 3.6 folgen Nitrobenzol und Benzonitril<sup>3)</sup>. Die Formeln bieten einen Überblick über einige partielle Geschwindigkeitsfaktoren (bezogen auf einen Benzolkohlenstoff = 1.0):



Bei der Betrachtung der additiven Zwischenstufe<sup>3)</sup> der Substitution mit Phenylradikal gewinnt man den Eindruck, daß die Grenzformeln sich nicht sonderlich in ihrer Qualität, d. h. also im Energieinhalt unterscheiden. Die *größere Zahl* an Grenzformeln im Falle der Naphthalin-Phenylierung scheint den Ausschlag zu geben.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE schulden wir Dank für die Förderung der Arbeit mit einer Sachbeihilfe sowie für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums an Dr. F. Jakob.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Synthese des <sup>14</sup>C-Biphenyls

*Pimelinsäure-[1,7-<sup>14</sup>C]*: Aktives Bariumcarbonat wurde mit Zinkstaub und Natrium im Ammoniakstrom bei 650° in Natriumcyanid übergeführt<sup>12)</sup>. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Wägung des aktiven Silbercyanids; die mit 2 n HCl im N<sub>2</sub>-Strom ausgetriebene Blausäure wurde in der berechn. Menge alkoholischer, carbonatfreier Natronlauge aufgefangen (2.0 ccm). Nach Zusatz von 0.23 g reinen 1.5-Dibrom-pentans (2% NaCN-Überschuß) und 0.15 ccm Wasser wurde 48 Stdn. verschlossen aufbewahrt und dann 13 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde abdestilliert, die wäßr. Phase 3 mal mit Methylenchlorid ausgezogen, der Rückstand i. Wasserstrahlvak. destilliert. Bei 152–160° (Badtemp.) gingen

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 5313 [1958].

<sup>11)</sup> D. H. HEY gab am 17. 9. 1958 auf dem Kekulé-Symposium für Theoretische Organische Chemie in London eine Konkurrenzkonstante Naphthalin/Nitrobenzol bekannt, aus der sich Naphthalin/Benzol zu 13.4 ergab; die Übereinstimmung mit unserem direkt ermittelten Wert ist trefflich.

<sup>12)</sup> J. K. JEANES, Science [Washington] **118**, 719 [1953].

0.133 g (94 % d. Th.) farbloses, rohes *Pimelinsäure-dinitril* über. Die Verseifung mit konz. Salzsäure<sup>13)</sup> ergab 0.150 g (71 % d. Th.) *Pimelinsäure*.

*Cyclohexanon*: *Pimelinsäure* wurde mit Bariumcarbonat (1 % Überschuß) in das Bariumsalz übergeführt und nach scharfem Trocknen im Stickstoffstrom bei 410–430° pyrolysiert; die Redestillation lieferte bei 150–170° 60 % d. Th. an rohem Ringketon (Lit.<sup>14)</sup>: Ausb. 70 %).

*1-Phenyl-cyclohexen-[1-<sup>14</sup>C]*: Das Rohketon wurde mit *Phenylmagnesiumbromid* (250 % Überschuß) in Äther umgesetzt. Das bei 140–160°/12 Torr übergehende, rohe *1-Phenyl-cyclohexanol* wurde mit einer Spur Jod auf 130° erhitzt, dann 2mal i. Vak. destilliert: 82 % d. Th. *1-Phenyl-cyclohexen* mit Sdp. 120–130°/12 Torr.

*Biphenyl-[<sup>14</sup>C]*: Die Dehydrierung mit Chloranil in sied. Xylol<sup>15)</sup> gab nur 52 % Ausbeute. Als überlegen erwies sich folgende Arbeitsweise: 0.275 g *Phenyl-cyclohexen* wurden mit 0.93 g *Chloranil* und 2.0 g *Benzoessäure* 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 145° erhitzt. Nach Aufnehmen in Äther wurde erschöpfend mit 4-proz. wäBr. Kalilauge ausgezogen (110 ccm). Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde destilliert. Bei 250–260° gingen 0.224 g (84 % d. Th.) *Biphenyl* über. Die fraktionierte Kristallisation aus Methanol gab den schmelzpunktreinen Kohlenwasserstoff, am quartären Kohlenstoff <sup>14</sup>C-markiert; Reste aktiven Materials wurden durch Zugabe inaktiven Biphenyls aus der Mutterlauge verdrängt. Die Reinkristallisate wurden zur Homogenisierung destilliert. Das Präparat zeigte 28.89 mC/Mol.

Zur *Naßverbrennung* und der <sup>14</sup>C-Bestimmung mittels Vibrating Reed Electrometer (Applied Physics, Pasadena, USA) vergleiche eine frühere Publikation<sup>16)</sup> sowie die Dissertat. R. GRASHEY<sup>2)</sup>.

### Konkurrenzphenylierung Naphthalin/Benzol

Die Arbeitsweise sei am Beispiel des *Phenyl-azo-triphenylmethans* als Phenylgenerator skizziert:

20.9 g *Phenyl-azo-triphenylmethan* wurden in 140.6 g *Benzol* und 77.0 g *Naphthalin*, wie früher beschrieben<sup>7)</sup>, unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zum Zerfall gebracht. Nach Abschluß der Stickstoffentwicklung wurden 11.115 mg aktives und 502.58 mg inaktives Biphenyl zugefügt. Auch die Aufarbeitung folgte der früheren Beschreibung<sup>7)</sup>. Nach Kristallisation von 57 g Rein-Naphthalin wurde bei der Destillation die 11.4 g starke Fraktion bis 145°/14 Torr abgetrennt. Dieser biphenylhaltige Anteil wurde in wenig heißem Methanol gelöst und mit der Lösung von 20.4 g Pikrinsäure im gleichen Solvens kurz aufgekocht. Das Naphthalin-pikrat wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Nach Gewinnung einer zweiten Fraktion von Pikrat + Pikrinsäure wurde destilliert und, wie früher für die Phenylierung des Chlorbenzols beschrieben<sup>7)</sup>, restlos vom Triphenylmethan befreit; die letzten Reste Triphenylcarbinol wurden mit 72-proz. Perchlorsäure ausgeschüttelt. Nach erneuter Destillation wurde das *Biphenyl* aus Methanol mehrfach umkristallisiert, wobei 160 mg einer schmelzpunktreinen Spitzenfraktion erhalten wurden. Aus der zu 0.179 mC/Mol gefundenen Aktivität ergab sich nach Abzug des zugesetzten Biphenyls eine Ausbeute von 1.286 g (13.8 % d. Th.).

Die höhersiedende Fraktion, bestehend aus Phenyl-naphthalinen und Triphenylmethan, wurde in weiten Siedegrenzen 2mal übergetrieben (20.77 g). Die IR-Analyse der isomeren Phenyl-naphthaline<sup>7)</sup>, ungestört von Triphenylmethan, ergab 7.73 g (63 % d. Th.) mit einem Verhältnis von 78.4 % 1- und 21.6 % 2-Phenyl-naphthalin.

<sup>13)</sup> J. CASON, L. WALLCAVE und C. N. WHITESIDE, J. org. Chemistry 14, 37 [1949].

<sup>14)</sup> R. J. SPEER, M. L. HUMPHRIES und A. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 74, 2443 [1952].

<sup>15)</sup> R. T. ARNOLD und C. J. COLLINS, J. Amer. chem. Soc. 61, 1407 [1939].

<sup>16)</sup> R. HUISGEN und M. APPL, Chem. Ber. 91, 12 [1958].

Bei den beiden Versuchen mit *Nitroso-acetanilid* als Phenylquelle wurde ein Isomerenverhältnis der Phenyl-naphthaline von 80,4:19,6% gemessen. In den mit *Benzoylperoxyd* erhaltenen Phenyl-naphthalin-Fractionen erwiesen sich die spezifischen Banden durch Verunreinigungen gestört. Hier wurde die Summe von 1- und 2-Phenyl-naphthalin mittels der ungestörten Bande bei  $13,17\ \mu$  bestimmt; die Eichgemische der IR-Analyse enthielten die beiden Komponenten im Verhältnis 80:20 (5–10-proz. Lösung in Cyclohexan bei 0,1 mm Schichtdicke).

VALENTIN ZANKER und HERMANN SCHNITH

## Polarographische und IR-spektroskopische Untersuchungen an N-Heterocyclen, ein Beitrag zur Photochemie dieser Stoffe

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 27. Mai 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet*

Mittels polarographischer und IR-spektroskopischer Untersuchungen an Acridin und einigen seiner Derivate wird gezeigt, daß es sich bei der Photoreaktion des Acridins in H-haltigen Lösungsmitteln um eine Reduktion handelt. Das Photoprodukt ist mit großer Wahrscheinlichkeit 9.10.9'.10'-Tetrahydrobiacridyl-(9.9'), das durch Dimerisierung eines Monoradikals entsteht. Ob letzteres aus einem  $n \rightarrow \pi$ -Triplett-,  $\pi \rightarrow \pi$ -Triplett- oder einem polaren Singulettanregungszustand durch Anlagerung eines H-Atoms gebildet wird, muß noch durch weitere Untersuchungen gesichert werden.

Aus UV-spektroskopischen Untersuchungen in der Acridinreihe erhielten V. ZANKER und P. SCHMID<sup>1)</sup> verschiedene Hinweise auf die Photoreaktion des Acridins. Dessen UV-Spektrum besteht im wesentlichen aus zwei Bandenzügen, einem zwischen 26 000 und 35 000/cm und einem zwischen 39 000 und 43 000/cm. Sie können nach J. R. PLATT<sup>2)</sup> als  $^1L_a$ - bzw.  $^1L_b$ - und  $^1B_b$ -Bande bezeichnet werden.

Nach kurzer Bestrahlung mit gefiltertem Licht einer Quecksilberlampe sinken beide Bandenzüge ab, wie Abbild. 1 erkennen läßt. Dafür wächst in der Mulde des Acridinspektrums bei etwa 35 000/cm eine breite, vollkommen unstrukturierte Bande heraus, die in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> dem 9.10-Dihydro-acridin bzw. einem Tetrahydrobiacridyl-(9.9') zugeordnet wurde. Bei längerer Bestrahlung fällt eine grauweiße, kristalline Substanz, das „Photoprodukt“, aus. Auffallenderweise zeigt sich die Veränderung des Acridinspektrums durch Bestrahlung nur bei Verwendung von Lösungsmitteln, die im Molekül Wasserstoff enthalten. Hieraus konnten wir schließen, daß H-Atome des Lösungsmittels an der Photoreaktion beteiligt sein müssen. Eine Reaktion nach A. KELLMANN<sup>3)</sup>, die ein Dimeres mit doppelter Ver-

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. [N. F.] 17, 10 [1958].

<sup>2)</sup> J. chem. Physics 17, 484 [1949].

<sup>3)</sup> J. Chim. physique 54, 468 [1957].