

bis 153° schmelzenden *Isoxims*<sup>21)</sup> übergeführt. Das Produkt ging bei 48 stdg. Rückflußkochen mit 36 mMol Lithiumaluminiumhydrid in 30 ccm Äther langsam in Lösung. Die Aufarbeitung ergab 1.75g 5-*Aza-1.2.3.4-benzo-cycloheptadeca-1.3-dien* als blaßgelbes Öl vom Sdp.<sub>0.05</sub> 190° (Badtemp.). Die *N*-Methylierung wurde durch Umsetzung mit wasserfreier Ameisensäure und anschließende Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion erzielt. Das bei 222–230° (Badtemp.)/15 Torr übergehende Öl (0.99 g) zeigte im IR die CH-Wagging-Banden des *p*-substituierten Aromaten, keine NH-Schwingung und im Gebiet der CH-Valenzschwingungen die für *N*-Methyl typische Bande.

C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N (273.5) Ber. C 83.45 H 11.43 N 5.12 Gef. C 83.37 H 11.55 N 4.62

*Pikrat*: Aus Äthanol gelbe Spieße mit Zers.-P. 188–189° nach Sintern ab 180°.

<sup>21)</sup> Dissertat. I. UGI, Univ. München 1954, S. 133.

## ROLF HUISGEN, JÜRGEN SAUER<sup>1)</sup>, WILHELM MACK<sup>2)</sup> und ISOLDE ZIEGLER

Nucleophile aromatische Substitutionen, XII<sup>3)</sup>

### Konkurrierende Substitutionsmechanismen bei den Fluor-naphthalinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 22. Oktober 1958)

Bei der Reaktion der Fluor-naphthaline mit Lithium-piperidid und Piperidin in Äther konkurriert mit der Substitution über das Naphthin (III) ein Mechanismus *ohne Umlagerung*, nach dem klassischen additiven Schema gedeutet (IV). Aus dem Isomerenverhältnis 1-:2-Piperidino-naphthalin lassen sich die Anteile beider Reaktionswege ermitteln. Bei Variation der Konzentrationen zeigt sich, daß nicht nur mit zunehmender Piperidin-, sondern überraschenderweise auch mit abnehmender Lithium-piperidid-Konzentration das Ausmaß der Substitution ohne Umlagerung steigt. Nach kinetischen Versuchen vollzieht sich letztere beim 1-Fluor- rascher als beim 1-Chlor-naphthalin.

Die sog. *aktivierte*, nucleophile aromatische Substitution folgt einem *additiven Schema*; in dem als Zwischenstufe auftretenden Addukt kann die anionische Ladung des aromatischen Kerns von einem *o*- oder *p*-ständigen Substituenten mit negativem mesomerem Effekt übernommen werden. Der Schluß, daß sich alle *nichtaktivierten*

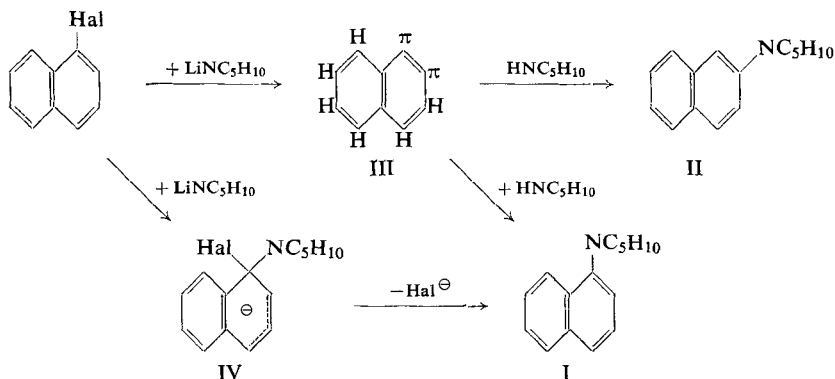
<sup>1)</sup> Diplomarb. J. SAUER, Univ. München 1956 und Dissertat. Univ. München 1957.

<sup>2)</sup> Diplomarb. W. MACK, Univ. München 1958.

<sup>3)</sup> XI. Mitteil.: H. KÖNIG und R. HUISGEN, Chem. Ber. **92**, 429 [1959], vorstehend.

nucleophilen Substitutionen *unter primärer Eliminierung zum Arin* vollziehen, bedeutet jedoch eine unzulässige Vereinfachung. J. F. BUNNETT und T. K. BROTHERTON<sup>4)</sup> sowie unsere Arbeitsgruppe<sup>5)</sup> stießen unabhängig voneinander bei der *Aminierung der Fluor-naphthaline* auf den Grenzfall einer Konkurrenz beider Substitutionsmechanismen.

Die amerikan. Autoren erhielten aus 1-Fluor-naphthalin *mit Natriumamid in sied. Piperidin* 60% 1- und 40% 2-Piperidino-naphthalin (I und II), während der Eliminierungsmechanismus allein (etwa bei 1-Brom-naphthalin) 32 und 68% der beiden isomeren tertiären Basen lieferte<sup>4)</sup>. Die Abweichung beim 1-Fluor-naphthalin im Sinne bevorzugter Substitution *ohne Umlagerung* wurde mit der Beteiligung des Additionsmechanismus am Substitutionsgeschehen gedeutet. Die Resultate für 2-Fluor-naphthalin entsprachen unter den BUNNETTSchen Bedingungen denen der anderen 2-Halogen-naphthaline und wiesen auf *vollständige* primäre Eliminierung.



Während die Reaktionen der isomeren Chlor-, Brom- und Jod-naphthaline *mit Lithium-piperidid in Äther* in Gegenwart von freiem Piperidin quantitativ die Stufe des *1,2-Naphthins* (III) passierten<sup>6)</sup>, beobachteten wir bei *beiden* Fluor-naphthalinen einen Vorzug der Substitution *ohne Umlagerung*<sup>5)</sup>. Die Möglichkeit einer Eliminierung des 1-Fluor-naphthalins zum *1,4-Naphthin*, bei der die Umlagerung wegen der Identität des 1- und 4-Piperidino-naphthalins nicht sichtbar wird, konnten wir durch Versuche in der 1-Halogen-4-methyl-naphthalin-Reihe ausschließen<sup>6)</sup>. Es blieb somit für die Substitution *ohne Umlagerung* nur das *klassische additive Schema* über die Zwischenstufe IV.

Das Verhältnis, in dem die konkurrierenden Substitutionsmechanismen mit und ohne Umlagerung zum Zug kommen, hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. *Mit abnehmender Konzentration an Lithium-piperidid und zunehmender an freiem Piperidin erweist sich der Weg über IV ohne Umlagerung begünstigt.* Für die Substitution der Halogenaromaten mit Lithium-piperidid hatte sich früher die Erzeugung des basischen Agens *in situ* durch langsames Zutropfen von Phenyl-lithium zur über-

4) J. Amer. chem. Soc. **78**, 6265 [1956].

5) R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. **69**, 390 [1957].

6) J. SAUER, R. HUISGEN und A. HAUSER, Chem. Ber. **91**, 1461 [1958].

schüssiges Piperidin enthaltenden Lösung des Halogenaromaten als optimal erwiesen<sup>7)</sup>. Während 1-Chlor- und 1-Brom-naphthalin bei der Reaktion über III stets Isomerenmische mit rund 30% I und 70% II geben, hängen bei 1- und 2-Fluor-naphthalin die Abweichungen von diesem Isomerenverhältnis von der Zutropfgeschwindigkeit des Phenyl-lithiums, also von der Stationärkonzentration an Lithium-piperidid ab (s. Tab. 1).

Tab. 1. Reaktionen von 50 mMol Halogen-naphthalin mit Lithium-piperidid und Piperidin in 300 ccm sied. ätherischer Lösung  
(Fehlergrenze der Isomerenbestimmung mittels IR-Analyse  $\pm 1.5\%$ )

Nr.	Halogen-naphthalin	mMol Piperidin	Phenyl-lithium		IR-Analyse des Produkts	
			mMol	Zutropft in mMol/Stde.	Reinausb. an I + II in % d. Th.	Proz. Verh. I:II
6)	1-Brom-	200	110	37	93	30:70
6)	1-Chlor-	200	110	37	91	31.5:68.5
1	1-Fluor-	200	110	37	90	52:48
2	1-Fluor-	200	110	37	90	57:43
3	1-Fluor-	265	65	18	86	61:39
4	1-Fluor-	300	80	9.7	94	84:16
6)	2-Chlor-	200	110	37	92	31:69
5	2-Fluor-	200	110	37	93	21:79
6	2-Fluor-	200	110	37	92	16:84
7	2-Fluor-	300	80	10	92	6.5:93.5

Auf der Grundlage obigen Formelschemas läßt sich das Verhältnis, in welchem die Wege mit primärer Eliminierung und mit primärer Addition beschriftet werden, leicht aus dem experimentellen Isomerenverhältnis I:II berechnen. Für die Versuche mit 1-Fluor-naphthalin gilt:

$$\% \text{ Eliminierungsmech.} = \frac{100 \cdot \% \text{ II}}{\% \text{ II}_{\text{Arim}}} = \frac{10}{7} \cdot \% \text{ II} \quad (1)$$

$$Q = \frac{\text{Eliminierungsmech.}}{\text{Additionsmech.}} = \frac{\% \text{ Eliminierung}}{100 - \% \text{ Eliminierung}} = \frac{\% \text{ II}}{\% \text{ II}_{\text{Arim}} - \% \text{ II}} = \frac{\% \text{ II}}{70 - \% \text{ II}} \quad (2)$$

So steigt etwa beim Übergang von Vers. Nr. 1 zu Nr. 4 der Tab. 1 das Ausmaß der Eliminierung begleitenden Substitution nach dem additiven Schema von 31% auf 77% der Gesamtreaktion.

Wenn man annimmt, daß wie bei den übrigen 2-Halogen-naphthalinen auch bei der Fluorverbindung die Eliminierung nur zu 1.2-Naphthin führt, kann man auch hier entsprechend die Anteile der beiden Substitutionstypen ermitteln. Die Versuche Nr. 5 und 7 mit 2-Fluor-naphthalin korrespondieren mit 1 und 4 für das 1-Isomere und weisen auf die Beteiligung von 30 bzw. 78% des Additionsmechanismus. Die zahlenmäßige Übereinstimmung dieses Konkurrenzphänomens für 1- und 2-Fluor-naphthalin gilt natürlich nur für unsere Reaktionsbedingungen (vgl. dagegen l. c.<sup>4)</sup>).

Die Untersuchung des Verhältnisses von Eliminierungs- zu Additionsmechanismus in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sollte zum Ver-

<sup>7)</sup> R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. 91, 1453 [1958].

hältnis der *RG*-Gleichungen der beiden geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte führen. Wir haben uns auf das 1-Fluor-naphthalin beschränkt und dieses mit wechselnden, aber im Gegensatz zu den Versuchen 1–7, definierten Konzentrationen an Lithium-piperidid und Piperidin umgesetzt (s. Tab. 2). Im destillierten basischen Rohprodukt wurden die Ausbeuten an I und II mittels Infrarotanalyse bestimmt.

Tab. 2. Umsetzungen des 1-Fluor-naphthalins mit Lithium-piperidid und Piperidin in sied. Äther; *Q* ist das Verhältnis, in dem Eliminierungs- und Additionsmechanismus an der nucleophilen Substitution beteiligt sind (Fehlergrenze der Isomerenbestimmung  $\pm 1.5\%$ )

Nr.	Anfangskonz. in mMol//			IR-Analyse des Produkts		<i>Q</i>
	1-Fluor-naphthalin	Lithium-piperidid	Piperidin	Reinausb. an I + II in % d. Th.	Proz. Verh. I:II	
8	294	440	0	26	29.7:70.3	
9	168	370	300	57	31.4:68.6	
10	181	236	392	87	41.4:58.6	5.15
11	145	188	578	81	45.5:54.5	3.51
12	109	142	568	90	52.8:47.2	2.07
13	140	182	728	85	53.5:46.5	1.98
14	80.5	105	525	85	58.0:42.0	1.50
15	194	253	1010	90	61.4:38.6	1.23
16	57.8	75.3	525	72	65.0:35.0	1.00
17	134	173	1330	88	75.7:24.3	0.53
18	40.5	52.7	525	56	79.8:20.2	0.41
19	25.0	250	500	85	35.5:64.5	11.7
20	16.7	167	500	90	40.3:59.7	5.80
21	12.5	125	500	83	46.9:53.1	3.14
22	10.0	100	500	95	49.0:51.0	2.68
23	8.33	83.3	500	89	53.3:46.7	2.00
24	7.15	71.5	500	99	54.5:45.5	1.86
25	6.25	62.5	500	95	57.4:42.6	1.56
26	5.55	55.5	500	87	57.7:42.3	1.53
27	5.00	50.0	500	95	58.0:42.0	1.50

Die Gesamtausbeuten am Isomerenmisch I + II sind in Einklang mit früheren Beobachtungen<sup>7)</sup> gering, wenn Lithium-piperidid in Abwesenheit von freiem Piperidin reagiert<sup>8)</sup>. Sie nähern sich dagegen mit steigendem Überschuß an Lithium-piperidid und noch größerem Überschuß Piperidin einer quantitativen. Bei einigen Versuchen, z. B. Nr. 18 (niedrige Lithium-piperidid-Konzentration), dürfte die Umsetzung noch nicht vollständig gewesen sein.

Für die Reaktion des Fluorbenzols mit Lithium-piperidid in Gegenwart von Piperidin in Äther, d. h. also für die Freisetzung des Benz-ins aus Fluorbenzol, fanden wir früher folgende *RG*-Gleichung leidlich erfüllt<sup>8)</sup>:

$$\frac{d(\text{Arin})}{dt} = k_E \frac{(\text{Ar-F})(\text{Li-piperidid})}{(\text{Piperidin})} \quad (3)$$

Das Piperidin vermag die *RG*-bestimmende *o*-Metallierung des Fluorbenzols wieder rückläufig zu gestalten; das  $k_E$  entspricht dem  $k_a k_b / k'_a$  der früheren Ableitung<sup>8)</sup>

<sup>8)</sup> R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. **92**, 192 [1959].

Für die Umsetzung *nichtaktivierter* Arylhalogenide mit Lithiumamiden im Rahmen des additiven Substitutionsmechanismus liegen kaum kinetische Erfahrungen vor. Nimmt man in Analogie zu den gut untersuchten Substitutionen *aktivierter* Halogenide die erste Reaktionsordnung in bezug auf beide Teilnehmer an, so ergibt sich

$$\frac{d(\text{IV})}{dt} = k_A (\text{Ar-F})(\text{Li-piperidid}) \quad (4)$$

Das Verhältnis, in dem Eliminierungs- und Additionsmechanismus bei 1-Fluornaphthalin zum Zug kommen, sollte somit lediglich eine *Funktion der Piperidin-Konzentration* sein, von der des Lithium-piperidids aber nicht abhängen:

$$Q = \frac{RG(\text{Elimin.})}{RG(\text{Addition})} = \frac{d(\text{III})}{d(\text{IV})} = \frac{k_E/k_A}{(\text{Piperidin})} = \frac{\text{Produkt (Elimin.)}}{\text{Produkt (Addition)}} \quad (5)$$

Überraschenderweise lehrt die Tab. 2, daß eben dieses Verhältnis der beiden Mechanismen eine Funktion ist, in der das *Lithium-piperidid* im Zähler auftritt:

$$Q = f \frac{(\text{Li-piperidid})^n}{(\text{Piperidin})^m} \quad (6)$$

Wie zu erwarten, geht mit zunehmender Piperidin-Konzentration der Anteil des Eliminierungsmechanismus zurück (z. B. Verss. 11, 13, 17). Die Versuche 14, 16 und 18 sowie 19–27 mit jeweils gleichen Piperidin-Konzentrationen zeigen, wie mit abnehmender Konzentration an Lithium-piperidid der additive Mechanismus in den Vordergrund tritt. Nur bei Nr. 8 und 9 bleibt die Konzentration des Piperidins hinter der des Lithium-piperidids zurück; in beiden Fällen tritt ausschließlich die Eliminierung zum 1.2-Naphthin auf.

In Funktion 6 galt es nun, die Exponenten  $n$  und  $m$  zu ermitteln. Die Gleichung

$$Q = \frac{\text{Produkt (Eliminierung)}}{\text{Produkt (Addition)}} = \frac{\% \text{ II}}{70 - \% \text{ II}} \quad (7)$$

gilt nur dann, wenn man nicht die Anfangskonzentration des Lithium-piperidids einsetzt, sondern zwischen den Grenzwerten der Anfangs- und Endkonzentration integriert. Eine einfache Näherung bietet das Einsetzen von

$$(\text{Li-piperidid}) = (\text{Li-piperidid})_0 - \frac{1}{2}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F})_0$$

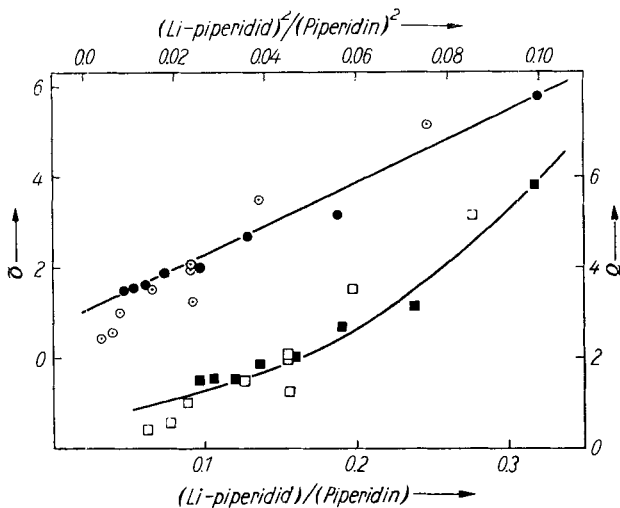
in Gleichung 7. Vor allem bei den Verss. 19–27, bei denen die Konzentration an Lithium-piperidid 10 mal höher ist als die des Fluor-naphthalins, kann diese Näherung als sehr gut gelten. Die Abbild. zeigt, daß  $Q$  keine lineare Funktion von  $(\text{Li-piperidid}/\text{Piperidin})$  ist, sondern sich lediglich gut als Gerade gemäß

$$Q = 1.0 + 48 \left( \frac{\text{Li-piperidid}}{\text{Piperidin}} \right)^2 \quad (8)$$

wiedergeben läßt.

Angeichts einiger oben vernachlässigter Faktoren legen wir auf die empirische Funktion 8 keinen großen Wert. Das Lithium-piperidid wurde aus Phenyl-lithium und Piperidin bereitet; das mit der Organolithiumverbindung von der Herstellung

her eingeschleppte Lithiumbromid blockiert einen Teil des Lithium-piperidids durch Bildung eines Komplexes, der in der Eliminierung *inaktiv* ist<sup>9)</sup>. Auch das Assoziationsgleichgewicht des Lithiumamids wurde nicht berücksichtigt<sup>10)</sup>.



1-Fluor-naphthalin und Lithium-piperidid. Abhängigkeit des Verhältnisses von Eliminierungs- und Additionsmechanismus ( $Q$ ) von den Konzentrationen des Lithium-piperidids und Piperidins. Die mit  $\circ$   $\bullet$  wiedergegebenen Meßdaten beziehen sich auf linke Abszisse und obere Ordinate, die  $\square$   $\blacksquare$  auf den rechten und unteren Achsenmaßstab.  $\bullet$  und  $\blacksquare$  kennzeichnen die hier zuverlässigeren Versuche 19–27 der Tab. 2

Diese Vernachlässigungen vermögen aber nicht das Auftreten des Lithium-piperidids im Zähler der Funktion 6 vorzutauschen. Das Lithium-piperidid muß in die Eliminierungsreaktion mit einer höheren Reaktionsordnung eingehen als in die Addition zu IV. Man könnte sich vorstellen, daß eine zweite Molekel Lithium-piperidid bei der LiF-Abspaltung aus 2-Lithium-1-fluor-naphthalin (zum Mech. vgl.<sup>8)</sup>) Hilfestellung bietet. Die kinetischen Messungen der 1.2-Naphthin-Bildung aus 1-Fluor-naphthalin (s. Tab. 3) sind jedoch kaum mit einer höheren Reaktionsordnung als 1 bezüglich des Lithium-piperidids vereinbar. Andererseits ist für die additive Substitution eine nullte Reaktionsordnung für Lithium-piperidid undenkbar; 1-Fluor-naphthalin tritt mit Piperidin allein in sied. Äther gar nicht in Reaktion.

Wenngleich das Problem noch ungelöst ist, seien einige mögliche Anhaltspunkte aufgezeigt. Die Aktivität des freien und des im Autokomplex gebundenen Lithium-piperidids kann für die beiden Substitutionsmechanismen verschieden sein. Daß die Solvation durch Piperidin die Bildung des Anions IV stärker fördert als den Eliminierungsmechanismus, erscheint plausibel; wie weit bei hohen Lithium-piperidid-Konzentrationen eine Komplexbildung das freie Piperidin blockiert, ist eine offene Frage. Auch können die RG-bestimmenden Akte der beiden Mechanismen mit und ohne Umlagerung unterschiedliche Salzeffekte aufweisen. Schließlich sei darauf hin-

<sup>9)</sup> Unveröffentl. Versuche von W. MACK.

<sup>10)</sup> R. HUISGEN, H. KÖNIG und N. BLEEKER, Chem. Ber. 92, 424 [1959].

gewiesen, daß wir lediglich vom Eliminierungsmechanismus der Halogenaromaten konkrete und experimentell gut fundierte Vorstellungen haben. Die Formulierung der Substitution ohne Umlagerung über die Zwischenstufe IV ist nur eine Extrapolation aus dem Verhalten *aktivierter* Aryl-halogenide.

Noch nicht in der Reihe der Halogen-benzole oder -toluole<sup>7)</sup>, sondern erstmals bei den Halogen-naphthalinen, und zwar nur bei den *Fluoriden*, konkurriert ein Mechanismus *ohne* Umlagerung mit dem Weg über das Arin. Ist bei den Fluor-naphthalinen die Substitution ohne Umlagerung rascher als bei den anderen Halogen-naphthalinen, oder sind *RG*-Unterschiede der Naphthin-Bildung für die Sonderstellung des Fluorids verantwortlich? Wir haben die Substitutionsgeschwindigkeit des 1-Fluor- und 1-Chlor-naphthalins mit Lithium-piperidid unter Konzentrationsbedingungen gemessen, die den Arin-Mechanismus begünstigen. Die Messungen, die bis zu 60–80-proz. Umsatz

Tab. 3. Kinetik der Reaktionen der 1-Halogen-naphthaline mit Lithium-piperidid und Piperidin in Äther bei 20°

Nr.	1-Halogen-naphthalin Hal	mMol/l	Lithium-piperidid mMol/l	Piperidin mMol/l	$10^4 \cdot k_2$ (l/sec. Mol)
28	F	157	314	314	10.4
29	F	149	339	339	9.7
30	F	182	291	436	7.1
31	F	140	400	600	6.6
32	Cl	183	365	365	10.5
33	Cl	178	408	408	10.3, 10.8
34	Cl	145	333	500	16.5

ausgeführt wurden, zeigen für die Fluorverbindung die bekannte negative Amin-abhängigkeit<sup>8)</sup>. Im Gegensatz zum Chlorbenzol<sup>8)</sup> steigt bereits beim 1-Chlor-naphthalin die Konstante der Reaktion 2. Ordnung mit der Piperidin-Konzentration.

Die Substitution des Chlor-naphthalins vollzieht sich im Bereich höherer Piperidin-Konzentrationen nur 2–4 mal rascher als die der Fluorverbindung. Der kinetische Versuch Nr. 30 entspricht annähernd dem präparativen Nr. 10, bei dem schon zu 16% der additive Mechanismus abläuft. Aber auch unter den Bedingungen der „Zutropf-methode“ (s. Tab. 1), die den additiven Reaktionsweg noch stärker fördern, folgt die Substitution beim 1-Chlor-naphthalin noch vollständig dem Weg über das 1.2-Naphthin (III). Man kann daraus abschätzen, daß sich die Substitution ohne Umlagerung (Additionsmech.) beim 1-Fluor-naphthalin *mindestens 20 mal rascher* als beim Chloraromaten abspielt.

Diese Reaktionsfolge  $F > Cl$  stützt zweifellos den Analogieschluß von der *aktivierten* nucleophilen Substitution auf einen additiven Mechanismus der Reaktion der Fluor-naphthaline *ohne* Umlagerung. Für die Umsetzung der Halogenbenzole mit Natrium-methylat bei 202.5° fanden M. LIVERIS und J. MILLER<sup>11)</sup> das Verhältnis der spezif. *RG* der F- und Cl-Verbindung zu ca. 100<sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> Chem. and Ind. 1957, 954.

<sup>12)</sup> Vgl. dagegen B. TRONOV und E. KRÜGER, J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 1270 [1926]; C. 1927 II, 1145, die für die gleiche Umsetzung die Folge  $J > Br > Cl > F$  angaben.

Weitere Beispiele für nucleophile Substitutionen nichtaktivierter Aromaten ohne Umlagerung bieten die Einwirkung von Kaliumamid in flüss. Ammoniak auf Fluor-naphthaline<sup>13)</sup> oder Trimethylanilinium-bromid<sup>14)</sup> sowie die von Natriumamid + Piperidin auf die Naphthyl-methyl-sulfone<sup>4)</sup>. Auch die Umsetzungen der Halogen-naphthaline mit freiem Piperidin bei 250°<sup>15)</sup> u. ä. Aminolysen sind hier anzuführen. Unter den Hochtemperaturreaktionen vollzieht sich die Alkalischemelze der Aryl-sulfonate normalerweise *ohne* und nur bei elektronenanziehender Substitution *mit* Umlagerung<sup>16)</sup>. Beim Druck-Phenolprozeß, der alkalischen Chlorbenzol-Hydrolyse bei 350°, konkurrieren nach einer schönen Untersuchung von J. D. ROBERTS beide Mechanismen miteinander<sup>17)</sup>.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung dieses Arbeitsprogramms. Fräulein E. ANNESER sei für fleißige Hilfe bei den kinetischen Messungen gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Fluor-naphthaline und Lithium-piperidid in Äther*

Die Substitutionen 1–7 der Tab. 1 wurden mit einer „Zutropfmethode“ ausgeführt, deren experimentelle Ausführung schon früher am Beispiel des 1-Chlor-naphthalins beschrieben wurde<sup>6)</sup>; dort wurde auch zur *Infrarotanalyse der Naphthyl-piperidine* alles Notwendige mitgeteilt.

Die Reaktionsbedingungen der Verss. 8–27 (Tab. 2) seien am *Beispiel der Nr. 20* skizziert: In einen frisch ausgeflämmten 1-l-Dreihalsschlickkolben mit Intensivrückflußkühler und Rührmotor (Hg-Verschluß) wurden 477 ccm Äther aus einem Meßgefäß unter trockenem Stickstoff eingebracht; der Äther stand über frischem Na-Draht und wurde ohne Berührung mit feuchter Luft in das Meßgefäß eindestilliert. 83 ccm einer 1.2*n* äther. *Phenyl-lithium-Lösung* (100 mMol), aus Brombenzol bereitet, wurden unter Reinstickstoff eingetragen. Bei der Zugabe von 40 ccm scharf getrocknetem *Piperidin* (400 mMol) trat ein farbl. Niederschlag auf, der sich in der Siedehitze löste. Unter Stickstoffdusche wurden 1.46 g *1-Fluor-naphthalin* (10 mMol) im Wägegglas eingeworfen. Nach 14stdg. Rückflußkochen wurde die klare gelbe Lösung unter Eiskühlung und Rühren mit 10-proz. wäbr. Salzsäure vorsichtig hydrolysiert und die abgetrennte Ätherphase weitere 3mal mit Salzsäure ausgezogen. Die basischen Produkte wurden aus den vereinigten sauren Extrakten nach Versetzen mit überschüss. Natronlauge in Äther aufgenommen. Nach Trocknen über KOH wurde der Äther über eine kleine Kolonne, alsdann das Piperidin i. Wasserstrahlvak. bis zur Badtemp. 100° abdestilliert. Bei der anschließenden Hochvak.-Dest. des Rückstandes bemühten wir uns

<sup>13)</sup> R. S. URNER und F. W. BERGSTROM, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2108 [1945].

<sup>14)</sup> J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOW, H. E. SIMMONS und L. A. CARLSMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 601 [1956].

<sup>15)</sup> E. LELLMANN und M. BÜTTNER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **23**, 1383 [1890]; E. BERLINER, M. J. QUINN und P. J. EDGERTON, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5305 [1950]; K. R. BROWER und E. D. AMSTUTZ, *J. org. Chemistry* **18**, 1075 [1953]; J. F. BUNNETT und T. K. BROTHERTON, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 155 [1956].

<sup>16)</sup> *p*-Benzol-disulfonat gibt bei gelinder Kalischemelze *m*-Hydroxy-benzolsulfonat: L. BARTH und C. SENHOFER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **9**, 969 [1876]. Die 3 isomeren Brom-benzol-sulfonate liefern Resorcin: H. LIMPRICHT, ebenda **7**, 1349 [1874].

<sup>17)</sup> A. T. BOTTINI und J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1458 [1957]; vgl. auch R. N. SHREVE und C. J. MARSEL, *Ind. Engng. Chem.* **38**, 254 [1946].



nicht um eine scharfe Fraktionierung, sondern unterwarfen die 1.95 g Destillat unmittelbar der Infrarotanalyse. Das Produkt enthielt 1.135 g *II* und 0.766 g *I*; das entspricht einer Gesamtausb. von 90 % d. Th. und einem Isomerenverhältnis von 40.3:59.7. Der Auswertung der IR-Analysen wurden Eichkurven zugrundegelegt, die sich auf 10 künstliche Mischungen stützten.

Die Reaktionsdauer der übrigen Versuche der Tab. 2 wurde auf Grund der kinetischen Erfahrungen auf praktisch vollständigen Verbrauch des 1-Fluor-naphthalins bemessen. Beim Versuch 27 waren dazu 40 Stdn. erforderlich.

#### *Ausführung der kinetischen Messungen*

Die Bestimmungen entsprachen den für Halogen-benzole + Lithium-piperidid beschriebenen<sup>8)</sup>. Bedingt durch die unterschiedlichen analytischen Methoden, zeigten die  $k_2$ -Werte für 1-Fluor-naphthalin etwa  $\pm 8\%$ , die für 1-Chlor-naphthalin  $\pm 5\%$  Fehlerstreuung.

---

EMIL BUCHTA und GERHARD SATZINGER<sup>1)</sup>

## Partiell hydrierte substituierte Biphenyl-carbonsäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 24. Oktober 1958)

Unter der Einwirkung von Piperidin kondensieren sich Brenztraubensäure und Aceton zur  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl-lävulinsäure, die beim Erwärmen mit Eisessig/konz. Salzsäure zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetyl-acrylsäure (IV) dehydratisiert wird. Mit 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) bildet IV 1.3.4-Trimethyl-6-acetyl- $\Delta^3$ -tetrahydrobenzoensäure. Methyl-vinyl-phenyl-carbinol und 2-[*p*-Methoxy-phenyl]-butadien-(1.3), die durch 1.2-Addition von Phenyl-lithium bzw. *p*-Methoxy-phenyl-lithium an Methyl-vinyl-keton dargestellt werden, geben nach Diels-Alder mit  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure jeweils ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen strukturisomeren partiell hydrierten Biphenyl-carbonsäuren, deren Struktur durch Überführung in schon bekannte bzw. neu synthetisierte Substanzen bewiesen wird.

Vor einigen Jahren berichtete der im Titel Erstgenannte über die Verwendung von  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein<sup>2)</sup> bzw. von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrylsäure<sup>3)</sup> als philodienen Komponenten für Synthesen nach Diels-Alder. Die Kombination dieser ungesättigten Verbindungen mit 1-Vinyl-3.4-dihydro-naphthalin-Derivaten schien einen verhältnismäßig einfachen Weg zu den von K. MIESCHER und Mitarbb.

---

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. G. SATZINGER, Univ. Erlangen 1958 (experimentell abgeschlossen im August 1957).

<sup>2)</sup> Chem. Ber. **81**, 254 [1948].

<sup>3)</sup> Naturwissenschaften **35**, 255 [1948].