

ROLF HUISGEN und LUDWIG ZIRNGIBL¹⁾Nucleophile aromatische Substitutionen, III²⁾**Weiteres zur Reaktion der Fluor-naphthaline mit
lithiumorganischen Verbindungen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. April 1958)

Eine verbesserte Analysenmethode gestattet es, die bei der Reaktion des 2-Fluor-naphthalins mit Phenyl-lithium und nachfolgender Carboxylierung entstehenden drei isomeren Phenyl-naphthoesäuren quantitativ zu erfassen; die Umsetzung wird über 1.2- und 2.3-Naphthin als Zwischenstufen formuliert. Der über 1.2-Naphthin reagierende Anteil liefert 2-Phenyl-1- und 1-Phenyl-2-naphthoesäure *im gleichen Verhältnis*, gleichgültig ob man von 1- oder 2-Fluor-naphthalin ausgeht. 1-Fluor-naphthalin gibt mit überschüssigem n-Butyl-lithium nach Carboxylierung die beiden 1.2-isomeren n-Butyl-naphthoesäuren sowie mit tert. Butyl-lithium nach Hydrolyse 1- und 2-tert. Butyl-naphthalin. Das intermediäre 1.2-Naphthin addiert dabei die lithiumorganischen Verbindungen *unabhängig von deren Raumbedarf* im konstanten Verhältnis 66:34 in den Positionen 2 und 1. Für den Vorzug der Anlagerung in 2 werden *elektronische Faktoren* verantwortlich gemacht.

A. EINLEITUNG ZU DEN MITTEILL. III—XII

In den Jahren 1953/54 wurde der klassische *additive* Chemismus der nucleophilen aromatischen Substitution³⁾ — die Einlagerung des neuen Substituenten geht der Ablösung des alten zeitlich voraus — seiner Monopolstellung beraubt. Die Beschäftigung mit zwei ganz verschiedenen Reaktionen führte zwei Arbeitskreise unabhängig voneinander dazu, einen *Eliminierungsmechanismus* der nucleophilen aromatischen Substitution vorzuschlagen. J. D. ROBERTS und Mitarbb.⁴⁾ fanden, daß sich die Substitution des Chlorbenzols-[1-¹⁴C] mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak etwa hälftig ohne und mit Umlagerung in die *o*-Stellung vollzog, und erschlossen daraus die bindungssymmetrische Zwischenstufe des „benzyne“ (I). Nach R. HUISGEN und H. RIST⁵⁾ lieferten *o*- und *m*-Fluor-anisol bei der Reaktion mit überschüssigem Phenyl-lithium und anschließender Carboxylierung *ein und dasselbe Gemisch* von 3-Methoxybiphenyl-carbonsäure-(2) und 2-Methoxy-biphenyl-carbonsäure-(6) im Verhältnis

¹⁾ Diplomarb. L. ZIRNGIBL, Univ. München 1956; Dissertat. Univ. München 1957.

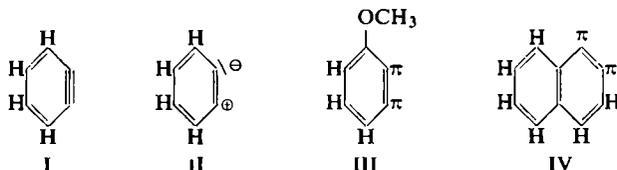
²⁾ a) I. Mitteil.: R. HUISGEN und H. RIST, Liebigs Ann. Chem. **594**, 137 [1955]; b) II. Mitteil.: R. HUISGEN und H. RIST, ebenda **594**, 159 [1955].

³⁾ Siehe die treffliche Übersicht von J. F. BUNNETT und R. E. ZAHLER, Chem. Reviews **49**, 273 [1951].

⁴⁾ a) J. D. ROBERTS, H. E. SIMMONS, L. A. CARLSMITH und C. W. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3290 [1953]; b) J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOW, H. E. SIMMONS und L. A. CARLSMITH, ebenda **78**, 601 [1956].

⁵⁾ R. HUISGEN und H. RIST, Naturwissenschaften **41**, 358 [1954]; vgl. I. c.^{2a)}.

25 : 1 ; für diese und entsprechende Umlagerungen in der Reihe der Fluor-naphthaline boten die „Ar-ine“ III und IV eine vernünftige Interpretation.



Schon früher wurden solche Zwischenstufen, aus Halogenaromaten durch Halogenwasserstoff-Abspaltung hervorgehend, formuliert, wengleich es überzeugender experimenteller Beweise ermangelte. R. STOERMER und B. KAHLERT⁶⁾ erhielten aus 2-Brom-cumaron mit alkohol. Kali bei 200° u. a. 2- und 3-Äthoxy-cumaron und deuteten den Reaktionsablauf mit einer primären HEr-Abspaltung. Die Triphenylen-Bildung bei der Umsetzung des Chlorbenzols mit Natrium deuteten W. E. BACHMANN und H. T. CLARKE⁷⁾ über „Phenylen-Radikale“. Bei der Reaktion des Fluorbenzols mit Phenyl-lithium unter Bildung von Biphenyl⁸⁾, dem Prototyp der oben erwähnten Umsetzungen, vermutete schon G. WITTIG⁹⁾ das dipolare Phenylen II, einmal auch als „Dehydrobenzol“ (I) formuliert, als Zwischenstufe; das angebliche Fehlen von Umlagerungen bei der Umsetzung der 12 Halogen-anisole mit Phenyl-lithium¹⁰⁾ war allerdings mit dieser Annahme nicht vereinbar (vgl. l. c.^{2a)}).

In einer stürmischen Entwicklung hat sich in den letzten Jahren unsere Kenntnis vom Eliminierungs-Additions-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution erweitert. Isotopenmarkierungsversuche, im Arbeitskreis von J. D. ROBERTS ausgeführt, wiesen auf zwei Mechanismen der Benz-in-Bildung aus Halogenbenzolen^{4b,11)}. G. WITTIG und Mitarbb.¹²⁾ beschrieben neue Wege zum Benz-in und studierten in schönen Arbeiten dessen philodiene Fähigkeiten. A. LÜTTRINGHAUS und D. AMBROS¹³⁾ klärten die Nebenprodukte der alkal. Chlorbenzol-Hydrolyse und postulierten das Benz-in als Zwischenstufe des technischen „Druck-Phenolprozesses“; A. T. BOTTINI und J. D. ROBERTS¹⁴⁾ vermochten die Eliminierungs- und Additionsmechanismen bei dieser Reaktion gegeneinander abzugrenzen.

In dieser und einer Reihe folgender Mitteil. dürfen wir über die seit 1955 in unserem Laboratorium erzielten Fortschritte der Arin-Chemie berichten. Wir bevorzugen eine Formulierung der labilen Zwischenstufen gemäß III, da sie uns weniger leicht zu

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1633 [1902].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 49, 2089 [1927]; A. A. MORTON, J. B. DAVIDSON und B. L. HAKAN, ebenda 64, 2242 [1942].

⁸⁾ G. WITTIG, G. PIEPER und G. FUHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1193 [1940].

⁹⁾ Naturwissenschaften 30, 696 [1942]; Angew. Chem. 66, 10 [1954].

¹⁰⁾ G. WITTIG und G. FUHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1197 [1940].

¹¹⁾ G. E. HALL, R. PICCOLINI und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 77, 4540 [1955].

¹²⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Angew. Chem. 67, 348 [1955]; Chem. Ber. 89, 1334 [1956]; G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. 68, 40 [1956]; E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, Chemiker-Ztg. 80, 101 [1956]; H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. 79, 2625 [1957].

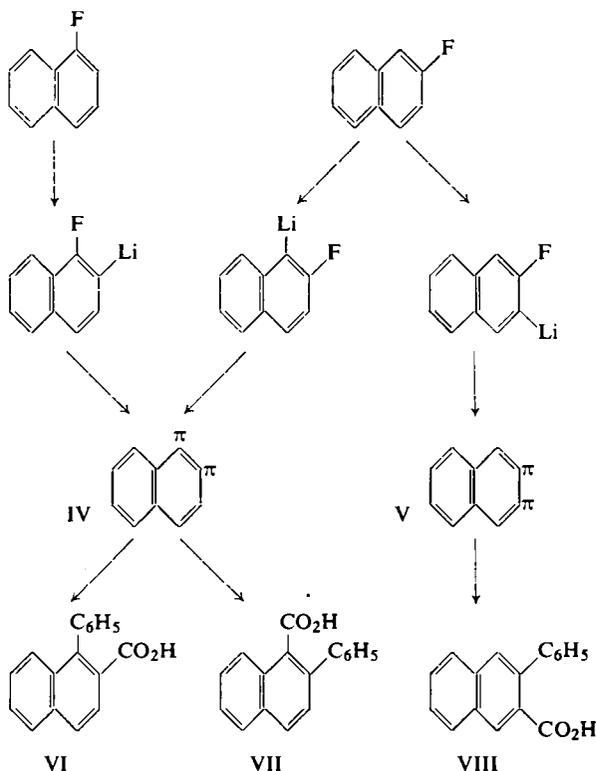
¹³⁾ Chem. Ber. 89, 463 [1956]; s. a. A. LÜTTRINGHAUS und K. SCHUBERT, Naturwissenschaften 42, 17 [1955].

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 1458 [1957].

Mißverständnissen Veranlassung zu bieten scheint als I; die beiden in der Kernebene befindlichen π -Elektronen, deren Eigenfunktionen einen Winkel von 60° einschließen, vermögen nur in *sehr schwache* bindende Wechselwirkung zu treten.

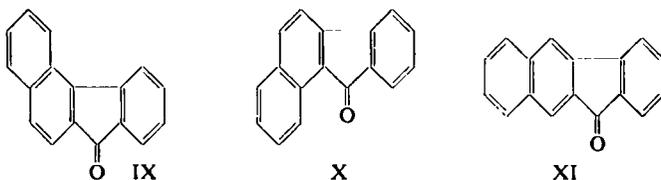
B. 2-FLUOR-NAPHTHALIN UND PHENYL-LITHIUM

Die im Sinne des nachstehenden Schemas vollständig über 1.2-Naphthin ablaufende Reaktion des 1-Fluor-naphthalins mit 4 Äquivv. Phenyl-lithium und nachfolgender Carboxylierung ergab 26 bzw. 45% d. Th. an 1-Phenyl-naphthoesäure-(2) (VI) und 2-Phenyl-naphthoesäure-(1) (VII)^{2a}; die sterisch gehinderte Carbonsäure VII widerstand der Veresterung und war so leicht abzutrennen. Bei der analogen Umsetzung des 2-Fluor-naphthalins trat daneben noch die 2-Phenyl-naphthoesäure-(3) (VIII) auf; die seinerzeit durch fraktionierte Kristallisation erzielte Scheidung von VI und VIII^{2a} vermochte uns nicht zu befriedigen.



Angesichts der theoretischen Bedeutung des Problems erschien uns eine bessere Analysenmethode sowie eine Erhöhung der Gesamtausbeute am Isomerenmisch vonnöten. Eine verbesserte Carboxylierungstechnik lieferte aus Phenyl-lithium 85% d. Th. Benzoesäure und steigerte beim Reaktionsprodukt aus 2-Fluor-naphthalin und Phenyl-lithium die Ausbeute an den isomeren Phenyl-naphthoesäuren gar um 25% gegenüber den früheren Versuchen.

Die vollständige Trennung von VI, VII und VIII gelang durch Kombination der partiellen Veresterung mit einer Chromatographie der isomeren Benzo-fluorenone IX–XI. Die Behandlung des Isomerengemisches mit Methanol und Schwefelsäure führte zu einer Esterfraktion, die nach Abtrennung des Methylbenzoats die Methyl-ester von VI und VIII enthielt. Neben der gesamten Carbonsäure VII, deren Hauptmenge rein aus Ligroin kristallisierte, hatten sich bescheidene Anteile von VI und



VIII der Veresterung entzogen. Das Säure- und das Estergemisch wurden getrennt in die Benzo-fluorenone übergeführt; in Vorversuchen vollzog sich die Cyclisierung der drei isomeren Säuren und ihrer Ester in eiskalter Schwefelsäure zu 90–95% d. Th. Aufziehen der Benzo-fluorenone an Aluminiumoxyd und Entwickeln mit Benzol erlaubte eine vollständige Trennung.

Tab. 1. Produkte der Reaktion von 50 mMol 2-Fluor-naphthalin und 222 mMol Phenyl-lithium in siedendem Äther

	1-Phenyl-naphthoesäure-(2)	2-Phenyl-naphthoesäure-(1)	2-Phenyl-naphthoesäure-(3)
Esteranteil	9.76 mMol	—	6.74 mMol
Nicht veresterter Anteil	0.75 mMol	17.41 mMol	0.86 mMol
Gesamt	10.51 mMol	17.41 mMol	7.60 mMol
Ausbeute in % d. Th.	21	35	15

Tab. 1 zeigt die Versuchsbilanz mit 71% d. Th. an reinen Phenyl-naphthoesäuren. Unter Zugrundelegung des Formelschemas von S. 1440 ergibt sich, daß vom 2-Fluor-naphthalin aus die Reaktionswege über 1.2-Naphthin (IV) und das 2.3-Isomere (V) im Verhältnis 3.7:1 beschritten werden. Wenn man den Weg über 1.2-Naphthin mit 100% gleichsetzt, resultieren die Daten der Tab. 2 in glänzender Übereinstimmung mit dem

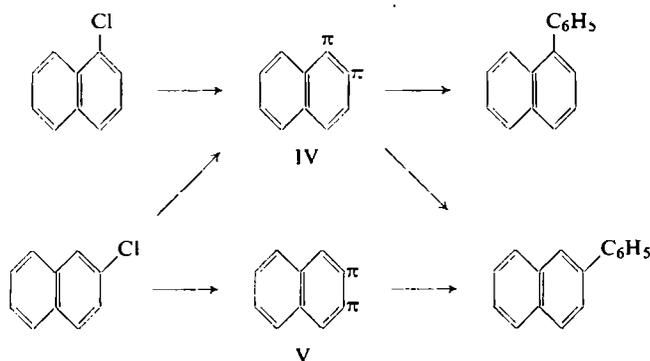
Tab. 2. Prozentuales Verhältnis von 1-Phenyl-naphthoesäure-(2) und 2-Phenyl-naphthoesäure-(1), bezogen auf die Summe der beiden Isomeren

Reaktion des Phenyl-lithiums mit	1-Phenyl-naphthoesäure-(2) in %	2-Phenyl-naphthoesäure-(1) in %
2-Fluor-naphthalin	37.6	62.4
1-Fluor-naphthalin ^{2a)}	36.8	63.2

Formelschema. 1-Lithium-2-fluor- und 2-Lithium-1-fluor-naphthalin liefern die beiden Phenyl-naphthoesäuren VI und VII in gleichem Verhältnis. *Hier liegt ein überzeugender Beweis für die gemeinsame Zwischenstufe, die in IV ihre einfachste Formulierung findet.*

C. CHLOR-NAPHTHALINE UND PHENYL-LITHIUM

Welche dirigierenden Effekte sind für das Verhältnis der Metallierung des 2-Fluor-naphthalins in den Positionen 1 und 3 verantwortlich? Um über mehr Vergleichsdaten zu verfügen, wurden auch 1- und 2-Chlor-naphthalin der hier wesentlich langsameren Reaktion mit überschüssigem Phenyl-lithium unterworfen¹⁵⁾ und anschließend hydrolysiert. Das aus 1-Chlor-naphthalin erhaltene Isomerenmisch bestand laut Infrarotanalyse aus 35.2% 1-Phenyl- und 64.8% 2-Phenyl-naphthalin. Die Übereinstimmung mit den Werten der Tab. 2 legt auch hier einen vollständigen Ablauf über 1.2-Naphthin (IV) nahe. Die Abweichung des Kohlenwasserstoffgemisches aus 2-Chlor-naphthalin, das 27.9% 1-Phenyl- und 72.1% 2-Phenyl-naphthalin enthielt, muß auf die Beteiligung des Weges über 2.3-Naphthin (V) zurückgehen. Ein Verhältnis der 1.2- zur 2.3-Eliminierung von 3.8 : 1 trägt den gefundenen Zahlen Rechnung.



Tab. 3. Metallierung von Naphthalin-(2)-Abkömmlingen mit Organolithiumverbindungen in Äther (die Prozentangaben wurden auf isoliertes Reaktionsprodukt = 100 bezogen)

System	% Metallierung in 1	in 3
C ₁₀ H ₇ -Cl + C ₆ H ₅ -Li	79.5	20.5
C ₁₀ H ₇ -F + C ₆ H ₅ -Li	79	21
C ₁₀ H ₇ -OCH ₃ + n-C ₄ H ₉ -Li ^{16, 2a)}	0	100
C ₁₀ H ₇ -OLi + n-C ₄ H ₉ -Li ¹⁶⁾	0	100

Zur Deutung des *Verhältnisses der 1- und 3-Metallierung* sei folgendes angeführt. Im unsubstituierten Naphthalin ist die Acidität am α -CH größer als in der β -Stellung¹⁷⁾ (vgl. S. 1447). Der induktive Effekt eines elektronenanziehenden Substituenten in der Naphthalin-2-Stellung erhöht die Metallierungsgeschwindigkeit in 1- und in 3-Stellung gleichermaßen. Kommt dem 2-Substituenten zusätzlich noch *ein elektronenliefernder mesomerer Effekt* zu, dann beschränkt sich dessen Wirkung aus bekannten Gründen

¹⁵⁾ Diese Versuche wurden von Herrn ALFRED HAUSER, Diplomarb. Univ. München 1957, ausgeführt.

¹⁶⁾ S. V. SUNTHANKAR und H. GILMAN, J. org. Chemistry **16**, 8 [1951].

¹⁷⁾ H. GILMAN und R. L. BEBB, J. Amer. chem. Soc. **61**, 109 [1939].

vornehmlich auf die Position 1, und zwar hier im Sinne einer Aciditätsverminderung. Solange der induktive Effekt dominiert, überwiegt die Metallierung in 1; erst mit Methoxylgruppe oder anionischem Sauerstoff¹⁶⁾ als 2-Substituenten kommt die Acidität in 1 zugunsten derjenigen in 3 zum Erlöschen (Tab. 3).

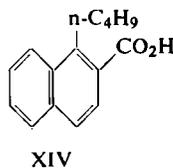
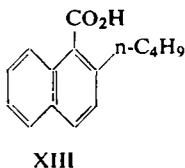
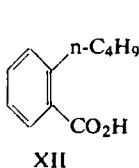
Innerhalb der Halogenreihe entfaltet das an ein sp^2 -Zentrum gebundene Fluor den stärksten mesomeren Effekt. Man wundert sich sogar, daß die Unterschiede zwischen 2-Chlor- und 2-Fluor-naphthalin im Metallierungsverhalten nicht größer sind. Möglicherweise muß man mit einer Dämpfung des mesomeren Effekts durch eine *Koordination* der metallorganischen Verbindung mit einem freien Elektronenpaar des 2-Substituenten rechnen, welche der Metallierung vorausgeht.

Wie oben gezeigt, nimmt das 1.2-Naphthin bei der Weiterreaktion mit Phenyllithium das anionische Phenyl zu rund 36% in der Position 1 und 64% in 2 auf. Uns interessierte die Frage, wie weit sterische und elektronische Faktoren *den Richtungssinn bei der Addition der Organolithiumverbindung* diktieren. Für die Variation des RLi bot sich das 1-Fluor-naphthalin als Ausgangsmaterial an, da diesem nur die gewünschte 1.2-Eliminierung offensteht.

D. 1-FLUOR-NAPHTHALIN UND *n*-BUTYL-LITHIUM

Als erste Abwandlung wählten wir *n*-Butyl-lithium, welches bei vergleichbarer Raumbeanspruchung wesentlich ausgeprägtere Metallierungseigenschaften aufweist¹⁸⁾.

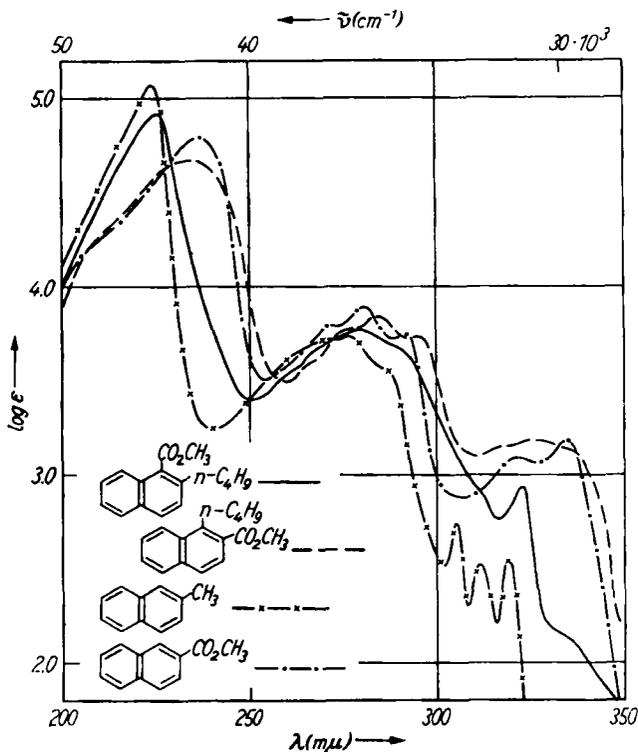
Die Ausarbeitung optimaler Reaktionsbedingungen am Fluorbenzol zeigte, daß mit einem 3.5fachen molaren Überschuß an *n*-Butyl-lithium die Reaktion im wesentlichen nach 17 bis 20 Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen war. Weder durch Verlängerung der Reaktionszeit noch durch höhere Temperatur ließ sich die Ausbeute an der nach Carboxylierung erhältlichen *o*-*n*-Butyl-benzoesäure (XII) über 44% d. Th. steigern, obwohl beachtliche Quantitäten Valeriansäure den noch vorhandenen Überschuß *n*-Butyl-lithium anzeigen. Ob sich das intermediäre *o*-Lithium-*n*-butylbenzol leicht an das Benz-in weiteraddiert¹²⁾ oder ob andere Nebenreaktionen zum Zug kommen, vermögen wir nicht zu entscheiden.



Bei der Zerlegung des auf gleiche Weise aus 1-Fluor-naphthalin erhaltenen Isomergemisches XIII + XIV erwies sich wieder der unterschiedliche Orthoeffekt der beiden Carbonsäuren als wertvoll. Die 2-*n*-Butyl-naphthoesäure-(1) (XIII) ließ sich aus dem nichtveresterbaren Anteil kristallisieren. Dagegen bereitete die Reinigung der 1-*n*-Butyl-naphthoesäure-(2) (XIV) Schwierigkeiten, die eine quantitative Erfassung dieser Säure nicht gestatteten. Für die konstitutionelle Zuordnung sprechen neben dem charakteristischen Unterschied im Verhalten gegenüber Methanol/

¹⁸⁾ H. GILMAN und J. W. MORTON, *Org. Reactions* VIII, 258 [1954].

Schwefelsäure auch die UV-Spektren (Abbild. 1). Die Lichtabsorption der bezüglich des Carboxyls sterisch mesomeriegehinderten Säure XIII bzw. ihres Esters entspricht mehr der des 2-Alkyl-naphthalins (2-Methyl- in Abbild. 1) als der der Naphthoesäure-(1)^{2a}). Andererseits ist die enge spektrale Beziehung des Esters von XIV mit dem zugrunde liegenden Naphthoesäure-(2)-methylester unverkennbar.

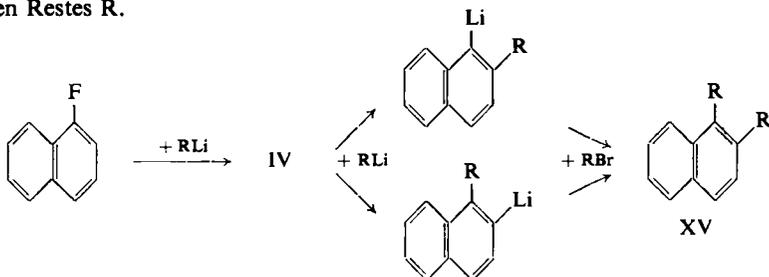


Abbild. 1. UV-Spektren der Methylester von XIII und XIV sowie einiger Vergleichspräparate in Äthanol

Der quantitativen Analyse des Isomerenverhältnisses diente die uns inzwischen zugängliche Infrarotanalyse. Dazu wurden die Rohsäuren mit Diazomethan verestert und durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Der Vergleich des Infrarotspektrums mit Testspektren und Eichkurven der reinen Methylester von XIII und XIV ermöglichte deren Absolutbestimmung. Danach ergab die Umsetzung des 2-Fluor-naphthalins mit 5 Äquiv. *n*-Butyl-lithium und Carboxylierung nach 21 Std. 48% d. Th. an den isomeren *n*-Butyl-naphthoesäuren. Das Verhältnis $67:33 \pm 2\%$ der beiden Säuren XIII und XIV zeigt, daß bei der Addition des *n*-Butyl-lithiums an 1,2-Naphthin die gleichen Orientierungsregeln befolgt werden wie bei der des *Phenyl-lithiums*.

Es eröffnet sich hier ein bequemer präparativer Weg zu den bislang schwer zugänglichen 1,2-Dialkyl-naphthalinen. Zwar liefert die Reaktion des 1-Fluor-naphthalins mit Alkyl-lithium über das 1,2-Naphthin ein Gemisch von 1-Alkyl-2-lithium-

und 2-Alkyl-1-lithium-naphthalin. Beide Zwischenstufen ergeben aber das gleiche Produkt bei der anschließenden WURTZ-FITTIG-Reaktion mit dem Alkylbromid des gleichen Restes R.



Unter Verwendung des *n*-Butyl-lithiums und *n*-Butylbromids gelangten wir in 64-proz. Ausb. zum noch nicht beschriebenen 1,2-Di-*n*-butyl-naphthalin (XV, R = *n*-C₄H₉). Die UV-Absorption stimmt gut mit der des 1,2-Dimethyl-naphthalins¹⁹⁾ überein und zeigt, wie zu erwarten, einen noch weitergehenden Verlust der Feinstruktur des Naphthalins.

E. 1-FLUOR-NAPHTHALIN UND TERT. BUTYL-LITHIUM

Beim tert. Butyl-lithium erfahren sowohl die *nucleophile Aktivität* wie auch der *Raumanspruch* des metallorganischen Agens eine weitergehende Steigerung. Nach P. D. BARTLETT²⁰⁾ läßt sich diese lithiumorganische Verbindung in befriedigenden Ausbeuten aus Lithiumpulver und tert. Butylchlorid in Äther bei -30 bis -40° bereiten. Die hohe Geschwindigkeit der Ätherspaltung macht auch für die Umsetzungen des tert. Butyl-lithiums den erwähnten Temperaturbereich erforderlich.

Orientierende Versuche am Fluorbenzol zeigten, daß schon nach etwa 25 Min. bei -30 bis -40° die Reaktion mit überschüssigem metallorganischem Reagenz beendet war; die Hydrolyse gab 62% d. Th. an tert. Butylbenzol. Weder längere Reaktionszeiten noch höhere Temperatur vermochten die Ausbeute zu steigern. Erstaunlicherweise enthielt das Reaktionsprodukt bescheidene Mengen Biphenyl. Dessen Bildung kann nur auf einen Halogen-Metall-Austausch gemäß



mit anschließender Addition des Phenyl-lithiums an Benz-in zurückgehen. Zwar ist ein solcher Austausch von aromatischem Fluor gegen Lithium bisher nicht bekannt²¹⁾; seine Postulierung erscheint aber angesichts der extremen Reaktionsfreudigkeit des tert. Alkyl-lithiums²²⁾ nicht abwegig.

Aus 1-Fluor-naphthalin erhielten wir mit tert. Butyl-lithium nach Aufarbeitung durch Hydrolyse 45% des Gemisches der isomeren tert. Butyl-naphthaline. Mit einer

¹⁹⁾ R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, J. Wiley & Sons Inc., New York 1951, Nr. 199.

²⁰⁾ P. D. BARTLETT und E. B. LEFFERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2840 [1955].

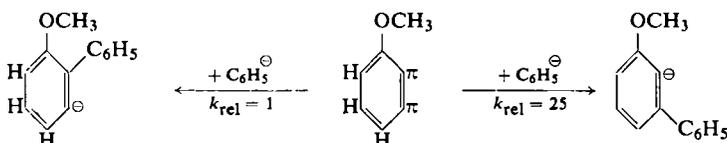
²¹⁾ Übersicht über Halogen-Metall-Austausch bei Organolithiumverbindungen: R. G. JONES und H. GILMAN, *Org. Reactions* VI, 339 [1951].

²²⁾ P. D. BARTLETT, S. FRIEDMAN und M. STILES, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1771 [1953].

Zusammensetzung von 66% 2- und 34% 1-tert. Butyl-naphthalin lieferte die Infrarot-analyse überraschenderweise auch hier ein gleichartiges Bild der Isomerenverteilung. Von den zum Vergleich benötigten reinen Isomeren wurde die 2-tert. Butyl-Verbindung durch FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung des Naphthalins²³⁾ erhalten; der sperrige Bau des tert. Butylrestes begünstigt dabei die ausschließliche 2-Alkylierung des Naphthalinkerns. Die Umsetzung des α -Tetralons mit tert. Butyl-lithium, Wasser-bspaltung und nachfolgende Dehydrierung mit Chloranil bot einen ergiebigen Weg zum 1-tert. Butyl-naphthalin.

F. DISKUSSION

Welchen Orientierungsregeln unterliegt die Addition nucleophiler Agenzien an Arine? Wie früher festgestellt, weicht die Orientierung bei der Anlagerung des Phenyl-lithiums an Anisin-(2.3) besonders stark von der statistischen ab. Die beiden Addukte wurden im Verhältnis 25:1 gebildet, wie die nachfolgende Carboxylierung zeigte^{2a)}. Wenn man das Phenyl-lithium vereinfachend als Phenyl-Anion symbolisiert, dann läßt der *induktive elektronenziehende Effekt* der Methoxygruppe das bevorzugte Auftreten der negativen Ladung in der *o*-Position verständlich erscheinen:



Weiteres Material liefern die Amid-Austauschreaktionen bei entsprechender Interpretation über die Arin-Stufe. *o*-Brom- oder *o*-Jod-anisol ergaben mit NaNH_2 in flüss. Ammoniak bzw. mit Lithiumdiäthylamid in Äther nur die *m*-Isomeren²⁴⁾; auch hier tritt also das Amid-Anion an die Position 3 des Anisins-(2.3). Die Amid-Reaktionen des *o*-Halogen-thioanisols, -phenyl-methyl-sulfons²⁵⁾, -dimethylanilins²⁶⁾ und des -benzotrifluorids²⁷⁾ befolgen die gleiche Orientierung. Dagegen übt die Methylgruppe im Tolu-in-(2.3) praktisch keine dirigierende Wirkung aus²⁷⁾.

Tab. 4. Anlagerung von RLi an 1.2-Naphthin

R-	% Addition des R in 2- und in 1-Stellung		
C_6H_5 -	64	:	36 \pm 2
n-Butyl-	67	:	33 \pm 2
tert. Butyl-	66	:	34 \pm 2

Das 1.2-Naphthin erscheint als Modell für das Studium eines eventuellen *sterischen* Einflusses auf die Orientierung besonders geeignet. Ein sehr großes experimentelles Material überzeugt von dem ausgeprägten Orthoeffekt des *peri*-Wasserstoffs, unter

²³⁾ L. F. FIESER und C. C. PRICE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1838 [1936]; N. P. BUU-HOI und P. CAGNIANT, Rev. sci. **80**, 271 [1942].

²⁴⁾ H. GILMAN und S. AVAKIAN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 349 [1945]; H. GILMAN, N. N. CROUNSE, S. P. MASSIE, R. A. BENKESER und S. M. SPATZ, ebenda **67**, 2106 [1945].

²⁵⁾ A. MARTIN, Iowa State Coll. J. Sci. **21**, 38 [1946]; zit. nach C. A. **41**, 952 [1947].

²⁶⁾ H. GILMAN, R. H. KYLE und R. A. BENKESER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 143 [1946].

²⁷⁾ J. D. ROBERTS, C. W. VAUGHAN, L. A. CARLSMITH und D. A. SEMENOW, J. Amer. chem. Soc. **78**, 611 [1956].

dem die 1-Stellung des Naphthalins und seiner Abkömmlinge leidet. Auch im 1.2-Naphthin (IV) sollte man eine sterische Behinderung der Addition in Position 1 mit zunehmendem Raumanpruch des nucleophilen Agens erwarten. Erstaunlicherweise ist das Verhältnis der Addition lithiumorganischer Verbindungen an die Stellungen 1 und 2 des Naphthins IV *völlig unabhängig vom Raumbedarf des Carbanions* (Tab. 4).

Aus der Konstanz des Verhältnisses der Additionen an Naphthin darf man schließen, daß nicht sterische, sondern nur elektronische Faktoren die Orientierung bestimmen. Wir haben zwar keine sicheren Vorstellungen vom Übergangszustand der RLi-Addition an Arine, jedoch erscheint ein Bild gemäß XVI und XVII mit R und Li in der Ebene des Naphthin-Systems plausibel. Da die Anlagerung der lithiumorganischen



Verbindung zweifellos exergonisch abläuft, ist wohl die Annahme berechtigt, daß der Übergangszustand strukturell dem Arin noch nahesteht²⁸⁾. In der Reaktionskoordinaten-Betrachtung bedeutet das aber *schwache Bindung* zwischen R und dem Arin-Kohlenstoff und damit *große Bindungslänge*. Offensichtlich nähert sich das Carbanion der metallorganischen Verbindung dem Naphthin auf dem Wege bis zum Übergangszustand XVII noch nicht so weit, daß es bereits zur Kollision mit dem *peri*-Wasserstoff käme.

Die um den konstanten Faktor 2 bevorzugte Anheftung des metallorganischen Restes in der Position 2 des Naphthins bringt die negative Ladung in die Stellung 1 (XVI). Daß hier der benachbarte Benzolkern mit seinem elektronenanziehenden induktiven Effekt einen Teil der Ladung zu übernehmen vermag, kann einen kleinen Energieunterschied der Übergangszustände zugunsten von XVI bedingen. Im Einklang mit dieser Überlegung erweist sich die Acidität der 1-Position des Naphthalins größer als die in 2. H. GILMAN und R. L. BEBB¹⁷⁾ metallierten nämlich Naphthalin mit *n*-Butyl-lithium oder -natrium und carboxylierten anschließend. Der um den Faktor 2.5 bevorzugte Protonenentzug aus der Stellung 1 vor der in 2 gibt sich als Folge des niedrigen Energieniveaus des Naphthyl-(1)-Anions zu erkennen.

Die im Zusammenhang mit der Reaktivität der Arine auftretenden Phänomene fordern eine experimentelle Erweiterung. Angesichts eines schon reichhaltigen Materials über Umlagerungen bei Amid-Austauschreaktionen haben wir die Umsetzungen der ätherlöslichen Lithium-dialkylamide mit Arylhalogeniden kinetisch und präparativ untersucht. Über die Addition von Amiden an 1.2-Naphthin wird später berichtet.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sagen wir für Sachbeihilfen aufrichtigen Dank. Herrn Dr. J. SAUER sei für freundliche Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts gedankt.

²⁸⁾ Vgl. G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktion des 2-Fluor-naphthalins mit Phenyl-lithium

In einem 1-/Dreihalskolben mit Quecksilberrührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurden unter nachgereinigtem Lampenstickstoff²⁹⁾ 317 cc äther. Phenyl-lithium-Lösung (222 mMol) innerhalb 1 Stde. bei Siedehitze durch Zutropfenlassen von 7.30 g 2-Fluor-naphthalin (50 mMol) unter striktem Feuchtigkeitsausschluß zur Reaktion gebracht. Die schokoladenbraune Reaktionsmischung wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann auf -30° gekühlt und mit Stickstoff langsam in einen zweiten Dreihalskolben gedrückt, in welchem eine Suspension von 150 g rasch gepulvertem Trockeneis in 200 ccm absol. Petroläther bei -70° unter Reinstickstoff gerührt wurde. Nach Auftauen und Stehenlassen über Nacht wurde mit verd. Salzsäure behandelt und wie bei früheren Versuchen^{2a)} in Neutral- und Säureanteil getrennt. Der Neutralanteil von 2.63 g, ein gelbrotes Öl, wurde nicht weiter untersucht.

Die im Exsikkator über H_2SO_4 getrockneten, leicht bräunlichen Krusten des rohen Säuregemisches wogen 22.91 g. Die Veresterung mit 430 ccm absol. Methanol und 4 ccm konz. Schwefelsäure ergab nach 15stdg. Sieden und 24stdg. Halten bei 20° neben unveresteter Säure 20 g flüssiges Estergemisch, das im Schmitt-Coutelle-Kolben³⁰⁾ fraktioniert wurde. Bei einer Badtemperatur bis $130^{\circ}/10$ Torr gingen 12.3 g Benzoessäure-methylester (90 mMol) mit n_D^{20} 1.5149 über, auf die Carboxylierung des überschüssigen Phenyl-lithiums zurückgehend. Bis zur Badtemperatur $160^{\circ}/0.01$ Torr folgten 5.20 g der Phenyl-naphthoesäure-methylester als blaßgelbes, zähes Öl (Rohausb. 19.8 mMol).

Die schon früher beschriebene *Cyclisierung der Phenyl-naphthoesäuren* und ihrer Ester mit konz. Schwefelsäure^{2a)} wurde in Vorversuchen auf optimale Bedingungen und Ausbeuten geprüft. Während die Säuren VI und VIII beim Schütteln mit Schwefelsäure bei Raumtemp. die Benzo-fluorenone IX und XI in Ausbeuten von 95 bzw. 94 % ergaben, traten bei der 2-Phenyl-naphthoesäure-(1) (VII) Verluste, vermutlich durch Sulfonierung, auf. Bei 0° löste sich die Carbonsäure unter ständigem Schütteln in konz. Schwefelsäure auf und lieferte 97 % 1.2-Benzo-fluorenol (X).

761.8 mg der Esterfraktion wurden in einer eisgekühlten Reibschale portionsweise mit 10 ccm kalter konz. Schwefelsäure verrieben. Die Mischung war, durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat begünstigt, nach 15 Min. homogen. Eingießen in Eiswasser lieferte einen gelbroten Niederschlag, der reichlich mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet wurde: 610.5 mg eines lockeren Pulvers entsprachen 91 % an Benzo-fluorenolen. Von diesem Gemisch wurden 158.7 mg in Benzol gelöst und an einer Säule 2.2×105 cm an Aluminiumoxyd (standard. nach BROCKMANN) aufgezogen. Die Entwicklung mit dem gleichen Solvens führte zur Separierung in 3 Zonen, die im Durchlauf getrennt aufgefangen wurden:

1. Fraktion: 11.5 mg (7.2 % des Einsatzes) gelbe, schmierige Substanz, die nicht kristallin erhalten werden konnte.

2. Fraktion: 85.6 mg (54 % des Einsatzes) eines orangeroten Pulvers vom Schmp. 155.5 bis 156° ; es handelt sich um 3.4-Benzo-fluorenol (IX), entsprechend 9.76 mMol 1-Phenyl-naphthoesäure-(2) (VI) im Esteranteil.

3. Fraktion: 59.1 mg (37.3 % des Einsatzes) hellgelbe Kristalle vom Schmp. $146 - 148^{\circ} =$ 2.3-Benzo-fluorenol (XI), äquivalent 6.74 mMol 2-Phenyl-naphthoesäure-(3) (VIII) im Esteranteil.

²⁹⁾ H. LUX, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, Verlag J.A. Barth, Leipzig 1954, S. 61.

³⁰⁾ W. SCHMITT und G. COUTELLE, Chem. Fabrik 14, 200 [1941].

Die unveresterte Säure, 5.60 g halb feste, rötliche Krusten, kristallisierte nach 2 Wochen völlig durch. Aus Ligroin konnten 3.48 g nahezu farblose *2-Phenyl-naphthoesäure-(1)* (VII) (14.1 mMol) erhalten werden: Schmp. 109–113°. Der Rückstand der Mutterlaugen (1.66 g) wurde wie oben cyclisiert und ergab zu 78.2 % d. Th. ein Gemisch der Benzo-fluorenone. Die chromatographische Trennung von 215.8 mg Gemisch lieferte 4 Fraktionen:

1. Fraktion: 8.7 mg (4 % des Einsatzes) gelbliche Kristalle vom Schmp. 210–218°; sie wurden nicht weiter untersucht.

2. Fraktion: 137.8 mg (63.9 % des Einsatzes) *1.2-Benzo-fluorenon* (X) in orangeroten Nadeln vom Schmp. 130–131.5°, entsprechend 3.31 mMol *2-Phenyl-naphthoesäure-(1)* (VII) im unveresterten Anteil.

3. Fraktion: 30.9 mg (14.3 % des Einsatzes) orangerote Kristalle vom Schmp. 151–154°; das *3.4-Benzo-fluorenon* entspricht 0.75 mMol *1-Phenyl-naphthoesäure-(2)* (VI) im unveresterten Anteil.

4. Fraktion: 35.4 mg (16.4 % des Einsatzes) gelbes *2.3-Benzo-fluorenon* (XI) vom Schmp. 150 bis 151°, entsprechend 0.86 mMol *2-Phenyl-naphthoesäure-(3)* (VIII) im nichtveresterten Anteil.

Die Bilanz der aus diesen Werten resultierenden Isomerenverhältnisse von VI, VII und VIII ist aus Tab. I ersichtlich.

Reaktionen der Chlor-naphthaline mit Phenyl-lithium

Die isomeren Chlor-naphthaline wurden aus den reinen, isomerenfreien Naphthylaminen durch Sandmeyer-Reaktion bereitet. Eine größere Zahl von Vorversuchen zeigte, daß die Umsetzung mit Phenyl-lithium in siedendem Äther wesentlich langsamer erfolgt als bei den Fluor-naphthalinen (Tab. 5).

Tab. 5. Überführung der Chlor-naphthaline mit Phenyl-lithium in das Isomergemisch der Phenyl-naphthaline in siedendem Äther

<i>1-Chlor-naphthalin</i>						
Reaktionszeit in Stdn.	2	9	115	115		
Rohausbeute in % d. Th.	4.5	20	87	87		
<i>2-Chlor-naphthalin</i>						
Reaktionszeit in Stdn.	1.3	2	9	14	50	75
Rohausbeute in % d. Th.	6	9.5	37	47	92	93

Es sei nur ein Versuch skizziert:

50 mMol *1-Chlor-naphthalin* wurden mit 200 mMol Phenyl-lithium in 300 ccm Äther unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 115 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei nach ca. 24 Stdn. die Abscheidung des Lithiumchlorids einsetzte. Nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure hinterblieben nach Entfernen des Äthers 11.1 g. Nach 1.2 g Vorlauf bei 110–140°/10 Torr gingen 8.9 g (87 % d. Th.) Phenylierungsprodukt bei 120–130°/0.01 Torr über.

Die quantitative *Infrarotanalyse* wurde mit der ca. 5-proz. Lösung in Cyclohexan bei 0.1 mm Schichtdicke mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des LEITZ-Geräts vorgenommen; Meßbanden: 12.49 μ für *1-Phenyl-* und 12.22 μ für *2-Phenyl-naphthalin*. Die Lösung von 502.6 mg obigen Rohprodukts enthielt 159 mg *1-* und 295.5 mg *2-Phenyl-naphthalin*, also 90.3 % des Isomergemisches. Die Werte entsprechen 35.0 % *1-* und 65.0 % *2-Phenyl-naphthalin*, auf 100 bezogen.

Bezeichnend ist der höhere Prozentgehalt an 2-Phenyl-naphthalin bei den Versuchen mit kürzerer Reaktionszeit und geringerem Umsatz, der durch Verluste am leichter flüchtigen 1-Phenyl-naphthalin beim vorsichtigen Abziehen des restlichen Chlor-naphthalins i. Vak. verursacht wurde. Bei den Versuchen mit 1-Chlor-naphthalin stieg dabei der Gehalt an 2-Phenyl-naphthalin von 65.0 (64.5) % bis auf 67.4 %, bei denen mit 2-Chlor-naphthalin von 72.1 (72.6) % auf 76 %.

Reaktion des Fluorbenzols mit n-Butyl-lithium

Zu 555 ccm äther. n-Butyl-lithium-Lösung (588 mMol) ließ man innerhalb 30 Min. bei -20 bis -30° 15.65 g Fluorbenzol (163 mMol) in 75 ccm Äther zutropfen. Die Lösung blieb dann bei Zimmertemp. 17 Std. stehen. Nach Überführung in eine Vorratsbürette wurde $\frac{1}{3}$ der Reaktionslösung unter den S. 1448 angegebenen Bedingungen bei -70° carboxyliert. Nach Trennung in Neutral- und Säurefraktion wurden die sauren Anteile mit Methanol/Schwefelsäure verestert und der Ester fraktioniert destilliert. Bei $110-125^{\circ}$ unter Normaldruck gingen 4.08 g Valeriansäure-methylester über: n_D^{21} 1.4072. 4.40 g (42 % d. Th.) *o-n-Butyl-benzoessäure-methylester* folgten bei $126-140/10$ Torr; n_D^{21} 1.5060.

Zur Identifizierung wurden 3.38 g *o-n-Butyl-benzoessäureester* mit methanol. Kalilauge verseift; 3.25 g Rohsäure lieferten beim Umlösen aus Petroläther oder wäbr. Äthanol feine Nadeln vom Schmp. $41-41.5^{\circ}$.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.16 H 7.81

Konstitutionsbeweis: 1.91 g *o-n-Butyl-benzoessäure-methylester* wurden verseift und mit Kaliumpermanganat in siedender wäßrig-alkalischer Lösung oxydiert. Nach Reduktion mit schwefliger Säure und Perforieren mit Äther gab der Ätherrückstand bei der Destillation aus dem Mikrokölbchen 0.32 g *Phthalsäureanhydrid* vom Schmp. und Misch-Schmp. $130-132^{\circ}$.

Die beiden weiteren Drittel obiger Reaktionslösung wurden nach 2- bzw. 9stdg. Rückflußkochen carboxyliert und lieferten bei analoger Aufarbeitung 4.46 bzw. 4.13 g Valeriansäure-methylester und 44 bzw. 41 % d. Th. *o-n-Butyl-benzoessäure-methylester*.

Reaktion von 1-Fluor-naphthalin mit n-Butyl-lithium

Zu 303 ccm äther. n-Butyl-lithium-Lösung (300 mMol) ließ man innerhalb 1 Stde. bei Raumtemp. 8.77 g 1-Fluor-naphthalin (60 mMol) in 30 ccm Äther fließen. Nach 1 Stde. wurden 215 ccm Äther abdestilliert. Nach 21 Std. bei Raumtemp. hatte sich aus der Reaktionslösung ein weißer Niederschlag abgeschieden. Auf die übliche Carboxylierung folgte die Trennung in Neutral- und Säurefraktion. Die Ätherlösung der Rohsäuren wurde erschöpfend mit Diazomethan verestert und durch Destillation aufgearbeitet. Nach Auffangen von 11.5 g Valeriansäure-methylester mit Sdp. $110-122^{\circ}$ gingen aus dem Mikro-Claisenkolben bei 105 bis $135^{\circ}/0.001$ Torr (Badtemp. $140-200^{\circ}$) 8.10 g n-Butyl-naphthoesäure-methylester als blaßgelbes Öl über; das entspricht 56 % Rohester, bezogen auf eingesetztes 1-Fluor-naphthalin. Die IR-Analyse des Isomerengemisches wird unten beschrieben.

2-n-Butyl-naphthoesäure-(1) (XIII) wurde aus dem Produkt eines Vorversuchs mit 100 mMol 1-Fluor-naphthalin und 100 mMol n-Butyl-lithium isoliert. Der Säureanteil, der sich der Veresterung mit 700 ccm Methanol und 10 ccm Schwefelsäure durch 15stdg. Kochen unter Rückfluß entzog, kristallisierte durch und wurde auf Ton abgepreßt. Umlösen aus Ligroin gab 5.08 g hellbraune Kristalle, die nach Sintern gegen 75° bei $81-84^{\circ}$ schmelzen. Mehrfaches Umlösen aus Ligroin und Cyclohexan lieferte immer noch schwach gefärbte, derbe, körnige Kristalle mit Schmp. $84.5-85.2^{\circ}$. Die Färbung konnte auch mit Aluminiumoxyd oder Tierkohle nicht entfernt werden.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228.3) Ber. C 78.91 H 7.06 Gef. C 78.90 H 6.99

Der mit Diazomethan bereitete *2-n-Butyl-naphthoesäure-(1)-methylester* ging bei 100 bis 115°/0.001 Torr über und zeigte n_D^{20} 1.5610.

1-n-Butyl-naphthoesäure-(2) (XIV): Aus den Rohsäuren sowie aus dem verseiften Methylester-Anteil des Vorversuchs wurden nach wiederholtem fraktioniertem Verestern und Verseifen und mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther bescheidene Mengen der isomeren Säure rein gewonnen: Farblose, zu Drusen vereinigte Prismen mit Schmp. 97.0–97.7° nach Sintern bei 95°.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228.3) Ber. C 78.91 H 7.06 Gef. C 78.63 H 6.80

Der mit Diazomethan erhaltene *1-n-Butyl-naphthoesäure-(2)-methylester* wies Sdp._{0,001} 92 bis 105° (Badtemp.) und n_D^{20} 1.5799 auf.

IR-Analyse des Estergemisches: Das in 5-proz. Cyclohexanlösung mit Streulichtabgleich und Lösungsmittel-Kompensation in der Fixküvette aufgenommene IR-Spektrum wurde auf der Grundlage von Eichkurven ausgewertet (LEITZ-IR-Spektrophotometer). Die spezif. Meßbanden lagen bei 13.02 μ für 1-n-Butyl-naphthoesäure-(2)-methylester und bei 13.37 μ für das 2.1-Isomere. Das bei der Reaktion anfallende Isomergemisch wurde in künstlichen Gemischen eingegrenzt, wobei die Extinktion linear interpoliert wurde. 4.82 g Estergemisch enthielten 2.77 g XIII-Methylester und 1.34 g XIV-Methylester.

Darstellung des 1.2-Di-n-butyl-naphthalins

Man ließ innerhalb 90 Min. 7.49 g (51.1 mMol) reines *1-Fluor-naphthalin* bei Raumtemp. in 133 ccm äther. *n-Butyl-lithium*-Lösung (214.7 mMol) eintropfen. Am anderen Morgen ließ man 27.4 g (200 mMol) *n-Butylbromid* zutropfen, wobei die Reaktionswärme zu spontanem Sieden führte. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wurde nochmals 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln carboxyliert, um eventuell nicht umgesetzte lithiumorganische Verbindung abtrennen zu können. Bei der Fraktionierung des Neutralteils gingen nach Vorlauf von 14.3 g Octan 7.85 g eines gelben Öls bei 165–210°/15 Torr über. Nach erneuter Destillation wurde die Mittelfraktion mit Sdp._{0,01} 106–110° analysiert.

$C_{18}H_{24}$ (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.18 H 10.11

Ein Pikrat oder eine Molekülverbindung mit 2.4.7-Trinitro-fluorenol konnte nicht erhalten werden. Im UV-Licht weist die Substanz starke Fluoreszenz auf. Die UV-Absorption in Äthanol zeigt Maxima bei 229 $m\mu$ ($\epsilon = 86700$) und 283 $m\mu$ ($\epsilon = 5890$).

tert. Butyl-lithium und Fluorbenzol

*tert. Butyl-lithium*²⁰⁾: 5–10 g *Lithium* wurden in 30–40 ccm mit Natrium vorbehandeltem Paraffinöl im Sandbad auf 250° erhitzt und mittels Ultraturrax (Fa. JANKE & KUNKEL) feinst zermahlen. Ohne das vorgeschlagene²⁰⁾ Dispersionsmittel Ölsäure sammelte sich die Lithiumsuspension in 15 Min. an der Oberfläche. Sie wurde mehrmals bis zur völligen Farblosigkeit des Lösungsmittels mit Äther unter Stickstoff gewaschen. Die so erhaltene Lithiumsuspension zeigte eine Teilchengröße von ungefähr $1/10$ mm. Nach Umsetzung mit *tert. Butylchlorid* bei –35° bis –40° bedienten wir uns in einem Vorversuch zur Gehaltsbestimmung der Reaktion mit Aceton; bei 131–133° gingen 50 % d. Th. Pentamethyl-äthanol über. Schmp. des Hydrats 83°.

In das metallorganische Reagenz aus 7.1 g *Lithium* und 41.6 g *tert. Butylchlorid* (450 mMol) in 250 ccm Äther ließen wir bei –40° unter Stickstoff 9.6 g *Fluorbenzol* innerhalb 15 Min. eintropfen. Nach weiterem 10 min. Rühren wurde die braune Lösung bei –50° vorsichtig hydrolysiert: 8.29 g *tert. Butylbenzol* vom Sdp. 150–169° entsprechen 62 % d. Th. Die UV-

Absorption und der Brechungsindex n_D^{20} 1.4989 stimmen mit der Lit.³¹⁾ überein. Nach Reinigung des Destillationsrückstandes an Aluminiumoxyd wurden 0.46 g Biphenyl isoliert.

tert. Butyl-lithium und 1-Fluor-naphthalin

100 mMol 1-Fluor-naphthalin wurden wie oben mit der metallorganischen Verbindung aus 7.5 g Lithium und 46.3 g *tert. Butylchlorid* (500 mMol) in 200 ccm Äther zur Reaktion gebracht und noch 3 Stdn. bei -40° gehalten. Die dunkle Lösung wurde mit Methanol und Mineralsäure behandelt und wie üblich aufgearbeitet. Aus dem bei $100-120^\circ/25$ Torr übergehenden, 2.2 g betragenden Vorlauf wurden 0.4 g Naphthalin als Reduktionsprodukt isoliert. Als zweite Fraktion wurden 8.30 g des Gemisches der *tert. Butyl-naphthaline* als blaßgelbes Öl vom Sdp.₁₅ $140-160^\circ$ erhalten (45 % d. Th.).

Die IR-Analyse des Isomergemisches ergab ein Verhältnis von 34 % 1- und 66 % 2-*tert. Butyl-naphthalin*. Als Meßbanden erwiesen sich für das 1-Isomere die bei 12.45 und 12.87 μ , für das 2-Isomere die bei 11.70 und 12.25 μ als geeignet.

Der teerige Destillationsrückstand (4.4 g) wurde in Benzol gelöst und an einer Al_2O_3 -Säule gereinigt. Er gab 0.42 g farblose Tafeln, die nach mehrfachem Umlösen bei 184 bis 184.5° schmolzen und ein Pikrat vom Schmp. $184-185^\circ$ gaben. Die Übereinstimmung der Daten weist auf 2,2'-Dinaphthyl³²⁾, dessen Bildung hier allerdings unklar ist.

1-tert. Butyl-naphthalin: Die Synthese des Reinpräparats lehnt sich an E. ILLINGWORTH und A. T. PETERS³³⁾ an, die α -Tetralon mit *tert. Butyl-magnesiumchlorid* in 10 % kaum übersteigender Ausbeute umsetzten und dehydratisierten; bei der anschließenden Schwefeldehydrierung bei 230° beobachteten die englischen Autoren nicht nur teilweise Abspaltung des *tert. Butylrestes*, sondern auch eine partielle Isomerisierung zu 2-*tert. Butyl-naphthalin*. Folgende Methode, die sich milderer Reaktionsbedingungen bedient, gab 1-*tert. Butyl-naphthalin* in 28-proz. Ausb., auf eingesetztes α -Tetralon bezogen.

Aus 4.0 g *Lithium* und 18.5 g *tert. Butylchlorid* in 200 ccm Äther wurde *tert. Butyl-lithium* bereitet. Bei -65 bis -75° ließ man 21.5 g (147 mMol) α -Tetralon in 40 ccm Äther innerhalb 45 Min. zutropfen. Der nach Hydrolyse und Aufarbeitung verbleibende Rückstand von 27.9 g wurde zur Wasserabspaltung 5 Stdn. mit 175 ccm Acetanhydrid gekocht. Nach Hydrolyse wurde in Äther aufgenommen, entsäuert und destilliert. Aus dem bei $80-130^\circ/0.01$ Torr übergehenden 20.4 g farbl. Öls fällten wir überschüss. α -Tetralon (60 mMol) mit Semicarbazid in wäßr. Äthanol. Der zurückbleibende 1,2-Dialin-Abkömmling (9.0 g) wurde mit 21 g Chloranil in 40 ccm Xylol 5 Stdn. gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wurde mit dem doppelten Volumen Petroläther verrieben und von Tetrachlorhydrochinon abgesaugt. Nach Ausziehen mit Natronlauge und Waschen mit Wasser wurde vom Lösungsmittel befreit und fraktioniert destilliert. Bei $90-100^\circ/0.001$ Torr gingen 4.28 g blaßgelbes Öl über. Weder mit Pikrinsäure noch mit 2,4,7-Trinitrofluorenon konnten Molekülverbindungen gefaßt werden. Das Fehlen charakteristischer IR-Banden des 2-*tert. Butyl-naphthalins* zeigte Isomerenfreiheit an.

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.46 H 8.77

2-*tert. Butyl-naphthalin* wurde aus *Naphthalin* mit *tert. Butylchlorid* und $AlCl_3$ im Einklang mit L. F. FIESER und C. C. PRICE²³⁾ bereitet und über das bei $100-101^\circ$ schmelzende Pikrat gereinigt. Farbl. Öl mit Sdp.₉ $140-148^\circ$.

³¹⁾ E. BERLINER und F. J. BONDHUS, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2355 [1946].

³²⁾ P. FERKO, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 660 [1887]; F. D. CHATTAWAY, J. chem. Soc. [London] **67**, 653 [1895].

³³⁾ J. chem. Soc. [London] **1951**, 1602.