

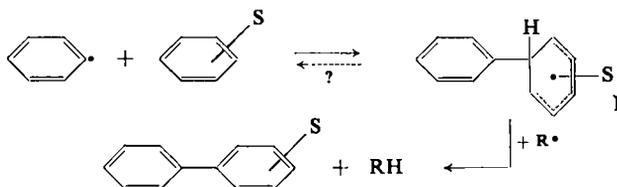
RUDOLF GRASHEY<sup>1)</sup> und ROLF HUISGEN

## Die Reaktion des Phenyl-azo-triphenylmethans mit Pyridin; ein Beitrag zur Frage der Zwischenstufe bei der radikalischen Phenylierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 3. Juni 1959)

Eine bei der Phenylierung des Pyridins mittels zerfallenden Phenyl-azo-triphenylmethans erhaltene Verbindung  $C_{30}H_{23}N$ <sup>3)</sup> wurde durch eindeutige Synthese als 2-Phenyl-5-trityl-pyridin erkannt. Die mechanistischen Konsequenzen – Abfangen eines Phenyl-Adduktradikals mit Tritylradikal – werden diskutiert.

Die radikalische Phenylierung aromatischer Verbindungen beansprucht als Methode zur Synthese unsymmetrisch substituierter Biaryle präparatives Interesse<sup>2)</sup>. Schon dieser Reaktionsablauf lehrt, daß das Phenylradikal nicht den kerngebundenen Wasserstoff attackiert, sondern mit dem aromatischen Kohlenstoffgerüst in Bindungsbeziehung tritt. Ein gleichzeitiger Platzwechsel von eintretendem Phenyl und austretendem Wasserstoffatom würde einer Substitution ohne Zwischenstufe entsprechen. Die Analogie mit den Mechanismen der elektrophilen und nucleophilen aromatischen Substitution legt dagegen auch hier das Auftreten einer *Zwischenstufe* mit endlicher Lebensdauer nahe; ein solches Adduktradikal I sollte Resonanzstabilisierung aufweisen.



Anschließend gibt I seinen Wasserstoff entweder an ein Radikal R oder an eine Verbindung mit gerader Elektronenzahl ab. Der letztere Fall findet sich im Radikal-kettenzerfall des Benzoylperoxyds realisiert, der mit zunehmender Konzentration an Bedeutung gewinnt<sup>2b)</sup>. Die erstgenannte Abschlußreaktion wurde mit Phenyl-azo-triphenylmethan als Phenylgenerator nachgewiesen<sup>3)</sup>.

Kinetische Isotopeneffekte sollten Auskunft geben, ob die Lösung der CH-Bindung in I in einem *geschwindigkeitsbestimmenden* Akt auftritt. Nach mehreren negativen Versuchen<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Dissertat. R. GRASHEY, Univ. München 1958.

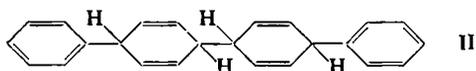
<sup>2)</sup> Übersichten: a) W. E. BACHMANN und R. A. HOFFMAN, *Org. Reactions* **2**, 224 [1944]; b) D. R. AUGOOD und G. H. WILLIAMS, *Chem. Reviews* **57**, 123 [1957].

<sup>3)</sup> R. HUISGEN und H. NAKATEN, *Liebigs Ann. Chem.* **586**, 70 [1954].

<sup>4)</sup> R. A. MILYUTINSKAYA, K. S. BAGDASARYAN und E. A. ISRAILEVICH, *J. physik. Chem.* (russ.) **31**, 1019 [1957]; C. C. PRICE und R. J. CONVERY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2941, 6579 [1957]; **80**, 4101 [1958]; C. SHIH, D. H. HEY und G. H. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 1871.

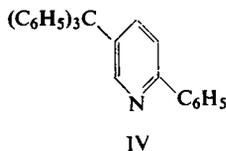
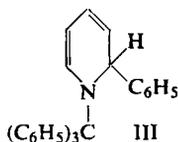
beobachteten jüngst E. L. ELIEL, Z. WELVART und S. H. WILEN<sup>5)</sup> Isotopeneffekte bis zu 2.9 beim Zerfall von Diaroyl-peroxyden in Deuterobenzol. Die Zunahme des Isotopeneffekts mit steigender Konzentration des Radikalgenerators spricht gegen eine Substitution ohne Zwischenstufe; sie ist dagegen mit einem Gleichgewicht von I mit den Komponenten oder mit dem Eingehen von I in konkurrierende Nebenreaktionen vereinbar.

Bei geringer Stationärkonzentration an Radikalen  $R^{\cdot}$  sollte I dimerisieren. D. L. F. DE TAR und R. A. J. LONG<sup>6)</sup> isolierten jüngst Tetrahydro-quaterphenyl II und 1.4-Dihydro-biphenyl neben Biphenyl aus den Zerfallslösungen des Benzoylperoxyds in Benzol bei hoher Verdünnung. Bei der Phenylierung des Anthracens erhielten R. O. C. NORMAN und W. A. WATERS<sup>7)</sup> u. a. das 10.10'-Diphenyl-9.10.9'.10'-tetrahydro-bianthryl-(9.9'), zweifellos aus der Dimerisation des hier stabileren Adduktradikals hervorgehend.



Die konstitutionelle Klärung eines Nebenproduktes einer früher beschriebenen radikalischen Phenylierung bietet einen weiteren Beweis für das Auftreten von Zwischenstufen gemäß I. Aus der Zerfallslösung des *Phenyl-azo-triphenylmethans* in *Pyridin* isolierten R. HUISGEN und H. NAKATEN<sup>3)</sup> neben den normalen Produkten Phenyl-pyridin (40% d. Th.) und Triphenylmethan (54% d. Th.) in bis zu 21-proz. Ausbeute eine Verbindung  $C_{30}H_{23}N$  mit Schmp. 213° (im folgenden A) die als tritylsubstituiertes Phenyl-pyridin aufgefaßt wurde. D. H. HEY, C. J. M. STIRLING und G. H. WILLIAMS<sup>8)</sup> fanden die gleiche Verbindung und sprachen sie aufgrund des IR-Spektrums als Derivat des 2-Phenyl-pyridins an. Die für wahrscheinlich gehaltene Konstitution eines 2-[4-Triphenylmethyl-phenyl]-pyridins konnte durch Synthese dieser Verbindung widerlegt werden.

Wir fanden, wie zu erwarten, 2-Phenyl-pyridin stabil gegenüber dem Tritylradikal. Wahrscheinlicher war, daß das primäre Adduktradikal der Phenylierung gemäß I vom freien Tritylradikal, in den Zerfallslösungen des Phenyl-azo-triphenylmethans in beachtlicher Konzentration vorhanden, abgefangen wurde. Für die Konstitution III eines 1-Trityl-2-phenyl-1.2-dihydro-pyridins ( $C_{30}H_{25}N$ ) schien sogar eine Synthese zu sprechen. Das aus Pyridin und Phenyl-lithium<sup>9)</sup> erhaltene Addukt wurde mit Tritylchlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt. Neben 2-Phenyl-pyridin (61% d. Th.) und Tritan (71% d. Th.) wurden 1.3% d. Th. der farbl. Verbindung A erhalten.



Das UV-Spektrum von A entsprach nicht einem 1-Alkyl-2-phenyl-1.2-dihydro-pyridin; auch begünstigten die CH-Analysen eine  $H_{23}$ -Formel. In Gegenwart von

<sup>5)</sup> J. org. Chemistry **23**, 1821 [1958].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 4742 [1958].

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] **1958**, 167.

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] **1955**, 3963.

<sup>9)</sup> K. ZIEGLER und H. ZEISER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1847 [1930].

Platin in Eisessig nahm A 3 Moläquivv. Wasserstoff auf; die Hydrobase zeigte bei 2940/cm eine NH-Bande. Der Pyridinstickstoff in A ist also unsubstituiert.

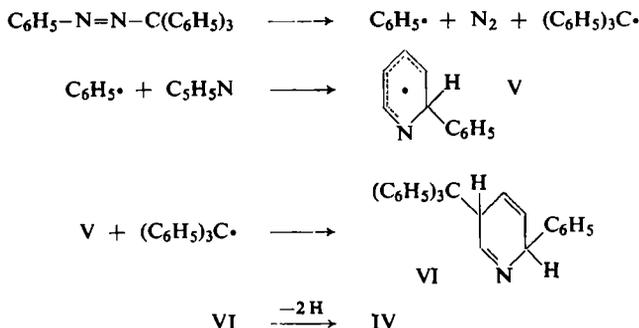
Weniger wahrscheinlich als eine Abwanderung des Tritylrestes vom Stickstoff in die Position 6 unter den milden Bedingungen der radikalischen Phenylierung erschien uns eine Aufnahme des Tritylradikals in der Stellung 5 des Adduktradikals. Das 2-Phenyl-5-trityl-2.5-dihydro-pyridin sollte dann bei der Dehydrierung IV liefern.

Tatsächlich zeigt eine unzweideutige Synthese, daß A identisch mit 2-Phenyl-5-trityl-pyridin (IV) ist. Das durch Tritylierung von Pyridon-(2) und Umsetzung mit Phosphoroxchlorid erhaltene 2-Chlor-5-trityl-pyridin<sup>10</sup> gab mit Phenyl-lithium IV, in allen Eigenschaften mit A identisch. Die Reaktion des 3-Trityl-pyridins mit Phenyl-lithium lieferte sogar eine bessere Ausbeute an A (57% d. Th.).

Das IR-Spektrum von A erscheint mit der Formel IV wohl vereinbar. Die Durchmusterung der CH-Wagging-Schwingungen substit. Pyridine<sup>11</sup> bestätigte die Erwartung, daß man den Pyridinstickstoff wie einen Substituenten am Benzolkern behandeln darf. Die Banden bei 842 und 893/cm dürften den Wagging-Schwingungen 1.2.4-trisubstituierter Benzole entsprechen. Die breiten Banden gegen 700 und 740/cm gehen auf die vier einfach-substituierten Benzolkerne der Formel IV zurück. Bei 1450–1600/cm finden sich die aromatischen CC- und CN-Valenzschwingungen.

Die Synthese von IV über das Pyridin-Phenyllithium-Addukt ist aufschlußreich im Zusammenhang mit der Bildung von A bei der radikalischen Phenylierung. Erst die Möglichkeit, die anionische Ladung auf dem Stickstoff unterzubringen, gestattet eine nucleophile Substitution des Pyridinkerns. Dennoch entfaltet auch die Stellung 5 nucleophile Aktivität gegenüber dem Tritylchlorid bzw. dessen Carboniumion.

Das Pyridin zeigt einen partiellen Geschwindigkeitsfaktor 1.8 beim Eintritt des Phenylradikals in die Position 2<sup>11</sup>). Obwohl somit die Grenzformel mit ungepaartem Elektron auf dem Pyridinstickstoff energetisch begünstigt erscheint, findet die Rekombination mit dem Tritylradikal in beträchtlichem Ausmaß in 5-Position statt. Ob das vermutete 2-Phenyl-5-trityl-2.5-dihydro-pyridin (VI) unter Bildung von IV disproportioniert oder ob es durch Radikale dehydriert wird, ist eine offene Frage; auch die Möglichkeit einer Autoxydation bei der Aufarbeitung schließen wir nicht



<sup>10</sup> R. ADAMS, J. HINE und J. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. 71, 387 [1949].

<sup>11</sup> D. R. AUGOOD, D. H. HEY und G. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1952, 2094; vgl. I. c<sup>8</sup>).

aus. Die Frage, warum gerade dieses Rekombinationsprodukt der Primäraddukte der Pyridin-Phenylierung mit Tritylradikal nach Dehydrierung faßbar ist, vermögen wir nicht zu beantworten. Das Formelschema skizziert den Bildungsweg von IV über die Zwischenstufe V.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei verbindlich für eine Sachbeihilfe gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Charakterisierung von A:* Die Darstellung der farbl. kristallisierten Verbindung erfolgte wie früher beschrieben<sup>3)</sup>; der Schmp. wurde bei 214–214.5° gefunden.

Die *Mikrohydrierung*<sup>12)</sup> mit Platindioxyd in Eisessig bei Raumtemp. zeigte H<sub>2</sub>-Aufnahmen von 2.8 bis 3.6 Moläquivv.; die Hydrierbase schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 172–174°. Triphenylmethan fand sich nicht in der Hydrierlösung.

Das *UV-Spektrum* von A in Äthanol zeigt drei charakteristische Maxima bei 230 m $\mu$  ( $\epsilon = 17000$ ), 260 m $\mu$  ( $\epsilon = 18000$ ) und 285 m $\mu$  ( $\epsilon = 16400$ ). Das 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridin zeigt in diesem Gebiet lediglich ein flaches Maximum bei 285 m $\mu$  ( $\epsilon = 3750$ ). Das genannte 1,2-Dihydropyridin-Derivat wurde aus *N*-Methyl-pyridinium-jodid, suspendiert in absol. Tetrahydrofuran, mit Phenyl-lithium (10% Überschuß) bereitet. *1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridin* geht bei 63–64°/0.005 Torr als blaßgelbes, sehr autoxydables Öl über.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N (171.2) Ber. N 8.18 Gef. N 8.08

#### *Reaktion des Pyridins mit Phenyl-lithium und Tritylchlorid*

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ließ man 7 ccm Reinstpyridin (87 mMol) langsam in 78 mMol äther. Phenyl-lithiumlösung (90 ccm) unter Reinststickstoff eintropfen, wobei sich ein gelber Niederschlag ausschied. Nach 4 stdg. Rückflußkochen wurde langsam die Lösung von 20.6 g frisch dest. Tritylchlorid (74 mMol) in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran eingetragen, wobei in exothermer Reaktion eine tiefbraune Lösung resultierte. Nach 6 stdg. Kochen wurde hydrolysiert und in mehr Äther aufgenommen. Der Rückstand der Ätherlösung kristallisierte beim Anreiben mit Methanol durch. Mit der Mutterlauge wurde die gleiche Prozedur mehrfach wiederholt.

Aus dem verbleibenden Ölanteil wurden durch zweimalige Destillation 7.0 g *2-Phenylpyridin* (61% d. Th.) mit Sdp.<sub>11</sub> 133–137° isoliert. Pikrat-Schmp. 175–176° (Lit.<sup>9)</sup>: 174 bis 175°).

Aus den kristallinen Anteilen wurde das *Triphenylmethan* bei 199–201° destilliert und aus Methanol umgelöst: 12.9 g vom Schmp. 90–92.5°.

Der Destillationsrückstand wurde in Benzol gelöst und durch Passieren einer Aluminiumoxydsäule von braunen Schmierer befreit. Aus dem Eluat wurden nach mehrfachem Umlösen aus Benzol 350 mg vom Schmp. 213–213.5° erhalten, die in der Mischung mit A keine Depression zeigten (Ausb. 1.3%) und im IR-Spektrum identisch waren. In einem weiteren Ansatz betrug die Rohausb. an > 200° schmelzendem *IV* gar 3% d. Th.

C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>N (397.5) Ber. C 90.64 H 5.83 N 3.52

C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>N (399.5) Ber. C 90.18 H 6.31 N 3.51

Gef. C 89.97 H 5.90 N 3.57

<sup>12)</sup> N. CLAUSON-KAAS und F. LIMBORG, Acta chem. scand. 1, 884 [1947].

### Synthese des 2-Phenyl-5-trityl-pyridins (IV)

**Reaktion mit Phenyl-lithium:** Wir ließen eine Lösung von 2.0 g 2-Chlor-5-trityl-pyridin (5.6 mMol)<sup>10</sup> in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran in 15 mMol äther. Phenyl-lithiumlösung einfließen. Nach mehrstdg. Kochen ergab Hydrolyse und Abdunsten des Äthers einen dunklen öligen Rückstand, der in Benzol aufgenommen und mit Salzsäure von basischen Anteilen befreit wurde. Nach Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde der Rückstand der Benzollösung i. Hochvak. sublimiert. Digerieren des Sublimats mit Äther und Umlösen aus Benzol führte zu 100 mg 2-Phenyl-5-trityl-pyridin (4.5% d. Th.), mit A in Schmp., Misch-Schmp. und Spektraldaten identisch.

**Aus 3-Trityl-pyridin:** 600 mg dieser Verbindung, aus 2-Chlor-5-trityl-pyridin mit 20 at H<sub>2</sub> in Gegenwart von Raney-Nickel bei 70° erhalten<sup>10</sup>, wurden mit 4.7 mMol äther. Phenyl-lithiums in 25 ccm absol. Toluol umgesetzt und mehrere Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung mit 2maligem Umkristallisieren aus Benzol ergab 420 mg IV (57% d. Th.).

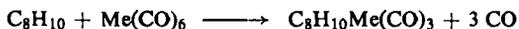
## ERNST OTTO FISCHER, CHRISTOF PALM und HEINZ P. FRITZ

### Über gemischte Cyclooctatrien-metall-carbonyl- $\pi$ -Komplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Eisens

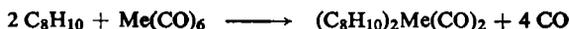
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. Juni 1959)

Durch Umsetzung von Cyclooctatrien-(1.3.5) und -(1.3.6) mit Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> in geeigneten Lösungsmitteln gelang die Darstellung gemischter Achtring-Metall-Carbonyl-Durchdringungskomplexe. Der sich nach



bildende, orangefarbene diamagnetische C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Me(CO)<sub>3</sub>-Typ wurde bei Molybdän und Chrom gefaßt. Ihm liegt das 1.3.5-Isomere zugrunde. Mit Cyclooctatrien-(1.3.6) entsteht dagegen gemäß



unter koordinativer Einbeziehung nur mehr zweier Doppelbindungen in die Metallschale ein mit zwei Achtringen substituierter gelber, diamagnetischer (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Me(CO)<sub>2</sub>-Typ. Er ließ sich bei Molybdän und Wolfram isolieren. Die Größe des Zentralatoms scheint demnach für den entstehenden Komplextyp und seine Stabilität von Bedeutung zu sein. — Mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wie auch mit Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> erhält man neben flüssigem, goldgelbem (1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> als überraschenden neuartigen Typ rotes, kristallines, bis 160° beständiges „Fe<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>“.

Die Chemie der  $\pi$ -Komplexe ungesättigter organischer Carbocyclen hat seit der Entdeckung des Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und der damit einsetzenden raschen Entwicklung auf dem Gebiet der Fünfring- und Sechsringkomplexe die besondere Bevorzugung anionischer wie ungeladener aromatischer 6- $\pi$ -Elektronensysteme viel-