

furan und schüttelt in einem verschlossenen Kolben 2 Tage bei Raumtemperatur. Die rotbraune Gallerte bildet bei Zugabe von 30 ccm Wasser eine klare Lösung, aus der sich beim Abdampfen der Lösungsmittel ein dunkles Öl abscheidet. Dieses nimmt man in 70 ccm Äther auf, trocknet und beläßt es 24 Stdn. im Eisschrank, wobei sich 0.62 g nicht umgesetztes III abscheiden. Das Filtrat wird nach Abziehen des Äthers bei 0.01 Torr in einem Säbelkolben destilliert; man erhält 4.05 g blaßgelbes, hochviskoses Öl, das beim Anreiben kristallisiert. Umfällen aus 25 ccm Cyclohexan ergibt 3.3 g (60% d. Th., bezogen auf umgesetztes III) *o*-Piperidino-diphenylsulfon in derben, leicht bräunlichen Spießen vom Schmp. 88–88.5°.

$C_{17}H_{19}NO_2S$ (301.4) Ber. C 67.74 H 6.35 N 4.65 Gef. C 67.89 H 6.42 N 4.93

Pikrat: Eigelbe, körnige Kristalle vom Schmp. 132–134° (aus Alkohol).

$C_{17}H_{19}NO_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$ (530.5) Ber. S 6.04 Gef. S 6.07

e) mit *n*-Butyl-lithium: Zu 10 mMol III in 120 ccm Äther gibt man bei –20° im Verlauf von 15 Min. tropfenweise 10 mMol äther. *n*-Butyl-lithiumlösung und läßt unter Rühren im Verlauf mehrerer Stdn. auftauen. Nach Hydrolyse wird von etwas Verunreinigung filtriert. Die übliche Aufarbeitung ergibt nach Abdampfen des Äthers 2.4 g eines gelblichen Öls, das im Eisschrank erstarrt. Derbe, farblose Kristalle vom Schmp. 67.5–68.5° (aus Cyclohexan, mit Aktivkohle). Ausb. an *o*-*n*-Butyl-diphenylsulfon 1.7 g (62% d. Th.).

$C_{16}H_{18}O_2S$ (274.4) Ber. C 70.00 H 6.61 S 11.69 Gef. C 70.15 H 6.60 S 11.94

Ein anderer Ansatz wird 40 Min. nach Ende des Eintropfens der *n*-Butyl-lithiumlösung mit 10 mMol *Benzophenon* in Äther versetzt, mehrere Stdn. gerührt und nach Hydrolyse zur Trockne gebracht. Aus 20 ccm heißem Alkohol erhält man bei Erkalten 0.85 g III zurück (24%), bei vorsichtiger Zugabe von Petroläther (50–70°) zum Filtrat insges. 0.88 g (25% d. Th., bezogen auf umgesetztes III) farblose Kristalle, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 134–135° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Halochromie zeigen — vermutlich *n*-Butyl-benzolsulfonyl-tritanol.

$C_{29}H_{28}O_3S$ (456.6) Ber. C 76.28 H 6.18 S 7.02 Gef. C 76.21 H 6.35 S 7.50

GERT KÖBRICH

Zur Pyrolyse von *o*-Halogenbenzoaten

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

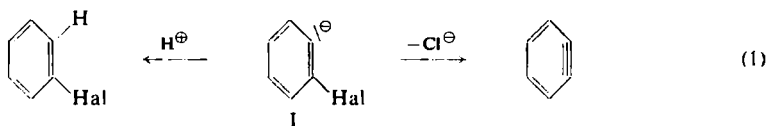
(Eingegangen am 3. Juli 1959)

Die thermische Zersetzung der Salze von *o*-Halogenbenzoesäuren liefert in Abhängigkeit von Kation und Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte. Die intermediäre Bildung von Dehydrobenzol wird diskutiert.

Nach J. D. ROBERTS et al.¹⁾ werden *o*-deuterierte Halogenbenzole mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak entdeutert. Das zwischendurch auftretende Carbeniation I kann sich in zweierlei Weise stabilisieren, bestimmt durch die Natur des Halogens: Für Hal = F wird überwiegend Protonaddition beobachtet, wogegen I bei Hal = Br

¹⁾ Übersicht: E. F. JENNY, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, *Experientia* [Basel] **14**, 349 [1958], dort weitere Literatur.

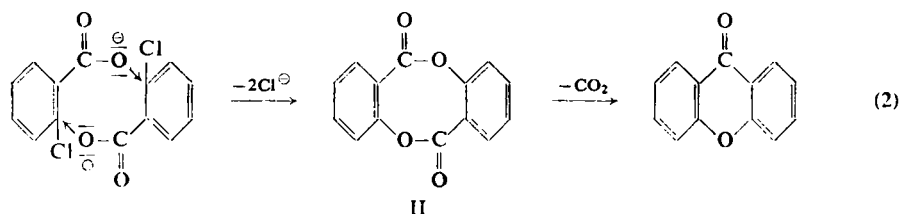
vornehmlich Dehydrobenzol bildet, das weiter zu Anilin umgesetzt wird. Im Falle $\text{Hal} = \text{Cl}$ werden beide Möglichkeiten in etwa gleichem Umfange verwirklicht.



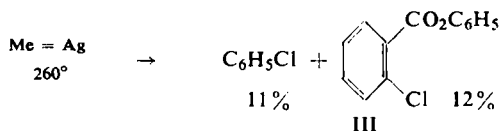
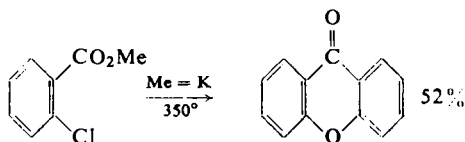
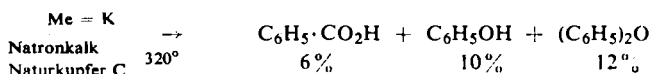
Es wäre denkbar, daß das bei der Decarboxylierung von Salzen der *o*-Halogenbenzoesäuren intermediär ebenfalls zu erwartende Anion I sich trotz anderer Reaktionsbedingungen prinzipiell gleichartig verhält.

Zur Prüfung dieser Frage wurde zunächst *Kalium-o-chlorbenzoat* im Bombenrohr unter Zusatz von Natronkalk und Naturkupfer C auf 320° erhitzt. Der Benzolextrakt lieferte 10% d. Th. an Phenol und 12% Diphenyläther, der alkalische Extrakt außerdem 6% Benzoesäure.

Decarboxylierung des gleichen Salzes im offenen Gefäß unter Beimengung von Seesand ergab 52% d. Th. Xanthon. Diese Reaktion ist beim Na-²⁾ und Ca-Salz³⁾ bereits beschrieben, allerdings mit erheblich geringerer Ausbeute. Plausibel erscheint der Ablauf im Sinne von Gl. (2), indem je zwei Moll. des Anions wechselseitig das *o*-ständige Chlor nucleophil verdrängen. Die Decarboxylierung von Disalicylid (II) zu Xanthon ist bekannt⁴⁾.



Decarboxylierungsprodukte von *o*-Halogenbenzoaten



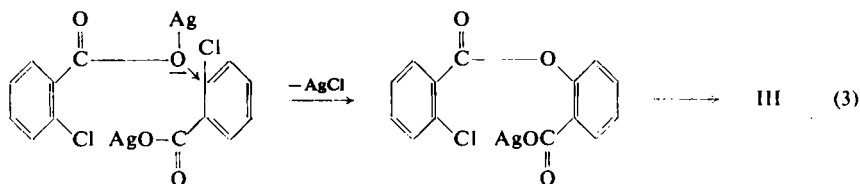
²⁾ R. RICHTER, J. prakt. Chem. [2] **28**, 273 [1883].

³⁾ W. LAWSON, W. H. PERKIN JR. und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] **125**, 652 [1924].

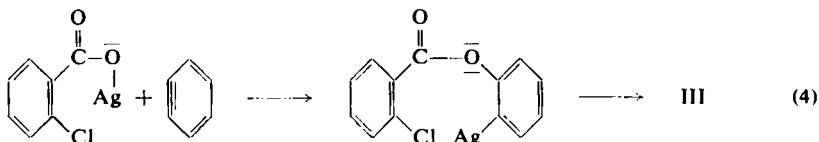
⁴⁾ R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1884 [1919].

Silber-o-chlorbenzoat, bei dem die nucleophile Aktivität des Carboxylates wegen des größeren homöopolaren Bindungsanteiles zwischen Anion und Kation geringer sein sollte, liefert bei der Decarboxylierung ganz andere Produkte: 11% d. Th. an Chlorbenzol und 12% *o*-Chlorbenzoesäure-phenylester (III), dagegen keine nachweisbare Menge Xanthon.

Die Bildung des Esters III neben dem „normalen“ Decarboxylierungsprodukt Chlorbenzol ist interessant. III könnte seine Entstehung der Reaktion von zwei Moll. im Sinne von Gl. (3) (mit anschließender Decarboxylierung) verdanken, wobei allerdings die Frage offen bliebe, warum nicht auch hier wegen der Analogie zu Gl. (2) Xanthon entsteht.



Deshalb ist wahrscheinlicher, daß das primäre Produkt I unter Abspaltung von Cl^- Dehydrobenzol bildet, welches mit noch nicht umgesetztem Silbersalz nach Gl. (4) (mit nachfolgendem Austausch von Ag gegen H) zum Ester III reagiert.



Die in gleicher Weise ausgeführte Pyrolyse von *Silber-o-fluor-* und *o-brombenzoat* ergab Halogenbenzol neben einer größeren Anzahl nicht aufgeklärter Produkte. Die sinkenden Ausbeuten von Fluor zum Brom stehen in Parallele zu den Befunden von

Ausbeuten an Halogenbenzol bei Decarboxylierung von Silber-*o*-halogen-benzoaten
(in % d. Th.)

Halogen	F	Cl	Br
Halogenbenzol	17	11	2.9

J. D. ROBERTS¹⁾ bezüglich der Ausbeuten an Halogenbenzol aus dem Zwischenprodukt I.

Versuche, das vermutete *Dehydrobenzol* mittels der eleganten Methode von G. WITTIG⁵⁾ durch Dien-Reaktion abzufangen, verliefen erfolglos: Die Beimengung von Anthracen zum Pyrolysegut erbrachte keine nachweisbare Menge an Triptycen^{6,7)}. Es zeigte sich aber, daß Anthracen nicht generell zum Nachweis von Dehydrobenzol herangezogen werden kann. Beispielsweise lieferte die Umsetzung von Chlorbenzol mit Kaliumanilid⁸⁾ oder Lithiumpi-

⁵⁾ Jüngste Arbeit: G. WITTIG und H. HÄRLE, Liebigs Ann. Chem. **623**, 17 [1959]; Übersicht: G. WITTIG, Angew. Chem. **69**, 245 [1957].

⁶⁾ H. LUDWIG, Dissertat. Univ. Tübingen 1954; G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. **91**, 873 [1958], dort S. 882.

⁷⁾ G. WITTIG und E. BENZ, Angew. Chem. **70**, 166 [1958].

⁸⁾ F. SCARDIGLIA und J. D. ROBERTS, J. org. Chemistry **23**, 629 [1958].

peridid⁹⁾, dessen Ablauf über die Stufe des Dehydrobenzols feststeht, bei Anwesenheit von Anthracen ebenfalls kein Triptycen. Vergleichsweise entsteht aus Chlorbenzol und Lithium-piperidid in Gegenwart von Furan (welches aus Gründen der Löslichkeit in größerem Überschuß anwendbar ist) gleichfalls nur wenig Dien-Addukt, isoliert als α -Naphthol¹⁰⁾.

Die Entscheidung, ob bei den beschriebenen Decarboxylierungen Dehydrobenzol auftritt, muß daher auf eine andere Grundlage gestellt werden, etwa dadurch, daß die Ausgangssalze mit zusätzlichen Substituenten oder ¹⁴C-Markierung versehen werden, deren Verbleib in den Reaktionsprodukten Schlüsse auf den Reaktionsablauf zuließe.

Herrn Prof. G. WITTIG bin ich für Förderung und Anregungen zu großem Dank verpflichtet, ebenso der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte sind korrigiert. Literaturangaben ohne Zitat sind den gängigen Handbüchern entnommen.

Decarboxylierung von Kalium-o-chlorbenzoat

a) 15.0 g (77.1 mMol) des Salzes, 15 g granulierter Natronkalk und eine Spatelspitze Naturkupfer C wurden, gut durchmischt, in einem Bombenrohr 8 Stdn. auf 320° erhitzt und nach Erkalten mit 50 ccm Benzol extrahiert. Die fraktionierte Destillation ergab nach Abziehen des Lösungsmittels 0.7 g (10% d. Th.) *Phenol*, Sdp.₁₃ 88–92°, in der Vorlage erstarrend, nachgewiesen durch Überführung in *Phenoxyessigsäure*¹¹⁾ vom Schmp. 96.5–98° (Lit.¹¹⁾: 99°), Äquiv.-Gew. gef. 150 (ber. 152), ferner 0.8 g (12% d. Th.) *Diphenyläther* vom Sdp.₁₃ 118–131°, welcher nach nochmaliger Destillation (Sdp.₁ 86–87°) bei 26–27° schmolz und sich beim Zumischen von authent. Material nicht verflüssigte. n_D^{20} 1.5811 (Lit.: 1.5809). Der alkalische Auszug des Reaktionsproduktes ergab beim Ansäuern einen braunen Niederschlag (0.8 g), aus Wasser (mit Aktivkohle) farblose Kristalle vom Schmp. 119–120° (0.55 g, 6% d. Th.), die Mischprobe mit Benzoesäure schmolz ohne Depression.

b) ¹²⁾ 10.0 g Kalium-o-chlorbenzoat, vermischt mit dem 1.5 fachen Volumen gereinigtem Seesand, wurden bis zum Nachlassen des gleichmäßigen Gasstromes auf 350° erhitzt (ca. 1½ Stdn.). Das Kondensat (2.3 g), bei 12 Torr sublimiert, ergab nach einigen Tröpfchen von phenolartigem Geruch 2.64 g (52% d. Th.) *Xanthon* in farblosen Nadeln, Schmp. nach Kristallisation aus 30 ccm Ligroin 174° (Mischprobe).

Decarboxylierung von Silber-o-chlorbenzoat

Silbersalz: 31.2 g (0.2 Mol) *o*-Chlor-benzoesäure in 50 ccm 2 *n* Ammoniak werden mit 2 *n* HNO₃ auf *p*_H 6 abgestumpft, filtriert und heiß unter Lichtabschluß mit einer heißen Lösung von 40 g *Silbernitrat* in 60 ccm Wasser versetzt. Nach Erkalten saugt man ab, wäscht

⁹⁾ R. HUISGEN und H. KÖNIG, Chem. Ber. **92**, 429 [1959], und vorangehende Arbeiten.

¹⁰⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. **89**, 1334 [1956].

¹¹⁾ R. L. SHRINER und R. C. FUSON, „The Systematic Identification of Organic Compounds“, 4. Aufl., Verlag John Wiley & Sons New York 1956, S. 264.

¹²⁾ Für diese und die folgenden Umsetzungen wurde nachstehend beschriebene Apparatur benützt: Ein zylindrischer Heizpilz (umschlossener Raum ca. 150 ccm) mit passendem Rohr aus Jenaer Glas, an einem Ende mit Anschluß für Reinststickstoff versehen und am anderen Ende über einen Schliiff NS 29 in eine Vorlage mündend. Zwischen Heizmantel und einer Einbuchtung der Glaswand wurde ein Thermostab angeführt, verbunden mit einem Fallbügelregler, der vor Gebrauch für den in Betracht kommenden Temperaturbereich geeicht wurde.

mit viel Wasser nach und trocknet über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz: 51.1 g farbl. Pulver, (96% d. Th.). Die Substanz wurde ohne nähere Angaben bereits von A. KÉKULÉ¹³⁾ beschrieben.

$AgC_7H_4ClO_2$ (263.6) Ber. Ag 40.9 Gef. Ag 40.7 *)

*) In salpetersaurer Lösung mit $n_{10}KCNS$ gegen Eisen(III)-ammoniumsulfat titriert.

Pyrolyse: 12.0 g Ag-Salz, mit der doppelten Volumenmenge Seesand innig vermischt, entwickelten bei 260° einen lebhaften Gasstrom, nach dessen Abflauen (ca. 30 Min.) man kurz auf 300° aufheizte. Der äther. Auszug des in der Vorlage abgeschiedenen honiggelben Öls ergab bei der Fraktionierung nach Vertreiben des Lösungsmittels 0.55 g *Chlorbenzol* vom Sdp. 131.5–133° (11% d. Th.), n_D^{20} 1.5244 (Lit.: 1.5246), dann 0.65 g (12% d. Th.) eines gelben Öls, Sdp._{0.6} 138°, n_D^{20} 1.5877, welches als *III* identifiziert wurde. Die alkalische Verseifung von 300 mg lieferte 145 mg *o*-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 135–136.5° (aus Wasser, Mischprobe) und 53 mg *Phenol*, nachgewiesen durch Mischprobe und sonstige Eigenschaften.

Decarboxylierung von Silber-o-fluorbenzoat

Das Silbersalz wurde wie die entspr. Chlorverbindung dargestellt und titriert. Ausb. 95% d. Th.

$AgC_7H_4FO_2$ (247.1) Ber. Ag 43.68 Gef. Ag 42.75

Die wie bei der Chlorverbindung ausgeführte *Pyrolyse* von 13.9 g Salz ergab nach Aufarbeitung des äther. Extraktes der in der Vorlage gesammelten Flüssigkeit 0.89 g (17% d. Th.) *Fluorbenzol* vom Sdp. 84.5°, n_D^{20} 1.4641 (Lit.: 1.4646).

Decarboxylierung von Silber-o-brombenzoat: Das Silbersalz wurde, wie bei der Chlorverbindung angegeben, dargestellt und zersetzt, nur wurde nach Beendigung der Gasentwicklung auf 380° erhitzt. Ausb. 2.9% *Brombenzol* vom Sdp.₁₀ 40°, n_D^{20} 1.5581 (Lit.: 1.5598).

Umsetzung von Chlorbenzol mit Lithiumpiperidid

a) *in Gegenwart von Anthracen*: 50 mMol *Lithiumpiperidid* in 40 ccm Tetrahydrofuran ließ man unter Reinststickstoff im Verlauf von 3 Stdn. zu einer siedenden Mischung aus 20 g *Anthracen* und 40 ccm *Chlorbenzol* in 100 ccm Tetrahydrofuran tropfen, kochte weitere zwei Stunden unter Rückfluß und destillierte 80 ccm Tetrahydrofuran ab. Der sich beim Verrühren mit dem gleichen Volumen halbkonz. Salzsäure abscheidende Niederschlag wurde isoliert, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen in Xylol aufgenommen, mit dem man zuvor das saure Filtrat eluiert hatte. Die Aufarbeitung⁶⁾ ergab nach Abtrennen des Anthracens keine nachweisbare Menge Triptycen. Die mit Xylol extrahierte saure Phase lieferte nach Alkalisieren und Ausäthern 4.6 g (57% d. Th., bezogen auf eingesetztes Piperidin) *N*-Phenyl-piperidin vom Sdp.₁₃ 125°, n_D^{20} 1.5615 (eine frisch destillierte authent. Probe ergab 1.5619).

b) *in Gegenwart von Furan*: 50 mMol *Lithiumpiperidid* in 30 ccm Äther ließ man im Verlauf von 3 Stdn. einer Mischung aus je 20 ccm *Chlorbenzol*, *Furan* (über Na destilliert) und Äther zutropfen und rührte weitere 3 Stdn. bei Raumtemperatur, anschließend wurden Äther und überschüss. Furan vorsichtig abgedampft. Den Rückstand rührte man in 50 ccm halbkonz. Salzsäure ein (Erwärmung) und ätherte nach 15stdg. Stehenlassen gründlich aus. Der gewaschene Ätherauszug wurde mit 20-proz. Natronlauge geschüttelt, die alkalische Phase nach Ansäuern ausgeäthert und dieses Extrakt nach Schütteln mit Wasser und Trocknen vom Solvens befreit, wobei ein braunes Öl zurückblieb, aus dem sich durch dreimaliges Auskochen mit je 2 ccm Petroläther 90 mg α -Naphthol (1.4%) vom Schmp. 92–92.5° (Mischprobe) gewinnen ließen, weitere 10 mg resultierten aus dem Eindampfrückstand des Petrolätherfiltrates. Die salzsaure Phase lieferte nach Alkalisieren und Ausäthern bei der Fraktionierung 0.4 g (9.4%) *Piperidin*, (n_D^{20} 1.4721 gegenüber 1.4728 einer authent. Probe), 2.8 g *N*-Phenyl-piperidin (35%) vom Sdp.₁₄ 125–126°, n_D^{20} 1.5617 und ein gelbes Öl (1.0 g) unbekannter Konstitution vom Sdp._{0.3} 140°, (n_D^{20} 1.6144).

¹³⁾ A. KÉKULÉ, Liebigs Ann. Chem. 113, 152 [1861].