

nur wenig beständigen *Methylreduktions* wurden zur Identifizierung umgehend mit *p*-Aminobenzoessäure in die oben beschriebene *Schiffsche Base XI* übergeführt. Zers.-P. 210° (aus Wasser); Ausb. 0.36 g (83% d. Th.).

C₁₁H₁₁NO₄ (221.2) Ber. C 59.72 H 5.01 Gef. C 59.53 H 5.17

XII gab mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine bald verblässende Blaufärbung, die auf Zugabe von etwas festem Natriumacetat in ein beständiges Blauviolett überging. Silbernitratlösung wurde sofort, Kupfersulfatlösung nach 1/2 Min. reduziert. Jodlösung und Tillmans' Reagenz wurden entfärbt.

EUGEN MÜLLER und GERT RÖSCHEISEN

Das reaktive Verhalten von Tetraphenyläthandinitrium gegenüber aromatischen Halogenverbindungen

Aus dem Institut für Angewandte Chemie
und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 10. März 1958)

Tetraphenyläthandinitrium (TDNa) in Tetrahydrofuran reagiert mit aromatischen Halogenverbindungen je nach Art und Zahl der anwesenden Halogenatome sehr verschieden. Neben radikalischer Reaktionsweise findet man einen *o*-Wasserstoff-Metall- bzw. *o*-Halogen-Metall-Austausch. Die Fittig-Reaktion tritt praktisch nicht in Erscheinung.

Die von R. FITTIG¹⁾ beschriebene Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit Hilfe von Natrium wird der geringen Ausbeuten wegen in der präparativen organischen Chemie praktisch nicht benutzt. Es wurde nun mit Hilfe von Tetraphenyläthandinitrium (TDNa), das sich gegenüber Benzyl- und Allylhalogeniden wie „gelöstes Natrium“ verhält²⁾ und sehr energisch mit guten Ausbeuten unter Dimerisierung einwirkt, versucht, die Fittigsche Reaktion in homogener Phase auszuführen. Die Versuche, über die wir im nachstehenden berichten, führten aber nicht zur Dimerisierung, sondern zu ganz anderen Ergebnissen.

1) Liebigs Ann. Chem. **121**, 363 [1862]; **132**, 201 [1864].

2) E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, Chem. Ber. **90**, 543 [1957].

3) Vorläufige Mitteil. über die Umsetzung von Brombenzol mit TDNa: E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, Chemiker-Ztg. **80**, 101 [1956].

4) Ein Versuch dieser Art in absol. Äther ist bereits früher von W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463**, 15 [1928], kurz beschrieben worden. Die Autoren geben die Bildung von Biphenyl ohne weitere experimentelle Einzelheiten an.

I. BROMBENZOL UND TDNa

Bei der Umsetzung von TDNa mit *Brombenzol* in absol. *Tetrahydrofuran* als Lösungsmittel³⁾ färbt sich die Reaktionslösung sofort dunkelblau bis schwarz. Bei üblicher Aufarbeitung findet man das nach Literaturangaben⁴⁾ zu erwartende *Biphenyl* nur in Spuren (< 1% d. Th.). Neben dunkelbraunen Harzen erhält man 81 bis 89% des eingesetzten Tetraphenyläthylens zurück. Im Destillat der Reaktionslösung, das unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff, Wasser und Kohlendioxyd gewonnen wurde, läßt sich *Benzol* durch seine charakteristische UV-Absorption zwischen 230 und 270 m μ nachweisen.

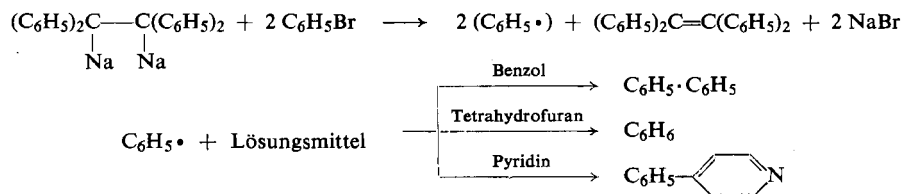
Die Wiederholung dieses Versuches in etwas größerem Maßstab ergab ein Destillat, aus dem sich durch Feindestillation über eine Drehbandkolonne neben dem eingesetzten Tetrahydrofuran das Benzol in einer Ausbeute von 42% d. Th. herausdestillieren und durch Überführung in *m*-Dinitrobenzol identifizieren ließ.

Die Umsetzung von TDNa mit Brombenzol wurde dann in *anderen Lösungsmitteln* untersucht. Arbeitet man in *Pyridin*, so kann man γ -Phenyl-pyridin in kleinen Mengen neben viel harzigen Produkten isolieren. Mit *Cumol* als „Lösungsmittel“ erhält man nur Harze, offenbar weil das TDNa in Cumol völlig unlöslich ist. In *Benzol* als Lösungsmittel lassen sich 5,7% Biphenyl neben viel harzigen Bestandteilen nachweisen.

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Deutung dieser Reaktion kann man einige experimentell mit recht großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Liegt eine *Halogen-Metall-Austauschreaktion* vor, dann sollte *Phenylnatrium* entstehen, das mit Kohlendioxyd oder mit Benzophenon sich abfangen lassen müßte. Da dies nicht gelang, ist der Ablauf einer Halogen-Metall-Austauschreaktion in nennenswertem Umfang recht unwahrscheinlich.

Auch ein denkbarer *o*-Wasserstoff-Metall-Austausch⁵⁾ unter intermediärer Bildung von *Dehydrobenzol* konnte bei entsprechend durchgeführten Versuchen⁶⁾ nicht nachgewiesen werden.

Wir sind daher der Ansicht, daß die rasch erfolgende Reaktion von TDNa mit Brombenzol sich im Prinzip als eine über *freie Phenylradikale* verlaufende Umsetzung entsprechend der nachstehenden Formulierung in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen wiedergeben läßt:



Die „maximale“ Biphenylausbeute beim Arbeiten in Benzol als Lösungsmittel ist sehr verständlich. Das Benzol kann als „arteigenes“ Lösungsmittel die Lebensdauer

⁵⁾ Vgl. die Umsetzung von Brombenzol mit NaNH_2 in fl. NH_3 : W. W. LEAKE und R. LEVINE, Chem. and Ind. 37, 1160 [1955].

⁶⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Angew. Chem. 67, 348 [1955].

der Phenylradikale scheinbar verlängern⁷⁾ und die Reaktion der Phenylradikale mit dem in großem Überschuß vorhandenen Benzol unter Biphenylbildung begünstigen. Das Tetrahydrofuran tritt den Phenylradikalen gegenüber offenbar als H-Donator⁸⁾ unter Bildung von Benzol auf, das hier in reichlicher Menge aufgefunden wird. Dagegen liefert die Umsetzung in Pyridin als Lösungsmittel wenig γ -Phenyl-pyridin⁹⁾, immerhin ist dies aber ein Hinweis auf die flüchtige Existenz von Phenylradikalen. Die geringe Biphenylbildung beim Arbeiten in absol. Äther als Lösungsmittel ist möglicherweise auf eine in ganz geringem Umfange verlaufende Rekombination von Phenylradikalen zurückzuführen.

Die tiefdunkelblaue bis schwarze Färbung, die unmittelbar nach dem Zusammengeben der Komponenten (TDNa und Brombenzol) auftritt, deutet auf die Zwischenbildung eines Komplexes noch unbekannter Art hin.

2. FLUORBENZOL UND TDNa¹⁰⁾

Als weiteres Beispiel für die Umsetzung einer aromatischen Halogenverbindung mit TDNa wurde zunächst *Fluorbenzol* gewählt, das in Tetrahydrofuran mit der metallorganischen Verbindung umgesetzt wurde. Im Gegensatz zum Brombenzol reagiert Fluorbenzol mit TDNa in Tetrahydrofuran wesentlich langsamer; erst nach zweitägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches ist die dunkelrote Farbe von TDNa verschwunden. Die Aufarbeitung eines solchen Ansatzes liefert Spuren *Biphenyl* neben viel harzigen Bestandteilen. *Benzol*, das bei der Reaktion evtl. entstehen könnte, läßt sich durch Messung der UV-Absorption des abdestillierten Lösungsmittels nicht einwandfrei nachweisen.

Führt man den Versuch dagegen in einem Lösungsmittelgemisch Tetrahydrofuran/Furan aus, so werden Spuren *Naphthalin* isoliert. Die Umsetzung verläuft in diesem Gemisch noch langsamer, und nach 2¹/₂ Tagen hat sich das Fluorbenzol nur zu 7,2% umgesetzt (ermittelt durch quantitative Bestimmung der Fluorionen). Für den auffallend geringen Umsatz bei diesem Versuch dürfte auch das schlechte Lösungsvermögen des Gemisches für TDNa mitverantwortlich sein.

Die Bildung von Spuren Biphenyl bei der Umsetzung von TDNa mit Fluorbenzol in Tetrahydrofuran weist auf eine in sehr geringem Maße ablaufende Rekombinationsreaktion freier Phenylradikale hin, zumal das Fluor zu keiner Austauschreaktion als Fluorkation befähigt ist.

⁷⁾ Vgl. für den Fall der Acetoxyradikale: M. S. KHARASCH und M. T. GLADSTONE, J. Amer. chem. Soc. **65**, 15 [1943].

⁸⁾ Eine entspr. Absättigung von Phenylradikalen als Nebenreaktion fanden D. H. HEY und E. W. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1948**, 2213, bei der Umsetzung von Pyridin mit Acylperoxyden. Vgl. auch R. HUISGEN und G. HORELD, Liebigs Ann. Chem. **562**, 138 ff. [1949]; E. MÜLLER, Angew. Chem. **64**, 242 [1952].

⁹⁾ D. H. HEY und E. W. WALKER: l. c.⁸⁾ Im Gegensatz dazu: F. FICHTER und H. STENZL, Helv. chim. Acta **22**, 970 [1939]. S. ferner: R. L. DANNLEY, E. C. GREGG jr., R. E. PHELPS und C. B. COLEMAN: Free radical aromatic substitution, J. Amer. chem. Soc. **76**, 445 [1954]; R. L. DANNLEY und E. C. GREGG jr., ebenda **76**, 2997 [1954].

¹⁰⁾ H. GILMAN und TH. S. SODDY beschreiben neuerdings die *o*-Metallierung von Fluorbenzol mit *n*-Butyl-lithium in Tetrahydrofuran bei -60° . Die Autoren können nach der Carboxylierung 60% *o*-Fluor-benzoesäure isolieren, was für eine wesentlich höhere Reaktivität des *n*-C₄H₉Li im Vergleich zum TDNa spricht. J. org. Chemistry **22**, 1715 [1957].

Die Bildung des Naphthalins bei der Umsetzung von TDNa mit Fluorbenzol in Tetrahydrofuran/Furan als Lösungsmittel kann nach den Untersuchungen von G. WITTIG und Mitarbb. über *o*-Fluor-phenyl-natrium bzw. Dehydrobenzol¹¹⁾ verlaufend gedacht werden. Das zunächst entstehende 1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalin läßt sich, wie auch gesonderte Versuche gezeigt haben, mit TDNa unter unseren Versuchsbedingungen glatt in Naphthalin überführen.

Der *o*-Wasserstoff-Metall-Austausch als Startvorgang obiger Reaktionsfolge wird u. a. der im Vergleich zur C—Br-Bindung viel festeren C—F-Bindung sowie dem kleinen Atomvolumen und der hohen Elektronenaffinität des Fluors, insbesondere seinem großen induktiven Effekt, zu verdanken sein. Diese Eigenschaften bewirken, daß ein unmittelbarer Angriff von TDNa auf die besagte Bindung bzw. das Halogenatom unter primärer Bildung von Phenylradikalen wie beim Brombenzol sehr erschwert ist, andererseits aber auch die *o*-Wasserstoff-Metall-Austauschreaktion nur in sehr geringem Umfang stattfindet.

3. *o*-DICHLOR- BZW. *o*-DIBROMBENZOL UND TDNa

o-Dichlorbenzol reagiert mit der tiefdunkelroten Lösung von TDNa in Tetrahydrofuran unter Erwärmung des Reaktionsgemisches, wobei die ursprünglich dunkelrote Farbe in eine schwarzviolette übergeht. Arbeitet man einen solchen Ansatz in geeigneter Weise auf, so lassen sich Spuren Biphenyl (0.5% d. Th., bez. auf eingesetztes *o*-Dichlorbenzol) isolieren¹²⁾, und durch Messung der UV-Absorption des aus dem Reaktionsansatz abdestillierten Lösungsmittels kann Benzol zu 4.5–6.5% des eingesetzten Dichlorbenzols nachgewiesen werden.

Diese Werte sind mit Vorbehalt zu betrachten, da evtl. unbekannt flüchtige Nebenprodukte die Absorption stark beeinflussen können. Als Hauptprodukt bei der Umsetzung entstehen harzartige Substanzen.

Führt man die Umsetzung von *o*-Dichlorbenzol bzw. *o*-Dibrombenzol mit TDNa (Mol.-Verhältnis 1:1) in einem Lösungsmittelgemisch Tetrahydrofuran/Furan aus, so läßt sich Naphthalin in Ausbeuten von 13 bzw. 15% d. Th. (bez. auf umgesetztes *o*-Dihalogenbenzol) isolieren. Man erhält ferner 92% des eingesetzten Tetraphenyläthylens zurück. Eine in Tetrahydrofuran/Furan im Mol.-Verhältnis *o*-Dibrombenzol:TDNa = 1:2 vorgenommene Umsetzung liefert neben Harzen das Naphthalin bereits in einer Ausbeute von 36% d. Th. Hier dürfte es sich um einen Halogen-Metall-Austausch, möglicherweise unter Bildung von Dehydrobenzol, handeln, wobei über

¹¹⁾ G. WITTIG, G. PIEPER und G. FUHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1193 [1940]; G. WITTIG, Naturwissenschaften **30**, 700 [1942]; G. WITTIG und W. MERKLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 109 [1943]; G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. **68**, 40 [1956]. Vgl. auch Anm.⁵⁾ und bes.⁶⁾. Weitere Beiträge zur Metallierung und zum Dehydrobenzolproblem finden sich in folgenden Arbeiten: R. HUISGEN und H. RIST, Naturwissenschaften **41**, 358 [1954]; R. HUISGEN und H. RIST, Liebigs Ann. Chem. **594**, 137 [1955]; R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL, Angew. Chem. **69**, 389 [1957]; A. LÜTTRINGHAUS und K. SCHUBERT, Naturwissenschaften **42**, 17 [1955]; J. D. ROBERTS, H. E. SIMMONS jr., L. A. CARLSMITH und C. W. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3290 [1953]; E. F. JENNY und J. D. ROBERTS, Vortragsreferat, Angew. Chem. **67**, 758 [1955]. Über eine Auffassung des Dehydrobenzols als *o*-Phenylene bzw. Biradikale vgl. l. c.³⁾. Über ein „Cyclohexin“ s. F. SCARDIGLIA und J. D. ROBERTS, Tetrahedron **1**, 343 [1957].

¹²⁾ Vgl. hierzu die Umsetzung von *o*-Dijodbenzol mit Magnesium, Lithium und *n*-Butyllithium: H. HEANEY, F. G. MANN und I. T. MILLAR, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1.

1,4-Oxido-1,4-dihydro-naphthalin und dessen Reduktion durch TDNa als Endprodukt der Reaktion Naphthalin gebildet wird.

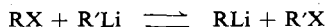
Die sehr geringfügige Benzol- und Biphenylbildung beim Arbeiten ohne Furanzusatz mag auf dem früher angedeuteten Wege im Prinzip über Phenylradikale verlaufen.

4. *o*-FLUOR-BROMBENZOL UND TDNa

Zu einer Entscheidung der Frage, ob TDNa unter unseren Bedingungen nicht nur zu einer Radikalreaktion, sondern auch zu einer Metallierungsreaktion befähigt ist, wie sie sich bei den *o*-Dichlor- bzw. *o*-Dibrombenzolen zu erkennen gibt, wurde als Halogenverbindung *o*-Fluor-brombenzol gewählt. Dieses tauscht einerseits nach H. GILMAN und R. D. GORSICH¹³⁾ mit *n*-Butyl-lithium das Brom leicht gegen Metall aus, und andererseits reagiert das aromatisch gebundene Fluor nach eigenen Erfahrungen mit TDNa kaum.

Gibt man *o*-Fluor-brombenzol zu einer auf -70° gehaltenen Lösung von TDNa in dem Maße zu, daß die Temperatur nicht über -65° steigt, und versetzt darauf die Reaktionslösung mit Benzophenon, so läßt sich in einer Ausbeute von 65% d. Th. 2-Fluor-triphenylcarbinol isolieren.

Das Entstehen von 2-Fluor-triphenylcarbinol beweist die Existenzmöglichkeit des *o*-Fluor-phenyl-natriums bei tiefer Temperatur, in Analogie zu dem von H. GILMAN¹³⁾ aufgefundenen *o*-Fluor-phenyl-lithium. Durch den starken induktiven Effekt des elektronegativen Fluors ist das Brom derartig positiviert, daß hier mit Leichtigkeit ein Austausch des Br^{\oplus} gegen Na^{\oplus} erfolgen kann. Ein Unterschied dieser Metallierungsreaktion mit TDNa gegenüber der Halogen-Metall-Austauschreaktion, wie sie von G. WITTIG¹⁴⁾ und H. GILMAN¹⁵⁾ gefunden wurde, besteht darin, daß die von den genannten Autoren aufgefundenen Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen darstellen, deren Lage wesentlich von der relativen Elektronegativität der Gruppen R und R' abhängt:



Im Falle des TDNa dagegen kann es zur Ausbildung eines solchen Gleichgewichts nicht kommen, da ein evtl. intermediär gebildetes Austauschprodukt (Brom-tetraphenyläthan-natrium) sofort Natriumhalogenid unter Rückbildung des immer wiedergefundenen Tetraphenyläthylens abspaltet. Diese Befunde am *o*-Fluor-brombenzol bestätigen somit unsere Auffassung der Umsetzung von *o*-Dichlor- bzw. *o*-Dibrombenzol mit TDNa als einer Halogen-Metall-Austauschreaktion. Eine nach den Erfahrungen am Brombenzol mögliche Radikalbildung bei *o*-Dibrombenzol (Bildung von Brombenzol usw.) tritt gegenüber der Metallaustauschreaktion völlig in den Hintergrund. Der induktive Effekt der Halogenatome (Cl, Br) bestimmt bei den *o*-Dihalogenverbindungen den Reaktionstyp.

Die untersuchten Beispiele zeigen, daß gegenüber aromatischen Halogenverbindungen, soweit sie hier untersucht worden sind, zwei Reaktionsweisen des TDNa, eine radikalische und eine Kationen-Austauschreaktion, dominieren. Welcher der beiden

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 3919 [1955]; **78**, 2217 [1956]; **79**, 2625 [1957].

¹⁴⁾ G. WITTIG, U. POCKELS und H. DRÖGE, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1903 [1938].

¹⁵⁾ Vgl. R. ADAMS, Org. Reactions Vol. VI, New York 1951, S. 341.

Reaktionstypen im Einzelfall in den Vordergrund tritt, hängt in ganz spezifischer Weise von der Konstitution der umzusetzenden Halogenverbindung ab.

Im Sinne der Fittig-Reaktion eignen sich die aromatischen Halogenverbindungen offensichtlich nicht zu Dimerisierungen mittels alkaliorganischer Verbindungen vom Typ des TDNa. Diese früher vertretene Ansicht⁴⁾ ist auf Grund unserer Versuche als irrtümlich aus der diesbezüglichen Literatur zu streichen.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. OTTO BAYER. Der eine von uns (G. RÖSCHEISEN) dankt für die Gewährung eines LIEBIG-Stipendiums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten wurden unter hochgereinigtem Stickstoff¹⁶⁾ ausgeführt. Sämtliche angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Rohprodukte. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

A. Herstellung von Tetraphenyläthandinatrium (TDNa)⁴⁾

In einem Schlenk-Rohr löst man unter Stickstoff *Tetraphenyläthylen* (TPÄ) in absol. Tetrahydrofuran. Dazu preßt man das 2- bzw. 3fache der auf eingesetztes TPÄ berechneten Gewichtsmenge Natrium-Metall und schmilzt das Schlenk-Rohr zu. Die Lösung färbt sich beim Schütteln unter leichtem Erwärmen sofort tief dunkelrot. Zur vollständigen Umsetzung wird noch 24 Stdn. weiter geschüttelt.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche wird die TDNa-Lösung vom überschüssigen Natrium dekantiert und unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in das Reaktionsgefäß übergeführt. Zur Gehaltsbestimmung werden 2 ccm der Lösung mit Wasser hydrolysiert und mit $n/_{10}$ HCl wie üblich titriert.

Zur Herstellung von festem, metallisch glänzendem TDNa wird die TDNa-Lösung auf dem Wasserbad im Stickstoffstrom vom Solvens befreit.

B. Umsetzung aromatischer Halogenverbindungen mit TDNa

1. Brombenzol und TDNa

a) in *Tetrahydrofuran*: α) Einer aus 3.32 g (0.01 Mol) TPÄ (in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran) und Natrium nach A. hergestellten TDNa-Lösung läßt man unter Stickstoff 3.14 g (0.02 Mol) *Brombenzol* in 20 ccm des gleichen Solvens unter Rühren langsam zutropfen, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt und blauschwarz färbt. Nach 3 Stdn. wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand erst mit Wasser digeriert, dann mit Äther ausgezogen. Der ätherunlösliche Anteil ergibt, aus Benzol/Methanol umkristallisiert, 2.7 g (81 % d. Th.) TPÄ. Aus dem braunen Rückstand der Ätherlösung lassen sich durch Vakuumdestillation 2.4 mg (0.15 % d. Th.) *Biphenyl* und 200 mg TPÄ isolieren. Der Destillationsrückstand besteht aus 300 mg einer spröden, braunen Masse.

β) Nach A. hergestelltes festes TDNa aus 9.96 g (0.03 Mol) TPÄ suspendiert man unter kräftigem Rühren in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran. Dazu läßt man langsam 9.42 g (0.06 Mol) *Brombenzol* in 5 ccm des gleichen Lösungsmittels tropfen; das Gemisch erwärmt sich und wird braunschwarz. Nach Zugabe des Brombenzols wird noch 3 Stdn. gerührt. Nunmehr wird das Flüssigkeitsgemisch abdestilliert. Der Rückstand ergibt nach Destillation bzw.

¹⁶⁾ F. MEYER und G. RONGE, *Angew. Chem.* **52**, 637 [1939].

Sublimation 8.8 g (88.4 % d. Th.) *TPÄ* und 20 mg (0.4 % d. Th.) *Biphenyl*. 1.3 g verbleiben als Harz. Das abdestillierte Gemisch selbst unterwirft man einer Feindestillation an einer Drehbandkolonne: Auf das Tetrahydrofuran vom Sdp.₇₄₉ 65.5–66° folgen 0.49 g farbl. Flüssigkeit (n_D^{20} 1.4992) vom Sdp.₇₄₃ 79.2–79.8°. Der im Kolben der Drehbandkolonne verbleibende Anteil wird wie üblich destilliert: 1.51 g farbl. Flüssigkeit (n_D^{20} 1.4990) vom Sdp.₇₄₃ 79–80°. Die Fraktionen vom Sdp. 79–80° wurden durch Überführen in *m*-Dinitrobenzol¹⁷⁾ als *Benzol* identifiziert. Gesamtausbeute an Benzol 2.00 g (42.7 % d. Th., bez. auf eingesetztes Brombenzol).

b) in *Pyridin*: Aus 6.64 g (0.02 Mol) *TPÄ* wird wie oben festes *TDNa* hergestellt, 3 Stdn. i. Hochvak. auf 140° erhitzt und nach dem Abkühlen unter Rühren und Kühlung mit 6.28 g (0.04 Mol) *Brombenzol* in 75 ccm absol. Pyridin versetzt. Das Gemisch färbt sich erst dunkelbraun, dann dunkelrot. Nach 3stdg. Stehenlassen gibt man 10 ccm Wasser hinzu, wobei unter Erwärmung erneute Braunfärbung eintritt. Vakuumdest. der Mischung liefert einen hellbraunen Rückstand, der wie unter 1. a α) behandelt wird. Der ätherunlösliche Anteil ergibt 5.5 g *TPÄ*, der ätherlösliche Anteil nach Vakuumdest. 200 mg Öl vom Sdp._{0,1} 155–170°, 100 mg *TPÄ* vom Subl.-P._{0,001} 220–225°, 300 mg Rückstand. Gesamtausb. an *TPÄ* 5.9 g (89 % d. Th.).

Das Öl vom Sdp._{0,1} 155–170° wird aus heißer äthanol. Lösung mit *Pikrinsäure* gefällt: gelbe Nadeln vom Schmp. 194–195°, die im Gemisch mit authent. γ -*Phenyl-pyridin-pikrat* keine Depression zeigen; Ausb. 4 mg.

c) in *Benzol*: Nach 1 b) behandeltes festes *TDNa*, hergestellt aus 6.64 g (0.02 Mol) *TPÄ*, wird nach dem Abkühlen in 80 ccm absol. Benzol suspendiert. Der Suspension läßt man 6.28 g (0.04 Mol) *Brombenzol*, in 20 ccm absol. Benzol gelöst, zutropfen. Das feste Reaktionsprodukt wird nach 3stdg. Rühren vom benzollöslichen Anteil abgetrennt, mit Wasser digeriert und aus Benzol/Methanol umkristallisiert (4.1 g *TPÄ*). Die dunkelbraune benzol. Lösung destilliert man nach Abziehen des Benzols wie unter 1 a α) i. Vak.: 180 mg (5.7 % d. Th.) *Biphenyl*, 1.66 g *TPÄ*, 800 mg Destillationsrückstand, schwarzbraune spröde Masse. Gesamtausb. an *TPÄ* 5.76 g (86 % d. Th. der eingesetzten Menge).

d) in *Äther*: Aus 9.96 g (0.03 Mol) *TPÄ*, 1.38 g (0.06 Mol) Natriumpulver und 100ccm absol. Äther wird durch 2tägiges Schütteln im Schlenk-Rohr *TDNa* hergestellt. Zu dieser Suspension gibt man tropfenweise 9.4 g (0.06 Mol) *Brombenzol* hinzu, das mit 10ccm absol. Äther verdünnt ist. Nach einer Inkubationszeit von ca. 5 Min. beginnt der Äther aufzusiedeln, wobei sich das Reaktionsgemisch blau färbt. Vom abgeschiedenen Bodenkörper wird abfiltriert und dieser mit Wasser digeriert. 7.8 g *TPÄ* werden isoliert.

Die bräunlich gefärbte äther. Lösung wird vom Lösungsmittel befreit (Badtemp. bis 100°) und der Rückstand (Beilstein-Probe positiv) i. Vak. destilliert. Bei 55–60°/14 Torr destilliert Brombenzol; Ausb. 2.88 g, entspr. 30 % des eingesetzten Brombenzols. Bei einer Badtemp. von 160–180° gehen Spuren *Biphenyl* (Misch-Schmp.) über. Der Destillationsrückstand wird bei 0.001 Torr sublimiert. Man erhält 1.3 g *TPÄ*. Der nicht sublimierbare Anteil ist ein dunkelbraunes Harz (1.1 g).

Das abdestillierte Lösungsmittel wird über eine Kolonne fraktioniert destilliert. Bei 80–81° gehen 1.5ccm einer Flüssigkeit (n_D^{20} 1.5001; *Benzol* n_D^{20} 1.5013) über, die mit rauchender Salpetersäure in *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 88–89°) übergeführt werden (Misch-Schmp.). Ausb. ca. 1.3 g, entspr. 28 % des eingesetzten Brombenzols.

17) F. BEILSTEIN und A. KURBATOW, Liebigs Ann. Chem. **176**, 43 [1875].

2. Fluorbenzol und TDNa

a) in *Tetrahydrofuran*: Eine TDNa-Lösung, hergestellt aus 6.64 g (0.02 Mol) TPÄ in Tetrahydrofuran, setzt man wie unter 1a α) mit 3.84 g (0.04 Mol) *Fluorbenzol* um. Nach 2 Tagen wird das dunkelblaue Gemisch, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 3 mg (0.3 % d. Th.) *Biphenyl* neben 5.5 g (83 % d. Th.) an einges. TPÄ. Dest.-Rückstand 0.8 g.

b) in *Tetrahydrofuran*|*Furan*: Zu festem TDNa, hergestellt aus 4.98 g (0.015 Mol) TPÄ, fügt man unter Rühren 2.88 g (0.03 Mol) *Fluorbenzol* in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran + 30 ccm absol. Furan und erhitzt 4 Stdn. zum Sieden. Anschließend rührt man noch 2 1/2 Tage weiter. Danach leitet man zur Zerstörung des nicht umgesetzten TDNa Sauerstoff ein, wobei die Farbe des Gemisches von Dunkelrot nach Gelb übergeht, und arbeitet nach 1a α) auf: Die durch Digerieren mit Wasser gewonnene wäbr.-alkalische Lösung dient zur Bestimmung der *Fluorionen* als CaF₂. Es werden 85 mg CaF₂ isoliert, entspr. 209 mg (7.2 % der eingesetzten Menge) *Fluorbenzol*.

Der ätherunlösliche Teil liefert 3.8 g TPÄ; die Ätherlösung wird bei diesem Versuch *fraktioniert* destilliert und ergibt 1.8 g (62 % der eingesetzten Menge) *Fluorbenzol* vom Sdp.₇₆₀ 80–82° (n_D^{20} 1.4669). Aus dem Destillationsrückstand erhält man durch Sublimation bei 100° eine Spur *Naphthalin*, das durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde. Als Rückstand bleiben 0.2 g TPÄ. Gesamtausb. an TPÄ: 4.0 g (80 % d. Th.).

c) *Umsetzung von TDNa mit 1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalin*⁶⁾: Der Lösung von 576 mg (0.004 Mol) 1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalin in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man eine TDNa-Lösung unter Stickstoff langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich unter Erwärmen von Hellgelb nach Dunkelbraun. Sobald die Farbe des überschüss. TDNa bestehen bleibt, wird dieses mit einigen Tropfen Äthanol zersetzt, wobei sich die Lösung nach Hellgelb aufhellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird wie unter 1a) verfahren. Dabei werden folgende Produkte isoliert: 1.05 g (79 % d. Th.) TPÄ vom Schmp. 223–224°, 310 mg (60.8 % d. Th.) *Naphthalin* vom Schmp. 79° und Sdp. 210–220°; der Misch-Schmp. mit authent. *Naphthalin* war ohne Depression.

3. *o*-Dichlorbenzol und TDNa

a) in *Tetrahydrofuran*: Einer TDNa-Lösung, hergestellt aus 6.64 g (0.02 Mol) TPÄ (in 180 ccm Tetrahydrofuran) läßt man 2.94 g (0.02 Mol) *o*-Dichlorbenzol, in 20 ccm des gleichen Solvens langsam zutropfen. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch unter Erwärmen schwarzviolett. Nach 1stdg. Stehenlassen wird das Lösungsmittel abdestilliert. Durch UV-Absorptionsmessung läßt sich im Destillat *Benzol* nachweisen. Der erhaltene Rückstand wird nach 1a) aufgearbeitet zu 5.1 g (77 % d. Th.) TPÄ und 8 mg *Biphenyl* (entspr. 0.5 % des eingesetzten *o*-Dichlorbenzols), sowie 1.8 g einer dunkelbraunen Masse.

b) in *Tetrahydrofuran*|*Furan*: Festes TDNa, hergestellt aus 6.64 g (0.02 Mol) TPÄ, suspendiert man in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran und 30 ccm absol. Furan. Dazu läßt man 2.92 g (0.02 Mol) *o*-Dichlorbenzol, in 10 ccm absol. Furan gelöst, fließen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich unter Aufsieden. Nach 2 Tagen wird die dunkelbraune Lösung wie unter 1a) aufgearbeitet.

Die zwischen 66 und 70°/14 Torr übergehende Fraktion von 1.56 g *o*-Dichlorbenzol + *Naphthalin* wird mit einer heißen Lösung von 1 g Pikrinsäure in 30 ccm Äthanol versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert gelbes *Naphthalin*-pikrat aus. Ausb. 550 mg, entspr. 200 mg *Naphthalin* (13.6 %, bez. auf *o*-Dichlorbenzol). Die Menge des zurückgewonnenen *o*-Dichlorbenzols beträgt 1.36 g (47 % der eingesetzten Verbindung). TPÄ erhält man 6.1 g (92 % der eingesetzten Menge). Dest.-Rückstand 0.98 g.

4. *o*-Dibrombenzol und TDNa

a) in Tetrahydrofuran/Furan (Mol.-Verhältnis TDNa:*o*-Dibrombenzol = 2:1): Die in 3 b) beschriebene TDNa-Suspension versetzt man unter Rühren mit 2.36 g (0.01 Mol) *o*-Dibrombenzol¹⁸⁾. Dabei siedet die Reaktionslösung auf und färbt sich blauviolett. Nach 3stdg. Rühren wird zur Zerstörung der überschüss. metallorganischen Verbindung Sauerstoff eingeleitet. Dabei färbt sich die Lösung hellbraun. Anschließend wird auf dem Wasserbad das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der Aufarbeitung 6.01 g TPÄ. Von der äther. Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und das dabei erhaltene rotbraune Öl destilliert. Bei 210–220° gehen 460 mg (36 % d. Th.) farbloses Naphthalin (Schmp. 79 bis 80°, mit authent. Naphthalin beim Misch-Schmp. keine Depression) über.

Den verbleibenden Anteil destilliert man i. Hochvak. und erhält 300 mg TPÄ vom Sdp._{0.001} 220–230°, sowie 0.7 g spröden Dest.-Rückstand. Gesamtausb. an TPÄ 6.3 g (95 % der eingesetzten Menge).

b) in Tetrahydrofuran/Furan (Mol.-Verhältnis TDNa:*o*-Dibrombenzol = 1:1): Die nach 3 b) hergestellte TDNa-Suspension wird auf –80° abgekühlt und mit der Lösung von 4.72 g (0.02 Mol) *o*-Dibrombenzol in 10 ccm absol. Furan versetzt. Darauf läßt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur kommen, wobei es sich dunkelbraun färbt. Bei der Aufarbeitung nach 3 b) werden isoliert: 240 mg (15.3 % d. Th., bez. auf *o*-Dibrombenzol) Naphthalin als Pikrat; 1.86 g (39 % der eingesetzten Menge) *o*-Dibrombenzol; 6.2 g (93 % der eingesetzten Menge) TPÄ, sowie 1.1 g brauner Dest.-Rückstand.

5. *o*-Fluor-brombenzol und TDNa

Eine TDNa-Lösung aus 3.32 g (0.01 Mol) TPÄ in 80 ccm Tetrahydrofuran wird auf –70° gekühlt. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren 1.76 g (0.01 Mol) *o*-Fluor-brombenzol¹⁹⁾, verdünnt mit 10 ccm absol. Tetrahydrofuran, im Verlaufe von 5 Min. so zutropfen, daß die Temperatur der Reaktionslösung nicht über –65° ansteigt. Um den Ablauf der Umsetzung unter Verbrauch der metallorganischen Verbindung verfolgen zu können, entnimmt man der Reaktionsmischung Proben, die mit festem Benzophenon versetzt werden (Bildung des intensiv blauen Benzophenon-mononatriums bei überschüss. TDNa).

Nach $\frac{1}{4}$ stdg. Rühren des Reaktionsgemisches zeigt eine solche Probe mit Benzophenon einen negativen Test. Darauf läßt man eine Lösung von 1.82 g (0.01 Mol) Benzophenon in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren hinzutropfen und das Gemisch auf Zimmertemperatur kommen, wobei es sich rotbraun färbt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und der Rückstand nach Digerieren mit verd. Salzsäure mit Äther extrahiert. Der ätherunlösliche Anteil liefert 2.8 g TPÄ. Die äther. Lösung wird vom Äther befreit und der ölige Rückstand i. Hochvak. destilliert: 1.85 g (65 % d. Th.) 2-Fluor-triphenylcarbinol, Sdp._{<0.001} 105–130°, Schmp. 116–117° (aus Petroläther) (Lit.¹³⁾: Schmp. 117–118°; der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe von 2-Fluor-triphenylcarbinol war ohne Depression; 100 mg TPÄ vom Subl.-P._{<0.001} 190–210°. Gesamtausb. an TPÄ: 2.9 g (87 % d. Th.).

18) M. A. F. HOLLEMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **25**, 191 [1906].

19) Darstellung in Anlehnung an eine Vorschrift zur Herstellung von *p*-Fluor-brombenzol: R. ADAMS, Org. Reactions Vol. V, New York 1949, S. 212; vgl. G. SCHIEMANN, Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 397 [1931].