

GERT KÖBRICH

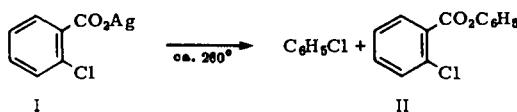
Über das Auftreten von Dehydrobenzol bei der Thermolyse von Silber-*o*-chlorbenzoat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 1. April 1963)

Durch Substituentenmarkierung wird nachgewiesen, daß die früher beschriebene Thermolyse von Silber-*o*-chlorbenzoat zu *o*-Chlor-benzoësäure-phenylester ausschließlich über intermediäres Dehydrobenzol verläuft. Silbersalze von *o*-Toluylsäuren werden unter gleichen Bedingungen zu Phthaliden oxydiert.

Den in den vergangenen Jahren aufgefundenen, sich starker Basen oder Grignard-Reaktionen bedienenden Bildungsweisen für die kurzlebigen Dehydroaromaten¹⁾ stellen sich neuerdings einige Verfahren an die Seite, bei denen in neutralem Medium aus einem *o*-disubstituierten Aromaten geeigneter Konstitution die Ablösung je eines kationischen und anionischen Restes oder zweier Radikale durch Energiezufuhr erzielt wird^{2,3)}. Die vor einigen Jahren unabhängig von H. E. SIMMONS⁴⁾ und G. KÖBRICH⁵⁾ mit dieser Zielseitung untersuchte Thermolyse von *Silber-*o*-chlorbenzoat* (I) erbringt neben Chlorbenzol als „normalem“ Decarboxylierungsprodukt vor allem *o*-Chlor-benzoësäure-phenylester (II). Bei der Zersetzung im Vakuum läßt sich die Esterausbeute auf Kosten des Chlorbenzol-Anteiles auf etwa 50% d. Th. steigern.



Die Produkte sind mit einem Reaktionsmechanismus vereinbar (Gl. 1), nach welchem das aus der Decarboxylierung hervorgehende (potentielle) Carbanion III einerseits unter Protoneinfang in Chlorbenzol, andererseits unter Halogen-Eliminie-

1) Übersichten bei G. WITTIG, Angew. Chem. **74**, 479 [1962]; **69**, 245 [1957]; H. HEANY, Chem. Reviews **62**, 81 [1962]; J. F. BUNNETT, J. chem. Educat. **38**, 278 [1961]; R. HUISGEN, in H. ZEISS: „Organometallic Chemistry“, S. 36, Reinhold Publishing Corp., New York 1960; R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. **72**, 91 [1960]; E.-F. JENNY, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, Experientia [Basel] **14**, 349 [1958].

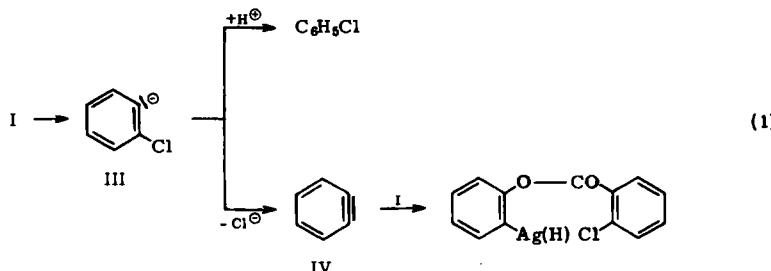
2) G. WITTIG und R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **95**, 2718, 2729 [1962].

3) M. STILES und R. G. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3802 [1960]; G. WITTIG und H. F. EBEL, Liebigs Ann. Chem. **650**, 20 [1961]; I. A. KAMPMEIER und E. HOFFMEISTER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3787 [1962]; A. LE GOFF, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3786 [1962].

4) J. org. Chemistry **25**, 691 [1960].

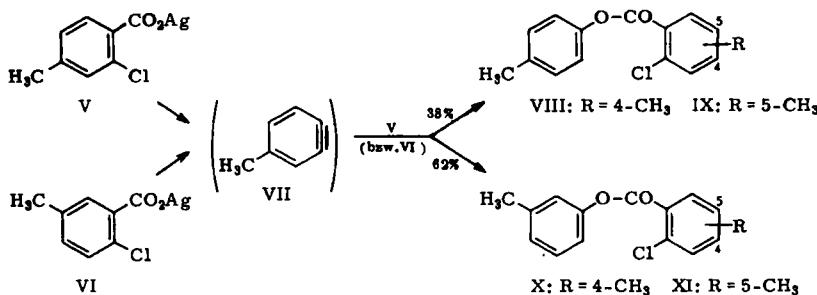
5) Chem. Ber. **92**, 2985 [1959].

rung in *Dehydrobenzol* (IV) übergeht⁶⁾, welches sich an weiteres Ausgangssalz addiert und unter nachfolgendem Austausch von Ag gegen H II bildet.



Die Abgrenzung der Esterbildung nach diesem Chemismus gegenüber einer ebenfalls denkbaren S_N2 -Reaktion wird mittels eines zusätzlichen Substituenten im Substrat ermöglicht; das Auftreten der symmetrischen Arin-Zwischenstufe sollte zu zwei isomeren Estern führen, die aromatische S_N2 -Reaktion müßte ohne Umlagerung ablaufen.

Thermolysiert man zu diesem Zwecke die Silbersalze V⁷⁾ bzw. VI unter verminderter Druck analog den bei I angewendeten Bedingungen, so erhält man neben wenig *m*- bzw. *p*-Chlor-toluol jeweils in ca. 40-proz. Ausbeute ein Phenolestergemisch (VIII und X bzw. IX und XI), dessen einheitliche Säurekomponente die dem eingesetzten



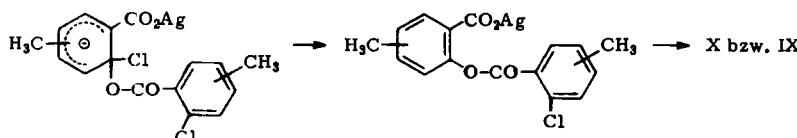
Salz zugrundeliegende ist, während sich die phenolische Komponente in beiden Fällen als ein Gemisch von *m*- und *p*-Kresol erweist und damit das Auftreten einer symmetrischen Zwischenstufe indiziert.

Nach dem Ergebnis der infrarotspektroskopischen Analyse beträgt der Anteil des *meta*-Isomeren in dem aus V erhaltenen Ester 61% und in dem aus VI erhaltenen Gemisch 63% ($\pm 1.5\%$). Da die *m*-Kresylester innerhalb der Fehlergrenzen der IR-Bestimmung im gleichen Anteil von im Mittel 62% entstehen, kann an ihrer

⁶⁾ Zur Frage der mit der Protonierung konkurrierenden Halogeneliminierung von *o*-Halogenphenylanionen vgl. J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOW, H. E. SIMMONS und L. A. CARLSSMITH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 601 [1956]; R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. **92**, 192 [1959]; J. F. BUNNETT und B. F. HRFUFIORD, J. org. Chemistry **27**, 4152 [1962]; R. W. HOFFMANN, Angew. Chem. **75**, 168 [1963]; ferner l. c. 2).

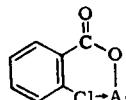
⁷⁾ G. KÖBRICH, Angew. Chem. **74**, 428 [1962].

Bildung einer nucleophilen Substitution nach dem *additiven* Chemismus, wie sie kürzlich bei der Thermolyse der entsprechenden *Kaliumsalze* nachgewiesen wurde⁸⁾, nicht beteiligt sein; in diesem Falle sollte man jeweils dasjenige Isomere in höherem Prozentsatz erwarten, bei dem die Esterbildung am halogentragenden Kohlenstoffatom einsetzt (X bzw. IX):



Somit spiegelt die Isomerenverteilung 62:38 das Verhältnis wider, in welchem die symmetrische Zwischenstufe, vermutlich *3,4-Dehydrotoluol* (VII), den nucleophilen Reaktionspartner in *m*- bzw. *p*-Stellung addiert. Die Zahlenwerte stehen mit jenen, bei denen das auf anderem Wege erzeugte VII unter sehr viel milderden Bedingungen mit *Äthanol* zur Reaktion gebracht wurde (61.5:38.5)⁹⁾, in bemerkenswerter Übereinstimmung. Offensichtlich wird die Selektivität der Zwischenstufe VII bei der Addition von Sauerstoff-Funktionen von den Reaktionsbedingungen nicht merklich beeinflußt. A. T. BOTTINI und J. D. ROBERTS¹⁰⁾ konnten bei der Hydrolyse von Halogentoluolen unter den Bedingungen des Druckphenolprozesses keinen nennenswerten dirigierenden Einfluß der Methylgruppe in VII feststellen.

Das nach diesen Befunden aus I entstehende Dehydrobenzol entzieht sich dem Nachweis als Dienaddukt nach G. WITTIG¹¹⁾ mittels Anthracen^{4,5)} oder Tetracyclon *) — ein Hinweis auf die bevorzugte Addition *polarer* Reaktionspartner an der „Dreifachbindung“¹¹⁾.



Für den, verglichen mit den Kaliumsalzen, sehr glatten Ablauf der Silbersalz-Thermolyse dürfte die Helfestellung des Silber-Ions bei der Eliminierung des Chlors verantwortlich sein. Im Extremfall könnte man einen cyclischen Bindungswechsel formulieren.

Eine entsprechende Chelatisierung haben W. MAYER und R. FIKENTSCHER¹²⁾ zur Deutung der großen Beweglichkeit des Halogens in *Kupfer(I)-o-brombenzoat* gegenüber nucleophilen Reagenzien herangezogen. Im vorliegenden Falle kommt sie, wohl infolge des festen gebundenen Chloratoms und Fehlens eines nucleophilen Angriffes vor allem der Lockerung der Carboxylatgruppe zugute: Das Auftreten von Chlorbenzol deutet darauf hin, daß die Decarboxylierung der Halogenabspaltung voraussetzt.

*) *Anm. b. d. Korr.:* Auch bei der Thermolyse in wasserfreiem Dimethylsulfoxid lassen sich mit Tetracyclon nur Spuren des zu erwartenden 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalins dünnenschichtchromatographisch nachweisen. Möglicherweise existieren IV bzw. VII unter den Reaktionsbedingungen nur als Silberchloridkomplexe (nebenstehende Formel) und treten nicht frei auf.

8) G. KÖBRICH, Liebigs Ann. Chem. 664, 88 [1963].

9) G. WITTIG und G. VARGAS, unveröffentlicht.

10) J. Amer. chem. Soc. 79, 1458 [1957].

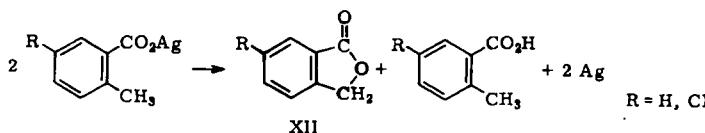
11) Zum Bindungszustand im Dehydrobenzol vgl. H. E. SIMMONS, J. Amer. chem. Soc. 83, 1657 [1961]; R. HUISGEN, W. MACK und L. MÖBIUS, Tetrahedron [London] 2, 29 [1960].

12) Chem. Ber. 91, 1536 [1958].

Die in Gl. (1) ionisch formulierte Reaktion läßt sich grundsätzlich auch als Homolyse deuten oder als ein Nebeneinander beider Reaktionstypen; deren Unterscheidung wäre allerdings im Fall einer cyclischen Elektronenverschiebung nicht mehr sinnvoll. Die leichte Absättigung der Fehlstellen am Aromaten mit Wasserstoff, der dem Substrat entzogen werden muß, ist bei Radikalreaktionen häufig zu beobachten.

In diesem Zusammenhang ist die von W. G. TOLAND¹³⁾ beschriebene thermische Zersetzung von *Kupferbenzoaten* von Interesse, die bei Ausschluß von Wasser ebenfalls (ggfs. substituierte) Benzoesäure-arylester liefert. Hier tritt aber, wie mittels Substituentenmarkierung gezeigt wurde, keine Arin-Zwischenstufe auf, vielmehr vollzieht sich die Bindungsbildung stets in der zur Carboxylgruppe benachbarten *o*-Position. Entscheidend ist offenbar das Oxydationsvermögen des Cu^{II}-Ions, welches die Ablösung des Wasserstoffs unter Umgehung der Hydridstufe erleichtert¹⁴⁾. Analog sind aus basischen Cu^{II}-Benzoaten Salicylsäurederivate erhältlich¹⁵⁾.

Silbersalze der *o*-Methyl-benzoësäure und ihrer Derivate sind zu einer ähnlichen, intramolekularen Redoxreaktion befähigt: Thermolysiert man *Silber-*o*-methylbenzoat* unter den bei I angewendeten Bedingungen, so erhält man in 97-proz. Gesamtausbeute ein Gemisch, welches neben metallischem Silber aus *Phthalid* (XII, R = H) und *o-Toluylsäure* im Verhältnis 46 : 54 besteht (infrarotspektroskopisch ermittelt). Das annähernd äquimolekulare Verhältnis der organischen Produkte entspricht der Bruttoumsatzgleichung



und besteht in der Übertragung eines Wasserstoffes auf ein zweites Substratmolekül, wobei zwei Silberatome entladen werden. Ob das von E. WIBERG¹⁶⁾ bei tiefer Temperatur postulierte Silberhydrid intermediär auftritt, bleibt dahingestellt.

Herrn Prof. G. WITTIG gilt mein Dank für seine fördernde Interessenahme an dieser Arbeit, Herrn Prof. R. HUISGEN für einen wertvollen Hinweis. Weiter danke ich Herrn W. DRISCHER für geschickte Hilfe bei den Experimenten, Fräulein S. RINCKE für die Aufnahme der Spektren und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Bereitstellung von Sachmitteln.

13) J. Amer. chem. Soc. 83, 2507 [1961].

14) J. F. BUNNETT und R. E. ZAHLER, Chem. Reviews 49, 273 [1951]; D. C. NONHEBEL, J. chem. Soc. [London] 1963, 1216 und dort zitierte Lit.

15) W. W. KAEDING und A. T. SHULGIN, J. org. Chemistry 27, 3551 [1962].

16) E. WIBERG und W. HENLE, Z. Naturforsch. 7b, 250, 575, 576 [1952].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmpp. sind korrigiert.

1. *Silbersalz der 2-Chlor-4-methyl-benzoësäure (V)*: 25.5 g (150 mMol) 2-Chlor-4-methyl-benzoësäure¹⁷⁾ (Schmp. 152.5–154°) werden in 37.5 ccm 10-proz. NaOH gelöst, mit verd. Salpetersäure auf pH 6 abgestumpft, filtriert und heiß mit einer siedenden Lösung aus 30 g Silbernitrat in 45 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wird nach Erkalten abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 39.2 g (95% d. Th.).

Thermolyse: 12.0 g (43 mMol) *Silbersalz* zersetzt man in einem geräumigen, zylindrischen Gefäß mit zwei nachgeschalteten, auf –70° gekühlten Fallen bei 1 Torr im 260°-Ölbad. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 15 Min.) lässt man abkühlen und extrahiert die gesamte Apparatur mehrmals mit Äther, trennt vom unlöslichen Rückstand (6.6 g) und wäscht die Lösung zweimal mit gesätt. NaHCO₃-Lösung, trocknet mit CaCl₂ und verjagt das Solvens. Der Rückstand liefert bei der Destillation 2.1 g (37%) eines blaßgelben Öles, Sdp._{0.01} 127 bis 128°, n_D^{20} 1.5800, $\nu_{C=O}$ 1752/cm (VIII und X).

$C_{15}H_{13}ClO_2$ (260.6) Ber. C 69.12 H 5.02 Cl 13.60 Gef. C 69.17 H 5.32 Cl 13.65

Verseifung der Ester: 0.80 g (3.1 mMol) Ester werden mit 8 ccm Wasser und 700 mg KOH 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Erkalten mit Äther extrahiert; die wäbr. Phase wird während einer Stde. mit kleinen Stücken Trockeneis versetzt, dreimal mit je 10 ccm Äther ausgezogen und mit verd. Salzsäure angesäuert. Man erhält 0.52 g (100%) 2-Chlor-4-methyl-benzoësäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 153–154.5° (aus Äthanol). Der zweite Äther-extrakt ergibt nach Trocknen und Vertreiben des Solvens nach der Destillation 250 mg (76%) Kresol vom Sdp.₁₂ 91°. Das aus zwei Thermolysen erhaltene Produkt enthielt einen nach 4. bestimmten Anteil von 39.4 bzw. 38.5% *p*-Kresol neben dem *m*-Isomeren.

2. *Silbersalz der 2-Chlor-5-methyl-benzoësäure (VI)*: 8.15 g des analog 1. erhaltenen Silbersalzes der 2-Chlor-5-methyl-benzoësäure⁸⁾ werden bei 0.3 Torr thermolysiert, wie bei 1. angegeben. Das sich zwischen 220 und 230° verflüssigende Salz zersetzt sich zwischen 240 und 270°. Nach beendeter Reaktion liefert der alkalische Auszug des Ätherextraktes 60 mg Ausgangssäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 144.5–146.5°, der Neutralanteil neben hochsiedendem Material 1.30 g Estergemisch (IX und XI) vom Sdp._{0.01} 130–135°, n_D^{20} 1.5758.

$C_{15}H_{13}ClO_2$ (260.6) Ber. C 69.12 H 5.02 Cl 13.60 Gef. C 69.22 H 5.36 Cl 13.89

Aus 1.0 g des wie unter 1. verseiften Esters erhält man 0.58 g Ausgangssäure (Mischprobe) und nach der Destillation 0.35 g Kresol. Das aus zwei Thermolysen erhaltene Produkt enthielt einen nach 4. bestimmten Anteil von übereinstimmend 37.0% *p*-Kresol neben dem *m*-Isomeren.

3. *Silbersalz der 2-Methyl-benzoësäure*: 10.0 g *Silber-2-methylbenzoat* werden nach 1. zwischen 230 und 280° zersetzt. Der Ätherextrakt ergibt einen Rückstand von 5.4 g (97% d. Th.), nach der IR-Analyse zu 46% aus Phthalid und zu 54% aus *o*-Toluylsäure bestehend. Die Komponenten werden durch gesätt. NaHCO₃-Lösung getrennt und nach Reinigung mit authent. Material durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert. Der Rückstand besteht aus 4.4 g (99%) metallischem Silber. Ebenso entsteht aus dem Silbersalz der 5-Chlor-2-methyl-benzoësäure¹⁸⁾ das *Phthalid XII (R = Cl)* vom Schmp. 109.5–110° (Lit.-Schmp.: 110°¹⁹⁾).

$C_8H_5ClO_2$ (168.6) Ber. Cl 21.04 Gef. Cl 20.92

¹⁷⁾ A. A. GOLDBERG und A. H. WRAGG, J. chem. Soc. [London] 1958, 4227.

¹⁸⁾ Dargestellt nach R. SCHOLL, K. MEYER und A. KELLER, Liebigs Ann. Chem. 513, 295 [1934], S. 298. Zur Konstitution der Säure vgl. I. c.⁸⁾, Fußnote²²⁾.

¹⁹⁾ J. TEPPENA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42, 47 [1923].

4. Infrarotspektroskopische Analysen

a) *m*- und *p*-Kresol: Vier künstlich hergestellte, definierte Isomerengemische mit einem Gehalt zwischen 30 und 70% des einen Isomeren werden in 3-proz. Lösung von frisch dest. Schwefelkohlenstoff im interessierenden Bereich vermessen, wobei sich im Vergleichsstrahlengang eine Küvette mit reinem Lösungsmittel gleicher Schichtdicke (ca. 200 μ) befindet. Abgelesen werden die Intensitäten I bei 817/cm (*p*-Kresol, I_p) und 775/cm (*m*-Kresol, I_m). Wegen der aus dem Beerschen Gesetz und der Randbedingung Mol-% *m*-Kresol + Mol-% *p*-Kresol = const. folgenden Gleichung $\log I_m/I_p = A + B \cdot \text{Mol-}\% \text{ } p\text{-Kresol}$ ($A, B = \text{const.}$) ergibt sich beim Auftragen von $\log I_m/I_p$ gegen Mol-% *p*-Kresol eine Gerade, aus der das Isomerenverhältnis des Reaktionsproduktes ermittelt wird. Dieses wird dann aus den reinen Isomeren hergestellt und ergibt ein identisches IR-Spektrum im Bereich von 2–15 μ (aufgenommen als Film).

b) *Phthalid* und *o*-*Toluylsäure*: Ausgewertet werden die Absorptionen bei 1780/cm (*Phthalid*) und 1695/cm (*o*-*Toluylsäure*) in 0.75-proz. Lösung von CCl_4 bei einer Schichtdicke von ca. 200 μ . Gerät: Modell 21 der Fa. Perkin-Elmer, Spaltprogramm 927.