

ROLF HUISGEN, JÜRGEN SAUER¹⁾ und ALFRED HAUSER²⁾

Nucleophile aromatische Substitutionen, VI³⁾

Katalytische Arylierung der Chloraromaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Arylchloriden unter Bildung von Arinen vollzieht sich mit Lithium-piperidid oder -pyrrolidid wesentlich rascher als mit Phenyl-lithium, obwohl letzteres die stärkere Base ist. Diese *Diskrepanz zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Basizität* ermöglicht es, die langsame Bildung von $Ar-Ar'$ aus $Ar-Cl$ und $Ar'-Li$ durch bescheidene Zusätze sekundärer Amine erheblich zu *beschleunigen*. Neben der präparativen Bedeutung ermöglicht die Amin-Katalyse einen Nachweis des Eliminierungsweges der nucleophilen Substitution.

Sowohl lithiumorganische Verbindungen⁴⁾ als auch Alkali-amide⁵⁾ vermögen aus Halogenaromaten unter Halogenwasserstoff-Abspaltung „Arine“ freizusetzen. Die dabei auftretenden überraschenden Unterschiede in der Folge der Halogenreaktivität konnten in einer kinetischen Untersuchung¹⁾ (vgl. VIII. Mitteil.) geklärt werden. Von besonderer Bedeutung erscheint uns, daß die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoff-Abspaltung *nicht* der Basizität des verwendeten Agens parallel geht. Phenyl-lithium ist eine stärkere Base als Lithium-piperidid, wie die kräftig exotherme Reaktion des ersteren mit Piperidin dartut. Dennoch setzt Lithium-piperidid bei 20° in Äther das Benz-in aus Chlorbenzol mit einer um den Faktor 70 größeren *RG*-Konstante frei, als Phenyl-lithium das vermag.

Phenyl-lithium liefert mit Fluorbenzol in glatter Reaktion *o*-Lithium-biphenyl⁶⁾, wobei sich an Benz-in als Zwischenstufe überschüssiges Phenyl-lithium addiert⁴⁾. Mit Chlorbenzol erfolgt die analoge Umsetzung viel langsamer⁶⁾, so daß Neben- und Folgereaktionen die Ausbeuten zuweilen beeinträchtigen. Es gelingt nun, auf die oben erwähnte Diskrepanz zwischen Basizität und Reaktionsgeschwindigkeit eine *Katalyse* der Reaktion der Chloraromaten mit Aryl-lithium *durch sekundäres Amin* zu gründen. Diese Amin-Katalyse, zunächst an der Biphenylbildung demonstriert, gestattet es, die Fluorverbindungen gegen die wohlfeileren Arylchloride auszutauschen.

1) Diplomarb. J. SAUER 1956 und Dissertat. 1957, Univ. München.

2) Diplomarb. A. HAUSER 1957 und Dissertat. 1958, Univ. München.

3) V. Mitteil.: J. SAUER, R. HUISGEN und A. HAUSER, Chem. Ber. **91**, 1461 [1958].

4) a) R. HUISGEN und H. RIST, Liebigs Ann. Chem. **594**, 137 [1955]; b) R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL, Chem. Ber. **91**, 1438 [1958].

5) J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOW, H. E. SIMMONS und L. A. CARLSMITH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 601 [1956].

6) G. WITTIG, G. PIEPER und G. FUHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1193 [1940]; G. WITTIG und W. MERKLE, ebenda **75**, 1491 [1942].

Ein ähnliches Katalyse-Phänomen, wenngleich mechanistisch nicht erkannt, wurde bereits von F. W. BERGSTROM⁷⁾ aufgedeckt. Die Kaliumsalze von Anilin, Triphenyl- und Diphenylmethan, α -Picolin, Chinaldin, Acetonitril und *o*-Tolunitril werden in flüss. Ammoniak nicht oder nur sehr langsam mittels Chlorbenzols phenyliert; erst in Gegenwart von Kaliumamid laufen diese Reaktionen ab. Die Art der Aktivierung durch das meist stöchiometrisch verwendete Kaliumamid war damals noch unklar.

A. KATALYTISCHE PHENYLIERUNG DES CHLORBENZOLS

Die Reaktion des Chlorbenzols mit Phenyl-lithium in siedendem Äther liefert bei Hydrolyse nach 9 Stdn. 17 % Biphenyl. Setzt man der Reaktionslösung 23 Mol-% Piperidin in drei Anteilen zu, dann schnell die Biphenyl-Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen auf 61 % hoch (Tab. 1). Bei Brom- und Jodbenzol entfaltet die Piperidin-Katalyse die gleiche Wirksamkeit. Unsere noch unveröffentlichten kinetischen Resultate¹⁾ ließen erwarten, daß Pyrrolidin, nicht aber Diäthylamin, als Katalysator tauglich ist (Tab. 1).

Tab. 1. Amin-Katalyse der Biphenyl-Bildung aus Phenyl-lithium und Halogenbenzolen (9stdg. Rückflußkochen in 170 ccm Äther)

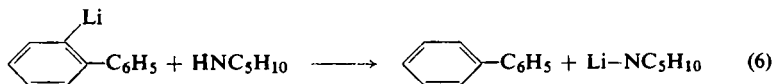
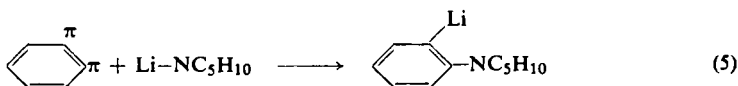
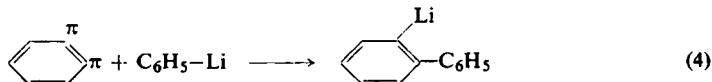
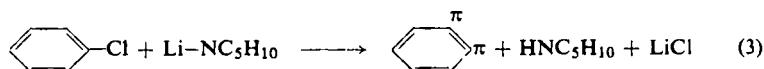
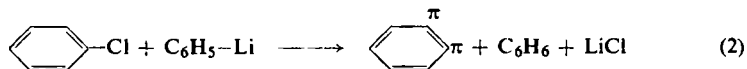
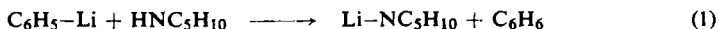
mMol Reaktionspartner	mMol Amin	Biphenyl % d. Th. ⁸⁾	% tert. Amin
60 C ₆ H ₅ Cl + 130 C ₆ H ₅ Li	ohne	17	0
60 C ₆ H ₅ Cl + 130 C ₆ H ₅ Li	Je 10 Piperidin zu Beginn und nach 3 und 6 Stdn.	61	13 <i>N</i> -Phenyl- piperidin
60 C ₆ H ₅ Br + 130 C ₆ H ₅ Li	30 Piperidin wie oben in 3 Anteilen	64	13 desgl.
60 C ₆ H ₅ J + 130 C ₆ H ₅ Li	30 Piperidin in 3 Anteilen	46	10 desgl.
50 C ₆ H ₅ Cl + 110 C ₆ H ₅ Li	30 Pyrrolidin nach 0, 2 und 4 Stdn.	46	19 <i>N</i> -Phenyl- pyrrolidin
80 C ₆ H ₅ Cl + 120 C ₆ H ₅ Li	80 Diäthylamin in 3 Stdn. eintropfen	12	16 <i>N</i> -Diäthyl- anilin

Die vom sek. Amin ausgelöste *Hauptvalenzkatalyse* läßt sich leicht formelmäßig wiedergeben. Das Phenyl-lithium überführt das zugesetzte Piperidin momentan in Lithium-piperidid (1). Diese Base *konkurriert* nun mit dem Phenyl-lithium in der Bildung des Benz-ins aus Chlorbenzol. Trotz der höheren Konzentration an Phenyl-lithium kommt die Reaktion (3) mit ihrer viel höheren *RG*-Konstante zum Zug. Anschließend treten die beiden Basen in (4) und (5) in Konkurrenz um das Benz-in.

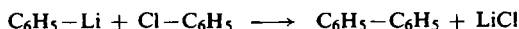
⁷⁾ R. E. WRIGHT und F. W. BERGSTROM, J. org. Chemistry 1, 179 [1936]; R. A. SEIBERT und F. W. BERGSTROM, ebenda 10, 544 [1945]; F. W. BERGSTROM und R. AGOSTINHO, J. Amer. chem. Soc. 67, 2152 [1945]; P. H. DIRSTINE und F. W. BERGSTROM, J. org. Chemistry 11, 55 [1946]; vgl. auch W. W. LEAKE und R. LEVINE, Chem. and Ind. 37, 1160 [1955].

⁸⁾ Die Ausbeuten beziehen sich auf destilliertes, farbloses Produkt vom Schmp. 67–69°; der Biphenyl-Blindwert der Phenyl-lithium-Lösung, von der Reaktion des Brombenzols mit Lithium herrührend, wurde abgezogen.

Bei dieser nucleophilen Addition an die Zwischenstufe ist das Phenyl-lithium auf Grund seiner größeren Konzentration erfolgreicher⁹⁾.



Ergänzt man schließlich die Reaktionen (3) und (4) durch (6), in welcher der Katalysator Lithium-piperidid zurückgebildet wird, dann ergibt sich als Summe:



Das Phänomen der „katalytischen Phenylierung“ vermag als eleganter Beweis für den Charakter des Benz-ins als *Zwischenstufe im Energieprofil* der Gesamtreaktion zu dienen. Angesichts der Variationsbreite des Aryl-lithiums und des Chloraromaten eröffnet die Amin-Katalyse eine bequeme Synthese von Biarylen.

Tab. 2 enthält die Daten für die Darstellung des *2-Methyl-biphenyls* aus *o*-Tolyl-lithium und Chlorbenzol. Wie der Vergleich der 2-Stdn.-Ansätze lehrt, erhöht Zusatz von 25 Mol-% Piperidin die Ergiebigkeit auf das fast 4fache.

Tab. 2. Piperidin-Katalyse der Reaktion des *o*-Tolyl-lithiums mit Chlorbenzol (Rückflußkochen von 50 mMol Chlorbenzol und 110 mMol *o*-Tolyl-lithium in siedendem Äther) (Fehlergrenze der IR-Analyse $\pm 1\%$)

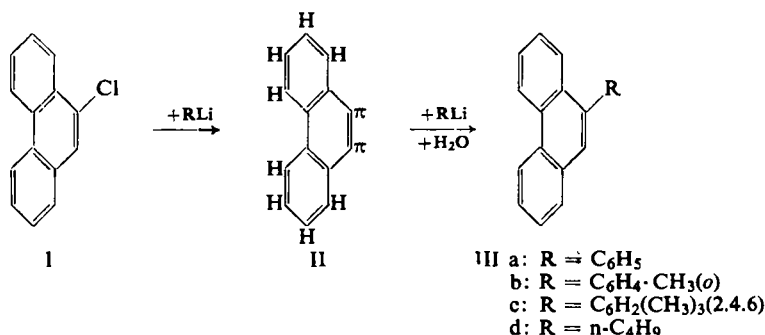
mMol Piperidin und Art der Zugabe	Reakt.-Zeit in Stdn.	2-Methyl-biphenyl in % d. Th.	N-Phenyl-piperidin in % d. Th.
ohne	2	6	0
Je 5 nach 0, 45 und 90 Min.	2	23	2
Je 10 nach 0, 2,5 und 5 Stdn.	8	43	23,8
8 zu Beginn und 16 innerhalb 5 Stdn. zuge tropft	9	51	13,8

⁹⁾ In unveröffentl. Arbeiten unseres Laboratoriums hat Herr Dipl.-Chem. W. MACK Konkurrenzkonstanten der Arin-Addition gemessen; dabei ergab sich, daß Benz-in das Phenyl-lithium sogar mit 3 mal größerer *RG*-Konstante aufnimmt als das Lithium-piperidid.

Im letzten Versuch der Tab. 2 arbeiteten wir mit einer „Aufzehrermethode“; nach anfänglichem Zusatz von 8 mMol ließen wir die restlichen 16 mMol Piperidin langsam während 5 Stdn. eintropfen. Die unerwünschte Phenylierung des Piperidins durch Benz-in läßt sich dabei wirksam zurückdrängen.

B. KATALYTISCHE ARYLIERUNG DES 9-CHLOR-PHENANTHRENS

9-Chlor-phenanthren ergibt mit Phenyl-lithium in recht glatter, wenngleich langsamer Umsetzung das 9-Phenyl-phenanthren (III a). Besonders nach kurzen Reaktionszeiten ist der Erfolg der Piperidin-Katalyse evident. Ohne und mit 15 Mol-% Piperidin gelangt man nach 60 Min. in siedendem Äther zu 13 bzw. 58 % d. Th. 9-Phenyl-phenanthren. Mit Ausnahme des ersten Versuchs (präparative Aufarbeitung) beziehen sich die Ausbeuten der Tab. 3 auf die Infrarotanalyse des destillierten Rohprodukts. Die amin-katalysierte Umsetzung liefert als Nebenprodukt Phenanthren.



Tab. 3. Piperidin-Katalyse der Reaktionen des 9-Chlor-phenanthrens (I) mit Aryl-lithium in siedendem Äther

Nr	mMol I	mMol Ar—Li	mMol Piperidin	Reakt.-Zeit in Stdn.	9-Aryl-phenanthren % d. Th.	Weitere Produkte
a) Phenyl-lithium						
1	14.1	31	ohne	4	22	61 % C ₁₄ H ₉ Cl zurück
2	20	50	ohne	1	13	85 % C ₁₄ H ₉ Cl zurück
3	20	50	3 × 2.4	1	58	30 % C ₁₄ H ₉ Cl + wenig C ₁₄ H ₁₀
4	40	90	3 × 8	9	77	14 % C ₁₄ H ₁₀
b) Tolyllithium						
5	20	50	ohne	1	14	79 % C ₁₄ H ₉ Cl
6	20	50	3 × 2.4	1	60	33 % C ₁₄ H ₉ Cl
7	40	100	3 × 8	8	70	8 % C ₁₄ H ₁₀
c) Mesityllithium (jeweils aus 150 mMol Brom-mesitylen)						
8	31	(150)	ohne	40	9	
9	40	(150)	20 in 30 Stdn. eingetropf	40	36	

Auch die Reaktion von I mit *o*-Tolyl-lithium weist auf Piperidinzusatz hin eine 4fache Umsatzsteigerung auf. Die analoge Mesitylierung vollzieht sich ungemein

langsam, wofür die Schwerlöslichkeit des Mesityl-lithiums in Äther teilweise verantwortlich ist. Immerhin ermöglicht auch hier die Piperidin-Katalyse, die Ausbeute an 9-Mesityl-phenanthren (IIIc) nach 40stdg. Reaktionszeit von 9 auf 36 % d. Th. zu erhöhen (Tab. 3).

9-[*o*-Tolyl]- (IIIa) und 9-Mesityl-phenanthren (IIIc) fanden sich in der Literatur noch nicht beschrieben. Aber auch zur Darstellung von IIIa ist der oben skizzierte Weg der weit-aus ergiebigste und bequemste. Die Einwirkung von 9-Phenanthryl-magnesiumbromid auf Cyclohexanon mit anschließender Selendehydrierung gab IIIa in magerer Ausbeute¹⁰⁾. Die kernsynthetischen Verfahren^{11, 12)} sind noch wesentlich umständlicher.

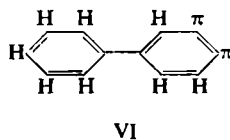
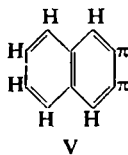
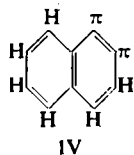
Die Umsetzung von I mit *n*-Butyl-lithium scheint nicht mehr auf die Amin-Katalyse anzusprechen. 40 mMol Chlor-phenanthren ergeben mit 90 mMol *n*-Butyl-lithium nach 24 Stdn. laut IR-Analyse 57 % 9-[*n*-Butyl]-phenanthren (III d) nebst 14 % Phenanthren. Der gleiche Versuch mit Zugabe von 3 mal 8 mMol Piperidin liefert 45 % Butyl-phenanthren und mit 21 % Phenanthren eine etwas gesteigerte Ausbeute an Reaktionsprodukt.

Die Arylsubstitution des 9-Chlor-phenanthrens verläuft konstitutionell einheitlich. Erst Radiokohlenstoff-Markierung oder ein die flankierenden Benzolkerne unterscheidbar machender Substituent sollten die für den Eliminierungsmechanismus der nucleophilen Substitution typischen *Umlagerungen* zutage treten lassen. Man kann jedoch hier auf diesen Nachweis verzichten: Das der katalytischen Arylierung zugrunde liegende *Konkurrenzphänomen* läßt am Auftreten des 9.10-Phenanthrins (II) als Zwischenstufe keinen Zweifel.

C. KATALYTISCHE PHENYLIERUNG DER CHLOR-NAPHTHALINE UND DES *p*-CHLOR-BIPHENYLS

Für die Substitutionen der Chlor-naphthaline mit Phenyl-lithium^{4b)} einerseits, mit Lithium-piperidid³⁾ andererseits, wurde schon früher ein vollständiger Ablauf über die Naphthine gesichert. Die Piperidin-Katalyse ist hier mit Beschleunigungsfaktoren von 6–8 nach kurzen Reaktionszeiten recht eindrucksvoll (Tab. 4). Die Chlorwasserstoff-Abspaltung erfolgt stets aus 2-Chlor-naphthalin rascher als aus der 1-Chlor-Verbindung. Pyrrolidin ist mindestens ebenso wirksam wie Piperidin, während Diäthylamin zurücksteht.

Da das Lithium-piperidid nur die Bildung des Arins beschleunigt, den Ablauf der Phenyl-lithium-Anlagerung an Arin aber nicht beeinflußt, sollte mit und ohne Amin-Katalyse das gleiche Gemisch von 1- und 2-Phenyl-naphthalin resultieren. Diese Erwartung findet sich in Tab. 4 für die Produkte aus 1-Chlor-naphthalin innerhalb der Fehlergrenzen der IR-Analyse erfüllt.



¹⁰⁾ E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1443 [1937].

¹¹⁾ C. F. KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. **56**, 480 [1934].

¹²⁾ C. K. BRADSHAW und A. K. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2960 [1938].

Tab. 4. Amin-Katalyse der Umsetzungen der Chlor-naphthaline mit Phenyl-lithium (Rückflußkochen von 50 mMol Chlor-naphthalin mit 115 mMol Phenyl-lithium in 220 ccm Äther) (Fehlergrenze der IR-Analyse $\pm 1.5\%$)

mMol sek. Amin und Art der Zugabe	Reaktionszeit in Stdn.	IR-Analyse der Reinausbeute in % d. Th.	Phenyl-naphthaline Proz. Verhältnis 1- : 2-Phenyl-
a) 1-Chlor-naphthalin			
ohne	2 *)	4.4	33:67
Je 5 Piperidin nach 0, 45 und 90 Min.	2 *)	29	34:66
ohne	9	22	33:67
Je 10 Piperidin nach 0, 2.5 und 5 Stdn.	9	66, 64, 66	35:65
30 Piperidin innerhalb 10 Stdn. eingetropt	12	62	35:65
30 Pyrrolidin innerhalb 105 Min.	2.5 *)	41	34:66
30 Diäthylamin innerhalb 10 Stdn.	12	49	35:65
b) 2-Chlor-naphthalin			
ohne	1.25 *)	6	26:74
40 Piperidin innerhalb 60 Min.	1.25 *)	47	30:70
ohne	2 *)	10	24:76
Je 5 Piperidin nach 0, 45 und 90 Min.	2 *)	50	32:68
ohne	9	37	24:76
Je 10 Piperidin nach 0, 2.5 und 5 Stdn.	9	72, 65	30:70
ohne	14	47	26:74

*) Diese Ansätze wurden unmittelbar nach der angegebenen Kochzeit hydrolysiert; die anderen blieben anschließend noch 12–14 Stdn. bei Raumtemp. stehen.

Dagegen liefert 2-Chlor-naphthalin in der katalysierten und unkatalysierten Reaktion charakteristisch *abweichende* Produkte. Hier liegt die Ursache im Akt der Arin-Freisetzung. 2-Chlor- und 2-Fluor-naphthalin bilden mit Phenyl-lithium rund 80 % 1.2-Naphthin (IV) und 20 % 2.3-Naphthin (V)^{4b)}, während Lithium-piperidid nur im Sinne der Bildung von IV Chlorwasserstoff abspaltet³⁾. Überraschenderweise ist also die schnellere Reaktion sogar die selektivere. Da V bei der anschließenden Addition ausschließlich 2-Phenyl-naphthalin gibt, tritt als Ergebnis der Reaktionsverzweigung im System 2-Chlor-naphthalin + Phenyl-lithium ein Gemisch von 27 % 1- und 73 % 2-Phenyl-naphthalin auf. Diese Proportion verschiebt sich mit zunehmender Wirksamkeit der Piperidin-Katalyse immer stärker in Richtung des „1.2-Naphthin-Verhältnisses“ 35:65 %.

Tab. 5 zeigt die Resultate für *p*-Chlor-biphenyl, das ein Gemisch von *m*- und *p*-Terphenyl liefert. Jedoch ist hier, wie beim 1-Chlor-naphthalin, die der Reaktionsbeschleunigung durch Aminzusatz unterliegende Stufe mit der Bildung von VI eindeutig. Es erweist sich sogar als vorteilhaft, die Konzentration des katalytisch wirkenden Piperidins bescheiden zu halten, wie der Vergleich des 6- und des 9-Stdn.-

Versuchs lehrt. Der richtende Einfluß des Phenyls in VI auf die Anlagerung des Phenyl-lithiums ist gering, wie die kleine Abweichung des Verhältnisses *p*-:*m*-Terphenyl vom statistischen Wert zeigt; die Richtwirkung der Methylgruppe liegt in gleicher Größenordnung¹³⁾.

Tab. 5. Piperidin-Katalyse der Reaktion des *p*-Chlor-biphenyls mit Phenyl-lithium (25 mMol Chlor-biphenyl werden mit 58 mMol C₆H₅-Li in 110 ccm Äther unter Rückfluß gekocht) (Fehlergrenze der IR-Analyse \pm 1.5 %)

mMol Piperidin und Art der Zugabe	Reaktionszeit in Stdn.	IR-Analyse der Terphenyle Reinausb. in % d. Th.	Proz. Verhältnis <i>p</i> -: <i>m</i> -
ohne	6	18	48:52
Je 3 mMol nach 0, 1 und 2 Stdn.	6	65	45:55
Je 5 mMol nach 0, 2.5 und 5 Stdn.	9	56	44:56

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Förderung der Arbeit durch Sachbeihilfen zu großem Dank verpflichtet. Frl. I. ZIEGLER und Herrn Dr. I. UGI sei für geschickte Hilfe bei den quantitativen IR-Analysen gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Arbeitsweise sei an wenigen Beispielen skizziert. Bezüglich der bei den Umsetzungen mit Lithium-amiden und lithiumorganischen Verbindungen zu beachtenden Kautelen sei auf frühere Mitteil.^{4, 13)} verwiesen.

Chlorbenzol und o-Tolyl-lithium

Für den zweiten Versuch der Tab. 2 wurden 5.63 g *Chlorbenzol* (50 mMol), nach Trocknen über P₂O₅ feinfractioniert, sowie 0.495 ccm über Lithiumhydrid destilliertes Piperidin (5 mMol) in 100 ccm absol. Äther gelöst und mit 110 mMol *o-Tolyl-lithium* in 110 ccm Ätherlösung am Intensivkühler unter Stickstoff rückflußgekocht. Die Darstellung des *o-Tolyl-lithiums* aus *o*-Brom-toluol erfolgte wie die des Phenyl-lithiums; jedoch empfiehlt es sich, das Lithium fein zu schneiden und die Einwirkungszeit zu verdoppeln. In Abständen von 45 Min. setzten wir noch 2mal je 5 mMol Piperidin zu. Nach 120 Min. wurde durch vorsichtige Zugabe von 50 ccm Wasser zur dunklen Reaktionslösung hydrolysiert. Nach Versetzen mit 40 ccm halbkonz. Salzsäure wurde die Ätherphase mit den Neutralanteilen abgetrennt und gewaschen. Nach Alkalischemachen der salzsauren Lösung nahmen wir die basischen Reaktionsprodukte in Äther auf.

Aus 14.7 g Neutralfraktion wurden durch vorsichtiges Destillieren Toluol und nicht-umgesetztes Chlorbenzol entfernt. Bei der Destillation des Rückstandes aus dem Claisen-kölbchen gingen bei 114–120°/11 Torr 2.18 g rohes *2-Methyl-biphenyl* über. Laut IR-Analyse enthielt diese Fraktion 1.95 g der reinen Verbindung, was 23.2% d. Th. entspricht. Die quantitative IR-Analyse wurde in ca. 4-proz. Lösung in Cyclohexan in der 0.1-mm-Fixkuvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Leitz-Spektrophotometers unter Verwendung der spezifiz. Bande bei 14.80 μ vorgenommen. Der Extinktions-Eichkurve wurde ein authent. Präparat zugrundegelegt.

¹³⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. 91 1453 [1958].

Das Vergleichspräparat des 2-Methyl-biphenyls wurde aus *o*-Tolyl-lithium und Cyclohexanon, Dehydratisierung des 1-[*o*-Tolyl]-cyclohexanols mit Oxalsäure und Dehydrierung des 1-[*o*-Tolyl]-cyclohexens mit Chloranil in Xylol gewonnen. Sdp.₁₀ 116°; n_D^{25} 1.5825.

Die Basenfraktion gab bei der Destillation aus dem Mikrokölbchen bei 118°/10 Torr 180 mg *N*-Phenyl-piperidin (2.2 % d. Th.). Pikrat: Schmp. 148–149° (148°¹⁴).

Arylierungen des 9-Chlor-phenanthrens

9-Phenyl-phenanthren (IIIa): Versuch 4 der Tab. 3: 8.50 g reines 9-Chlor-phenanthren¹⁵) in 100 ccm Äther wurden mit 98 ccm einer 0.92 molaren Phenyl-lithium-Lösung (90 mMol) und 0.79 ccm Piperidin (8 mMol) unter Rückfluß gekocht, wobei schon nach 10 Min. Dunkel-färbung begann; nach ca. 2 Stdn. setzte die Abscheidung des Lithiumchlorids ein. Nach 2¹/₂ und 5 Stdn. wurden erneut je 8 mMol Piperidin zugesetzt. Im Anschluß an die Hydrolyse nach 9stdg. Reaktionszeit wurden neutrale und basische Produkte wie oben getrennt. Die Destillation des Neutralanteils bei 0.001 Torr gab zwischen 94 und 96° 1.01 g Phenanthren, durch Schmp. und Misch-Schmp. charakterisiert (14 % d. Th.). Das bei 150–156° übergehende gelbe Öl (7.83 g) erstarrte kristallin und zeigte Schmp. 102°. Umlösen aus Eisessig und dann aus Methanol/Äther führte zu farblosen, bei 106° schmelzenden Schuppen von IIIa (110°¹⁰); 105–106°¹¹); 104–105°¹²); Pikrat: Schmp. 115° (114°¹²).

C₂₀H₁₄ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.54 H 5.64

Die völlige Übereinstimmung des UV-Spektrums (96-proz. Alkohol) mit dem von C. K. BRADSHAW und L. J. WISSOW¹⁶) angegebenen wurde als ausreichender Identitätsnachweis erachtet. Als basisches Reaktionsprodukt wurden 0.98 g rohes 9-Piperidino-phenanthren isoliert.

Bei den Versuchen 2 und 3 der Tab. 3 wurden die Komponenten im hochvak.-destillierten Neutralanteil mittels IR-Analyse bestimmt. Die Messungen führten wir in 5-proz. Cyclohexanlösung bei 0.2 mm Schichtdicke und Streulichtabgleich mittels folgender Banden durch: 9-Chlor-phenanthren 9.01 μ , 9-Phenyl-phenanthren 14.19 μ , Phenanthren 12.10 μ . Mit künstlichen Mischungen der reinen Komponenten wurde die Zusammensetzung der Reaktionsgemische bestmöglich angenähert.

*9-[*o*-Tolyl]-phenanthren (IIIb)*: In Versuch 7 der Tab. 3 erhielten wir aus 8.5 g I bei der piperidin-katalysierten *o*-Tolylierung 7.53 g rohen *o*-Tolyl-phenanthrens vom Sdp. 153 bis 153.5°/0.001 Torr und Schmp. 133–135°. Umkristallisieren aus Methanol/Äther gab farbl. Nadeln vom Schmp. 134.8–135.3°. In Alkohol oder Äther wurde kein Pikrat erhalten. Das UV-Spektrum stimmt mit IIIa überein.

C₂₁H₁₆ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.62 H 6.11

Die Versuche 5 und 6 der Tab. 3 dienten der exakten Ermittlung des Katalyseeffekts. Hier zogen wir die IR-Analyse der ungetrennten Gemische vor und bedienten uns folgender Banden: 9-Chlor-phenanthren 10.71 μ , 9-[*o*-Tolyl]-phenanthren 13.02 μ .

9-Mesityl-phenanthren (IIIc): Am Beispiel des Versuchs 9 der Tab. 3 sei die „Aufzehr-methode“ skizziert: Für die Bereitung des *Mesityl-lithiums* aus Brom-mesitylen erwies sich die Verwendung feinen Lithiumpulvers^{17, 4b}) vorteilhaft. Da sich das Mesityl-lithium teilweise ausscheidet — die klare überstehende, äther. Lösung wurde 0.05 molar gefunden —, verzichteten wir auf die Gehaltsbestimmung und verwendeten jeweils die Lösung bzw. Suspension aus 150 mMol Brom-mesitylen. 8.50 g I wurden mit dieser Suspension in 100 ccm

¹⁴) J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3914 [1907].

¹⁵) J. SCHULTZ, M. A. GOLDBERG, E. P. ORDAS und G. CARSCHE, J. org. Chemistry 11, 320 [1946].

¹⁶) J. Amer. chem. Soc. 68, 2149 [1946].

¹⁷) P. D. BARTLETT und E. B. LEFFERTS, J. Amer. chem. Soc. 77, 2804 [1955].

Äther unter Rühren und Rückfluß gekocht, wobei wir innerhalb 30 Stdn. 1.71 g Piperidin (20 mMol) in 100 ccm Äther eintropfen ließen. Nach weiteren 10 Stdn. Rückflußkochen wurde die dunkelviolette Lösung hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Bei 161–167°/0.001 Torr gingen 4.28 g *IIIc* (36.2% d. Th.) mit Schmp. 160–164° über. Aus Alkohol/Benzol kamen farbl. Stäbchen mit Schmp. 165.5–166.2°, die kein Pikrat gaben.

$C_{23}H_{20}$ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80 Gef. C 93.30 H 6.97

Ein erheblicher Destillationsrückstand zeigte die Bildung höhermolekularen Materials an.

9-[*n*-Butyl]-phenanthren (*III d*): Eine Lösung von 4.25 g *I* (20 mMol) in 100 ccm Äther wurde bei –10° unter Rühren mit 77 ccm einer 0.65 molaren *n*-Butyl-lithium-Lösung versetzt. Innerhalb von 2½ Stdn. ließen wir auf Raumtemp. kommen und hydrolysierten nach weiteren 21 Stdn. Beim Umkristallisieren des Hochvakuum-Destillats wurden 2.15 g reines *III d* (46% d. Th.) vom Schmp. 80.5–81° erhalten. Die quantitative IR-Analyse mittels einer vorher entnommenen Probe des Rohprodukts (Meßbande 12.98 μ , Cyclohexanlösg.) führte zu 57% d. Th. Ausbeute an *III d*. Kein Pikrat.

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.29 H 7.65

Die Verbindung wurde bereits aus 9-Phenanthryl-magnesiumbromid und *n*-Butylbromid erhalten (Schmp. 78.5–79°¹⁸). Beim Versuch, die Literaturvorschrift zu reproduzieren, gelangten wir nicht zu einem reinen Präparat. Einen guten Anhaltspunkt für die Konstitution bot die Übereinstimmung des UV-Spektrums (Äthanol) mit dem des 2-Äthyl-phenanthrens¹⁹.

Phenylierung der Chlor-naphthaline

Im Anschluß an die Hochvakuumdestillation des Neutralanteils wurden 1- und 2-Phenyl-naphthalin im Gemisch, wie früher beschrieben^{4b}, mittels IR-Analyse bestimmt.

Phenylierung des *p*-Chlor-biphenyls: 4.72 g *p*-Chlor-biphenyl (25 mMol) in 50 ccm Äther wurden mit 60 ccm äther., 58 mMol enthaltender Phenyl-lithium-Lösung versetzt und nach Zugabe von 0.3 ccm Piperidin (3 mMol) am Rückflußkühler gekocht; nach 1 und 2 Stdn. wurde noch einmal die gleiche Quantität Piperidin zugegeben. Nach 6 Stdn. wurde mit 20 ccm Wasser und 20 ccm 5*N* HCl hydrolysiert. Die Aufarbeitung gab 0.23 g Basenanteil. Aus der Neutralfraktion gingen bis 230°/12 Torr 4.59 g eines farblosen Gemischs von *p*-Chlor-biphenyl, *m*- und *p*-Terphenyl über. Zur Reinigung wurde das erstarrte Destillat mit 150 ccm siedendem Cyclohexan aus der Hülse extrahiert, nach dem Erkalten von 1.68 g auskristallisiertem *p*-Terphenyl vom Schmp. 204–206° (Lit.²⁰; 209–210°) abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen; keine Schmp.-Depression mit einem authent. Präparat. Der Mutterlaugen-Rückstand wurde gegen 140°/0.001 Torr übergetrieben: 2.75 g rohes *m*-Terphenyl. Die IR-Analyse in 3-proz. Cyclohexanlösung bei 0.2 mm Schichtdicke und Lösungsmittelkompensation gründete sich auf die Auswertung der Banden bei 13.20 μ für *m*-Terphenyl, 11.94 μ für *p*-Terphenyl (Preßling) sowie 11.65 und 12.98 μ für *p*-Chlor-biphenyl. 2.75 g Rohdestillat enthielten 2.08 g reines *m*-Terphenyl neben etwas Chlor-diphenyl, während *p*-Terphenyl nicht mehr nachweisbar war.

Das Testpräparat von *m*-Terphenyl wurde aus Biphenyl-(3)-magnesiumbromid mit Cyclohexanon und nachfolgender Dehydrierung der Cyclohexenyl-Verbindung mit Chloranil in sied. Xylol bereitet; Schmp. 88.5–89° (Lit.²¹): 87°).

¹⁸) H. F. MILLER und G. B. BACHMAN, J. Amer. chem. Soc. **57**, 766 [1935]; G. B. BACHMAN und R. I. HOAGLIN, ebenda **63**, 621 [1941].

¹⁹) R. N. JONES, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2021 [1945].

²⁰) R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 432 [1927].

²¹) W. E. BACHMANN und H. T. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2089 [1927].