

HARALD GÜNTHER

**Reaktionen von *o*-Dijodbenzol mit Zink<sup>1)</sup>**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg  
und dem Mellon Institut, Pittsburgh, Pa., USA

(Eingegangen am 1. Februar 1963)

Dehydrobenzol wurde bei der Reaktion von *o*-Dijodbenzol (III) mit Zink-Kupfer-Paar in siedendem Tetrahydrofuran als Nebenprodukt nachgewiesen. Bei Reaktionen von III mit Zink in der Gasphase bei 500–550° konnte das Auftreten von Dehydrobenzol wahrscheinlich gemacht werden.

Bei Reaktionen, die unter Metallhalogenid-Abspaltung aus *o*-metallierten Halogenaromaten zur Bildung von Dehydrobenzol<sup>2)</sup> führen, bedient man sich in den meisten Fällen der Alkalimetalle, während von Metallen anderer Gruppen des Periodensystems bisher nur Magnesium<sup>3)</sup> und Quecksilber<sup>4)</sup> Verwendung fanden. Die Eignung von Jodmethyl-zinkjodid als potentielles Methylen zur Synthese von Cyclopropanen<sup>5)</sup> sowie deren Bildung bei der Reaktion eines Zink-Kupfer-Paares mit Methylenjodid in Gegenwart von Olefinen<sup>6)</sup> legten es nahe, das Verhalten von *o*-Dijodbenzol (III) gegenüber Zink zu untersuchen. Da III mit Magnesium *o*-Jod-phenylmagnesiumjodid liefert<sup>7)</sup>, war hier mit der Entstehung von *o*-Jod-phenylzinkjodid oder Dehydrobenzol als dessen Folgeprodukt zu rechnen.

## A. REAKTIONEN IN LÖSUNG

Bei der Reaktion von III mit Zink-Kupfer-Paar in siedendem Tetrahydrofuran erhielt man nach der Hydrolyse 51% Jodbenzol (IV), 18% Benzol und 2% Biphenyl. In der wäßrigen Phase wurden 72% Zinkjodid gefunden.

Die hauptsächliche Bildung von IV läßt Dehydrobenzol als Zwischenstufe der Reaktion kaum vermuten, während die Entstehung von Zinkjodid das Vorliegen von *o*-Jod-phenylzinkjodid bei der Hydrolyse ausschließt. Daß Dehydrobenzol dennoch in einer Nebenreaktion auftritt, konnte durch Abfangen mit geeigneten Dien<sup>3)</sup> nachgewiesen werden. Das zunächst eingesetzte Tetraphenyl-cyclopentadienon (Tetracyclon) wurde unter den Versuchsbedingungen zum Carbinol reduziert<sup>8)</sup>, das sich bei der Aufarbeitung zum 2.3.4.5-Tetraphenylcyclopentenon<sup>9)</sup> isomerisierte.

1) Teile der Dissertat. H. GÜNTHER, Univ. Heidelberg 1961.

2) Übersichten: a) G. WITTIG, *Angew. Chem.* **69**, 245 [1957]; b) R. HUISGEN und J. SAUER, *ebenda* **72**, 91 [1960]; c) H. HEANEY *Chem. Reviews* **62**, 81 [1962].

3) G. WITTIG und L. POHMER, *Chem. Ber.* **89**, 1334 [1956].

4) G. WITTIG und H. F. EBEL, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 20 [1961].

5) G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 1 [1961].

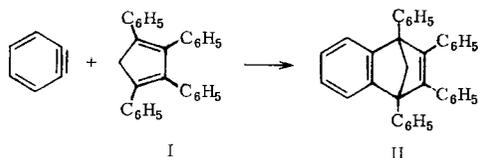
6) a) H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4256 [1959]; b) R. S. SHANK und H. SHECHTER, *J. org. Chemistry* **24**, 1825 [1959].

7) H. HEANEY, F. G. MANN und J. T. MILLER, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 1.

8) Aus Benzophenon erhielt man unter analogen Bedingungen 37% Benzpinakol. Im Falle des sperrigen Tetracyclons wurde die Dimerisierung der primär entstehenden Ketyle verhindert.

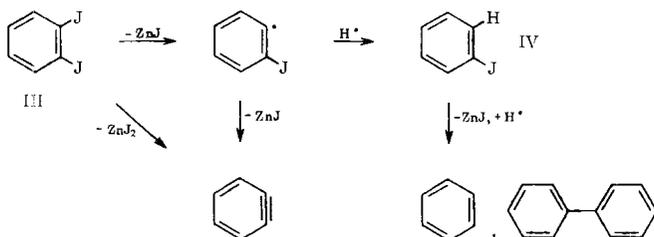
9) N. O. V. SONNTAG und Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2283 [1953].

Daneben ließen sich jedoch 2% 1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin<sup>10)</sup> isolieren. Mit Tetraphenyl-cyclopentadien (I) als Abfangreagens erhielt man 4% 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.4-endomethylen-1.4-dihydro-naphthalin (II). Der Strukturbeweis für II gründet sich neben Analyse, IR- und Protonenresonanz-Spektrum auf die unabhängige Synthese, die, ausgehend von *o*-Fluor-brombenzol, Magnesium und I ein mit II identisches Produkt lieferte.



Diese Befunde machen wahrscheinlich, daß die Reaktion vorwiegend über Jodphenylradikale verläuft. Letztere übernehmen Wasserstoff vom Lösungsmittel, wobei IV gebildet wird, oder werden in untergeordnetem Maße nochmalen enthalogeniert, was zur Entstehung von Dehydrobenzol führt. IV liefert seinerseits bei der weiteren Reaktion mit Zink, möglicherweise über Phenylradikale, Benzol und Biphenyl. Dies konnte in einem getrennten Experiment nachgewiesen werden. Unter gleichen Bedingungen erhielt man aus IV 17% Benzol und 3% Biphenyl; in der wäßrigen Phase fand man Zinkjodid.

Für die Entstehung von Dehydrobenzol kann auch die gleichzeitige Entfernung beider Jodatome von III erwogen werden. Ob *o*-Jod-phenylzinkjodid intermediär kurzlebig auftritt oder ob die Reaktion an der Metalloberfläche stattfindet, bleibt ungeklärt:



Der hier vorgeschlagene Mechanismus gleicht demjenigen, der kürzlich für die Photolyse von III diskutiert wurde<sup>11)</sup>. Hier tritt in einer Nebenreaktion ebenfalls Dehydrobenzol auf, was auch wir schon festgestellt hatten<sup>1)</sup>.

In anderen Lösungsmitteln war keine wesentliche Veränderung der Reaktionsergebnisse zu erreichen. Während in Benzol und Diäthyläther III weitgehend unangegriffen blieb, war in Glykoldimethyläther ebenfalls IV das Hauptprodukt.

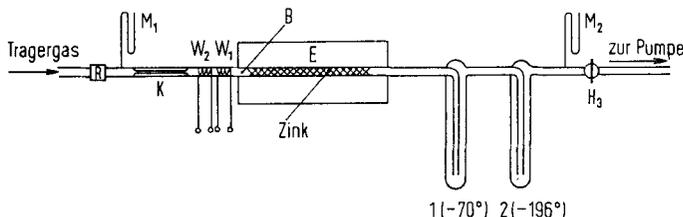
#### B. REAKTIONEN IN DER GASPHASE

Nachdem die Enthalogenierung von III mit Zink in Lösung offensichtlich nur wenig Dehydrobenzol lieferte, versuchte man, durch höhere Reaktionstemperaturen dessen Bildung zu begünstigen. Dazu sollten Versuche in der Gasphase dienen.

<sup>10)</sup> G. WITTIG und E. KNAUSS, Chem. Ber. **91**, 895 [1958].

<sup>11)</sup> J. A. KAMPMEIER und E. HOFFMEISTER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3787 [1962].

Das Prinzip der verwendeten Apparatur (s. Abbild.) findet sich bei H. v. HARTEL und M. POLANYI<sup>12)</sup>. Das Trägergas, in der Regel Stickstoff, passierte ein Reduzierventil R und strömte dann durch eine Kapillare K in das Reaktionsrohr B, das sich in einem elektrischen Ofen E befand. Die an B sich anschließenden Kühlfallen 1 und 2 waren zur Aufnahme der Reaktionsprodukte bestimmt. Zur Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit dienten die beiden Manometer M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>:



Apparatur zur Reaktion von *o*-Dijodbenzol mit Zink in der Gasphase

Zur Ausführung der Reaktion füllte man B mit Zinkgranalien und destillierte III bei einem Druck von 2 Torr aus einem in der Heizwicklung W<sub>1</sub> befindlichen Schiffchen im Trägergasstrom über. Bei 500–550° Ofentemperatur war das Metall in der Ofenmitte flüssig.

Bei Versuchen im Stickstoffstrom fand man hinter dem Reaktionsrohr B und in den Kühlfallen 1 bzw. 2 neben unzersetztem III Biphenylen und Triphenylen. Der wäßrige Auszug des Reaktionsrohres lieferte Zinkjodid. Jodbenzol konnte nur bei einem Versuch gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse von vier Versuchen, die in Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration von III in der Gasphase variieren:

Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration von *o*-Dijodbenzol (III) in der Gasphase

Versuchsnummer	1	2	3	4
Versuchsdauer (Min.)	195	210	195	200
Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (cm/Sek.)	60	120	180	120
Umsatz in %, bez. auf überdestilliertes III	78	66	57	64
Ausb. an Biphenylen in %, bez. auf umgesetztes III	16	15	13	21
Ausb. an Triphenylen in %, bez. auf umgesetztes III	6	6	5	10
Konz. von III in der Gasphase (Mol/ccm × 10 <sup>8</sup> )	0.78	0.46	0.28	0.81

Während für den Umsatz offenbar vornehmlich die Strömungsgeschwindigkeit von Bedeutung ist, hängt die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen auch stark von der *o*-Dijodbenzol-Konzentration ab. Dies zeigt besonders ein Vergleich der Versuche 2 und 4. Ferner führt die hohe Reaktionstemperatur zu einer Krackung von III beziehungsweise der Reaktionsprodukte. Die geringere Kohlenwasserstoff-Ausbeute in Versuch 1 gegenüber der in Versuch 4 bei nahezu gleicher Konzentration von III aber nur halb so großer Strömungsgeschwindigkeit steht damit in Einklang.

Die Entstehung von Biphenylen und/oder Triphenylen wurde bei einer Reihe von Reaktionen, die über Dehydrobenzol verlaufen, beobachtet<sup>3,4,13–15)</sup>. Es galt daher,

<sup>12)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 97 [1931].

<sup>13)</sup> R. S. BERRY, G. N. SPOKES und M. STILES, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3570 [1962].

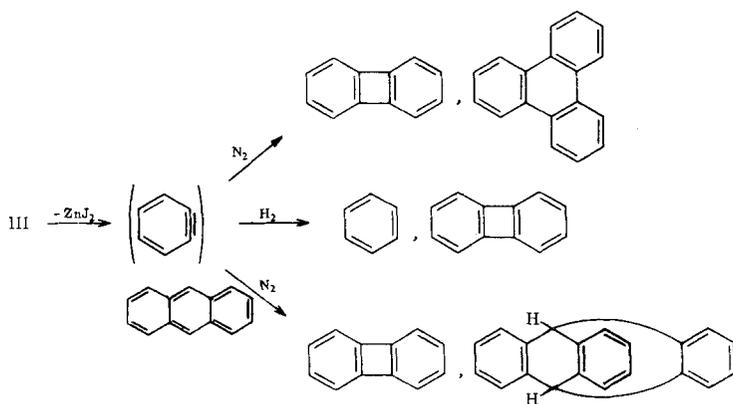
<sup>14)</sup> G. WITTIG und R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **95**, 2718 [1962].

<sup>15)</sup> E. LEGOFF, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3786 [1962].

die Vermutung, daß auch in der hier geschilderten Reaktion Dehydrobenzol als kurzlebige Zwischenstufe auftritt, weiter zu stützen. Da Dimerisierungen von Radikalen durch *Wasserstoff* erfolgreich unterdrückt werden<sup>16,17</sup>), verwendete man diesen als Trägergas. Tatsächlich ließ sich Benzol gaschromatographisch sowie durch sein UV-Spektrum nachweisen. Die Ausbeute wurde zu 3–5% bestimmt, dürfte jedoch höher<sup>18</sup> gelegen haben, da sich bei leichtflüchtigen Verbindungen Verluste durch Trägergastransport nicht vermeiden ließen. Daneben fand man 7% Biphenylen. Triphenylen und Jodbenzol konnten nicht festgestellt werden. In Abwesenheit von Zink blieb III unter den Versuchsbedingungen praktisch unangegriffen. Lediglich eine Spur Jod wurde identifiziert, jedoch kein Benzol.

Dieses Ergebnis ermutigte dazu, Abfangreaktionen mit Dienen durchzuführen. Bei einem ersten Versuch beschickte man die Kühlfalle 1 mit Furan, jedoch konnte kein 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-endoxyd<sup>3)</sup> gefunden werden. Erfolgreicher war ein Versuch, bei dem Anthracen zusammen mit III im Stickstoffstrom durch das Reaktionsrohr geschickt wurde. Nach 190 Min. Reaktionsdauer isolierte man neben 10% Biphenylen 8% Triptycen<sup>18)</sup>; bezogen auf umgesetztes Anthracen betrug die Ausbeute an Triptycen 23%.

Das Ergebnis der geschilderten Reaktionen ist im folgenden Schema zusammengefaßt:



Ein Reaktionsverlauf über Jodphenylradikale, wie er für die Reaktion in Lösung wahrscheinlich ist, tritt hier in den Hintergrund.

So geht die Jodbenzol-Bildung, selbst im Wasserstoffstrom, fast ganz zurück. Auch andere mögliche Folgeprodukte von Jodphenylradikalen, wie *o,o'*-Dijod-biphenyl oder Biphenyl wurden nicht gefunden. Dies ist insofern interessant, als bei Vorversuchen mit Natrium Biphenyl als Hauptprodukt auftrat.

Andererseits bilden die isolierten Reaktionsprodukte eine starke Stütze für intermediär auftretendes Dehydrobenzol. Im Gegensatz zur Reaktion in Lösung genügt

<sup>16)</sup> C. E. H. BAWN und C. F. H. TIPPER, *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 104 [1947].

<sup>17)</sup> F. A. PANETH, W. HOFEDITZ und A. WUNSCH, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 372.

<sup>18)</sup> G. WITTIG und R. LUDWIG, *Angew. Chem.* **68**, 40 [1956].

die hier zur Verfügung stehende Energie offenbar, um dem *o*-Dijodbenzol beide Jodatome zu entreißen. Ob dabei *o*-Jod-phenylzinkjodid eine Vorstufe bildet, kann nicht entschieden werden.

Anzeichen für die Bildung zinkorganischer Verbindungen wurden jedoch nicht beobachtet. Dies spricht gegen die Möglichkeit einer stufenweisen Produktbildung am Metall, die *nicht über Dehydrobenzol* verläuft. Ein solcher Mechanismus wäre auch für die Entstehung von Triptycen aus sterischen Gründen höchst unwahrscheinlich<sup>4)</sup>. Darüberhinaus sollte die Reaktionsfähigkeit der Zwischenprodukte einer derartigen stufenweisen Synthese an der Zinkoberfläche durch eine Art Chemisorption gemildert werden<sup>19)</sup> und hauptsächlich das weniger gespannte Triphenylen<sup>20)</sup> entstehen. Dagegen lassen die bevorzugte Bildung von Biphenylen gegenüber Triphenylen<sup>21)</sup>, die Unterdrückung der Triphenylen-Bildung und das Sinken der Biphenylen-Ausbeute in Anwesenheit von Wasserstoff oder Anthracen, sowie die Diensynthese eine Entstehung der Kohlenwasserstoffe über *C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Radikale* vermuten, sei es in einer homogenen Gasreaktion oder durch heterogene Katalyse an der Glas- bzw. Metalloberfläche<sup>\*</sup>). Der letztgenannte Mechanismus wird vorwiegend für die Triphenylen-Bildung gelten.

In der vorliegenden Reaktion würde man, ebenso wie in der Photolyse von III<sup>1,11)</sup>, der radikalischen Formulierung des Dehydrobenzols<sup>22)</sup> gegenüber der dipolaren<sup>2a)</sup> den Vorzug geben.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. WITTIG, danke ich für großzügige Unterstützung und die Einwilligung zur Veröffentlichung von Teilen meiner Dissertation.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Schmelzpunkte unkorrigiert)

### A. Reaktionen in Lösung

1) *Reaktion von o-Dijodbenzol (III) in Tetrahydrofuran (THF)*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückfluschkühler, erhitzte man unter Stickstoff 20.0 g (300 mMol) *Zink-Kupfer-Paar*<sup>6b)</sup> und 10.0 g (30 mMol) III in 50 ccm abs. THF unter kräftigem Rühren 23 Stdn. zum Sieden. Nach Hydrolyse mit 10 ccm Wasser wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und getrocknet, der Äther über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand an 80 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 3.5 g (58%) *Jodbenzol*,  $n_D^{20}$  1.6188. Mit Cyclohexan folgten 15 mg (0.6%) *Biphenyl* vom Schmp. 63–66° (Mischprobe). Mit Benzol erhielt man 30 mg Harze. In der wäßr. Phase wurden Zink und Jodid in aliquoten Anteilen durch Titration mit *n/10* Komplexon III gegen Eriochromschwarz T bzw. nach Volhard bestimmt. Man fand 1.3 g (19.9 mMol) Zink und 39.6 mMol Jodid, entspr. 19.9 mMol (66%) *Zinkjodid*.

\* *Anm. b. d. Korr.*: Inzwischen konnten I. P. FISHER und F. P. LOSSING (J. Amer. chem. Soc. **85**, 1018 [1963]) das Auftreten von Dehydrobenzol bei der Thermolyse von III wahrscheinlich machen.

19) Vgl. etwa die erhöhte Selektivität des Carbäthoxycarbens in Gegenwart von Kupferpulver: R. HUISGEN und G. JUPPE, Chem. Ber. **94**, 2341 [1961].

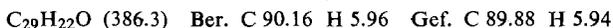
20) Die aus der Verbrennungswärme abgeleitete Resonanzenergie für Biphenylen (R. C. CASS, H. D. SPRINGALL und P. G. QUINCEY, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1188) liegt etwa um 60 kcal/Mol niedriger als der berechnete Wert (R. D. BROWN, Trans. Faraday Soc. **46**, 146 [1950]), während man beim Triphenylen gute Übereinstimmung findet (A. MAGNUS, H. HARTMANN und F. BECKER, Z. physik. Chem. **197**, 75 [1951]). Die Differenz beim Biphenylen geht auf die durch den Vierring in das Molekül eingeführte Spannung zurück, die unabhängig zu 74 kcal/Mol errechnet wurde.

21) Für ähnliche Verhältnisse in anderen Gasphasenreaktionen von Dehydrobenzol vgl. I. c.<sup>4)</sup>, S. 26; I. c.<sup>13)</sup>, S. 3572; I. c.<sup>14)</sup>, S. 2722.

22) H. E. SIMMONS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1657 [1961].

Bei einem Kontrollversuch erhielt man unter gleichen Bedingungen aus 10.0 g (30 mMol) *III* 3.1 g (51%) *Jodbenzol* (Sdp.<sub>16</sub> 73–74°;  $n_D^{20}$  1.6194) und 42 mg (2%) *Biphenyl*, Schmp. 68–69° (Mischprobe). In einem aliquoten Anteil der Reaktionsmischung, der vor der Hydrolyse entnommen wurde, bestimmte man gaschromatographisch 18% *Benzol* (5.5 mMol). In der wäbr. Phase fanden sich 22 mMol (72%) *Zinkjodid*.

2) *Reaktion in Gegenwart von Tetracyclon*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, erhitze man unter Stickstoff 13.0 g (200 mMol) *Zink-Kupfer-Paar* und 19.0 g (50 mMol) *Tetracyclon* in 30 ccm absol. THF zum Sieden. Unter kräftigem Rühren ließ man 6.4 g (20 mMol) *III*, in 10 ccm THF gelöst, im Laufe von 6 Stdn. zutropfen. Man erhitze noch 14 Stdn., hydrolysierte, ätherte aus und vertrieb nach dem Trocknen den Äther über eine Vigreux-Kolonne. Der Rückstand wurde an 300 g Aluminiumoxyd stufenlos chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 0.41 g (10%) *Jodbenzol*,  $n_D^{20}$  1.6171. Mit Cyclohexan/Benzol erhielt man 0.19 g (2.2%) *1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin* vom Schmp. 195–198° (Mischprobe). Danach folgte eine farblose Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol 17.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 161–163° lieferte. Ausb. 46 mMol (92%). Das IR-Spektrum (Gerät Perkin-Elmer, Modell 21) der Verbindung war mit dem für *2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentenon* beschriebenen<sup>9)</sup> identisch.



Mit Benzol eluierte man 0.47 g *Tetracyclon*, Schmp. 212–215° (Mischprobe).

3) *Reaktion in Gegenwart von Tetraphenyl-cyclopentadien (I)*: Analog 2) erhitze man in einem 150-ccm-Dreihalskolben 10.0 g (150 mMol) *Zink-Kupfer-Paar* und 6.5 g (18 mMol) *I* in 50 ccm absol. THF zum Sieden und ließ während 15 Stdn. eine Lösung von 11.5 g (35 mMol) *III* in 20 ccm THF unter kräftigem Rühren langsam zutropfen. Nach weiteren 5 Stdn. ließ man abkühlen, hydrolysierte und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert, die Extrakte getrocknet und das Solvens vertrieben. Dann chromatographierte man stufenlos an 300 g Aluminiumoxyd und eluierte mit Petroläther 3.0 g (42%) *Jodbenzol*,  $n_D^{20}$  1.6209. Mit Cyclohexan/Benzol erhielt man 0.6 g einer Substanz, die nach Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol bei 212–213° schmolz und mit dem nach 4) dargestellten Präparat identisch war (Misch-Schmp., IR-Spektrum). Danach handelte es sich um *1.2.3.4-Tetraphenyl-1.4-endomethylen-1.4-dihydro-naphthalin* (II). Ausb. 1.31 mMol (3.8%). Benzol eluierte 53% des eingesetzten Diens, Schmp. 172–175° (Mischprobe).

4) *1.2.3.4-Tetraphenyl-1.4-endomethylen-1.4-dihydro-naphthalin (II)*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer, gab man unter Stickstoff zu 0.5 g (0.022 g-Atom) *Magnesium*-Spänen 5 ccm absol. THF und einige Tropfen *o*-Fluor-brombenzol. Nach Anspringen der Grignard-Reaktion setzte man rasch 7.4 g (20 mMol) *I* in 25 ccm THF zu und ließ darauf eine Lösung von 3.5 g (20 mMol) *o*-Fluor-brombenzol in 15 ccm THF in dem Maße zutropfen, daß die Grignard-Reaktion stets in Gang blieb. Anschließend erhitze man die Reaktionsmischung 2 Stdn. unter Rückfluß, entfernte das THF i. Vak. und zersetzte den Rückstand mit 10 ccm einer gesätt. wäbr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Die Chromatographie der organischen Produkte an 300 g Aluminiumoxyd lieferte mit Cyclohexan/Benzol (1:2) 4.8 g rohes *II*, Schmp. 207–222° und mit Benzol 43% des eingesetzten *I*. Rohes *II* wurde durch nochmalige Chromatographie gereinigt, Schmp. 213–214°, Reinausb. 3.5 g (40%).



IR-Spektrum: Neben der C=C-Bande bei 1625/cm treten Banden der Methylengruppe bei 1425 und 2980/cm auf. Die Absorption für monosubstituierte Phenylkerne wurde bei 760 und 697/cm gefunden, während eine Bande bei 770/cm dem disubstituierten Kern zugeordnet werden kann.

Für die Aufnahme des Protonenresonanzspektrums (Gerät Varian A 60) wurden 43 mg II in 0.85 ccm  $\text{CDCl}_3$  mit Tetramethylsilan als innerem Standard gelöst. Die Methylengruppe gibt Anlaß für ein AB-Spektrum<sup>23)</sup> mit den Werten  $J_{AB} = 7.2$  Hz;  $\nu_A = 6.78$   $\tau$ ;  $\nu_B = 6.99$   $\tau$ . Eine scharfe Absorption bei 2.85  $\tau$  ist den aromatischen Protonen der monosubstituierten Phenylkerne zuzuschreiben, während die 4 Protonen des *o*-disubstituierten Kerns ein Multipllett mit dem Zentrum bei 3.10  $\tau$  erzeugen. Das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Protonen wurde durch Integration zu 1.1/11.9 gefunden (theoretisch  $1/12$ ).

5) *Reaktion von Jodbenzol (IV) mit Zink-Kupfer-Paar in THF*: Wie unter 1) beschrieben, ließ man 6.1 g (30 mMol) IV mit 20.0 g (0.3 Mol) Zink-Kupfer-Paar in absol. THF reagieren. Bei der Aufarbeitung gewann man 87% des eingesetzten IV zurück. In der wäßr. Phase bestimmte man durch Titration 12% Zinkjodid. Bei einem analogen Ansatz mit 3.1 g (15 mMol) IV analysierte man die Reaktionsmischung gaschromatographisch und fand neben unverändertem IV 17% Benzol und 3% Biphenyl.

### B. Gasphasenversuche

Die Apparatur ist bereits im allgemeinen Teil beschrieben worden (s. Abbild.). Als Reduzierventil diente ein Nadelventil aus Metall. Die verwendete Kapillare hatte folgende Abmessungen: Länge 31.5 cm, Durchmesser 1.17 mm. Die Heizwicklungen aus Megapyr-Draht wurden durch Regeltransformatoren kontrolliert und waren vorher bezüglich ihrer Heizleistung geeicht worden. Den elektrischen Ofen regulierte man auf gleiche Weise. Kühlfalle 1 wurde auf  $-70^\circ$ , Kühlfalle 2 auf  $-196^\circ$  gehalten. Der von einer normalen Vakuum-Ölpumpe erzeugte Druck von 0.2–0.4 Torr genügte, um das Trägergas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von maximal etwa 2 m/Sek. durch das Reaktionsrohr zu saugen. Die Glasteile der Apparatur bestanden aus Jenaer Geräteglas.

1. *Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit*<sup>24)</sup>: Nach POISEULLE ergibt sich die Strömungsgeschwindigkeit  $w$  im Reaktionsrohr zu

$$w = \frac{r^4}{16 \cdot L \cdot \eta \cdot r_R^2} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{p_2} \cdot K \text{ [cm/Sek.]}$$

Mit  $r = 0.06$  cm (Radius der Kapillare),  $L = 31.5$  cm (Länge der Kapillare),  $r_R = 0.4$  cm (Radius des Reaktionsrohres),  $\eta_N = 175 \times 10^{-6}$  poise (Viskosität des Stickstoffs bei  $20^\circ$ ),  $p_1, p_2 =$  am Manometer  $M_1$  bzw.  $M_2$  abgelesener Druck in Torr,  $K =$  Umrechnungsfaktor von Torr auf bar folgt daraus:

$$w \approx 1.25 (p_1^2 - p_2^2)/p_2 \text{ [cm/Sek.]}$$

Für Wasserstoff als Trägergas ergibt sich analog mit  $\eta_H = 88 \times 10^{-6}$  poise (Viskosität des Wasserstoffs)

$$w \approx 2.5 (p_1^2 - p_2^2)/p_2 \text{ [cm/Sek.]}$$

Da sich das Manometer  $M_2$  nicht direkt hinter der Kapillare befand, wurde der Druckabfall im Reaktionsrohr vernachlässigt. Die erhaltenen Werte sind somit keine absoluten Größen, erlauben aber einen Vergleich der Versuche. Dasselbe gilt für die Konzentrationen, die wie folgt errechnet wurden:

<sup>23)</sup> J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill, New York 1959.

<sup>24)</sup> F. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik, 17. Aufl., S. 123, Leipzig 1935.

Das pro Zeiteinheit durch die Apparatur strömende Vol. beim Druck  $p_2$  ist gegeben durch

$$V_2 = w \cdot \pi \cdot r_R^2 \text{ oder } V_2 = 0.5 \cdot w \text{ [ccm/Sek.]}$$

Da die während der Versuchsdauer  $t$  (Sek.) destillierte Menge  $M$  (Mol) an III bekannt war, errechnet sich die Konzentration  $c$  von III in der Gasphase nach

$$c = M/t \cdot V_2 \text{ [Mol/ccm]}$$

2. *Vorbereitung der Versuche:* Um einen Vergleich der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, wurden folgende Bedingungen möglichst genau eingehalten:

75 g *Zinkgranalien* (zincum puriss., Fa. Merck, Darmstadt) wurden in das Reaktionsrohr B gefüllt und dieses in senkrechter Stellung an einem Stativ befestigt. Nun wusch man in der angegebenen Reihenfolge mit 50 ccm dest. Wasser, 100 ccm konz. HCl/Wasser (1:4), 40 ccm konz. HCl/Wasser (1:1), 100 ccm dest. Wasser, 50 ccm Äthanol und zweimal mit je 50 ccm absol. Äther. Danach wurde i. Vak. getrocknet, III in ein Schiffschen eingewogen, dieses in das Reaktionsrohr an die Stelle der Heizwicklung  $W_1$  gebracht und das Rohr unter strömendem Stickstoff angeschlossen. Nach Anbringen der Kühlfallen und des Manometers  $M_2$  spülte man die Apparatur fünf Min. lang mit Stickstoff. Der Ofen wurde aufgeheizt und bei geschlossenem Reduzierventil über den Hahn  $H_3$  evakuiert. Nach Schließen von  $H_3$  füllte man langsam mit Stickstoff und wiederholte diesen Prozeß noch zweimal. Nach 30 Min. hatte der Ofen die Reaktionstemperatur von 500–550° erreicht. Jetzt wurde die Apparatur erneut evakuiert und mit Hilfe von R die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Erst dann wurden die Kühlfallen mit Dewargefäßen versehen. Dieser Zeitpunkt galt als Beginn der Versuchs. Bis zum Versuchsende, in der Regel während einer Zeit von 3 Stdn., stieg die Ofentemperatur auf 580–600°.

Der verwendete Stickstoff entstammte einer Reinstickstoff-Anlage<sup>25)</sup>, der Wasserstoff wurde mit den üblichen Trockenmitteln vorgetrocknet.

3. *Versuche im Stickstoffstrom:* Die Aufarbeitung der Versuche sei an einem Beispiel (Versuch 4, s. Tab.) geschildert:

Nach 200 Min. Versuchsdauer bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 cm/Sek. waren 1.934 g (5.90 mMol) III destilliert. Die organischen Reaktionsprodukte wurden mit Benzol aus den Kühlfallen und dem Reaktionsrohr extrahiert und der Rückstand nach Vertreiben des Solvens an 40 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Petroläther eluierte 0.701 g (2.15 mMol) unverändertes III vom Schmp. 23–25° (Mischprobe). Danach hatten 1.233 g (3.73 mMol) oder 64% der destillierten Menge an III reagiert. Weiter eluierte man 57 mg (21%, bez. auf umgesetztes III) *Biphenylen*, Schmp. 109–111° (Mischprobe). Mit Benzol erhielt man 27 mg (10%) *Triphenylen*, welches mit 1.3.5-Trinitrobenzol das erwartete *Addukt*<sup>4)</sup> lieferte. Gelbe Nadeln, Schmp. 238–239° (Mischprobe). Im wäßr. Extrakt des Reaktionsrohrs bestimmte man Zink und Jodid in aliquoten Anteilen durch Titration und fand 2.48 mMol Zink und 5.12 mMol Jodid, zusammen 2.52 mMol (68%) *Zinkjodid*.

4. *Versuche im Wasserstoffstrom:* 1.640 g (4.97 mMol) III wurden während einer Versuchsdauer von 190 Min. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 175 cm/Sek. durch B destilliert. Die Konzentration von III betrug  $0.5 \times 10^{-8}$  Mol/ccm. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Inhalt der Kühlfallen getrennt in reinem Äthanol gelöst und die Lösungen UV-spektroskopisch untersucht (Gerät Beckman DK 2). Während die Lösung der Kühlfalle 1 die Absorptionskurve von III zeigte, fand man bei der Lösung aus Kühlfalle 2 die für *Benzol* charakteristischen Banden im Gebiet von 240–270  $\mu$ . In einer Probe der gleichen

<sup>25)</sup> H. METZGER und E. MÜLLER in Methoden d. org. Chemie, (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band I/2, S. 321, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

Lösung wurde *Benzol* gaschromatographisch identifiziert. Die Ausbeute ließ sich durch Flächenvergleich auf 3–5% abschätzen.

Der Rückstand der Lösung aus Kühlfalle 1 wurde nach Vertreiben des Solvens an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Neben 0.760 g *III*, Schmp. 22–23° (Mischprobe), eluierte man 15 mg (7%) *Biphenylen* vom Schmp. 105–109° (Mischprobe). *III* hatte sich zu 53% umgesetzt. Bei einem analogen Versuch *ohne Zinkgranalien* in B fand man nach 150 Min. Reaktionsdauer 93% unverändertes *III* und eine Spur *Jod*, das durch Reaktion mit wäßr. Natriumthiosulfatlösung nachgewiesen wurde.

5. *Versuch in Gegenwart von Anthracen*: Aus einem zweiten Schiffchen, in der Heizwicklung  $W_2$  befindlich, sublimierte man 0.337 g (1.90 mMol) *Anthracen* zusammen mit 1.638 g (5.00 mMol) *III* im Stickstoffstrom im Laufe von 190 Min. durch B. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 136 cm/Sek. Nach Versuchsende wurden die organischen Produkte mit *Benzol*/Chloroform aufgenommen; den Rückstand chromatographierte man nach Vertreiben der Solventien an 120 g Aluminiumoxyd. Petroläther eluierte 0.426 g *III* vom Schmp. 22–24°. Somit hatten 1.212 g (3.65 mMol = 73%) des überdestillierten *III* reagiert. Mit  $CCl_4$  und Cyclohexan eluierte man 0.309 g *kristalline Substanz*, danach nur Harze. Das kristalline Eluat löste man in 5 ccm Xylol, versetzte die Lösung mit 0.30 g (3.0 mMol) *Maleinsäureanhydrid*, erhitzte 20 Min. zum Rückfluß und ließ über Nacht kristallisieren. Das ausgeschiedene *Anthracen-Maleinsäureanhydrid-Addukt* wurde abfiltriert und mit Xylol gewaschen. Ausb. 0.197 g, Schmp. 261–263° (Mischprobe). Demnach hatten 0.205 g (1.16 mMol = 61%) des sublimierten *Anthracens* reagiert. Die Xylollösung wurde vorsichtig eingedampft und der Rückstand an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther/Cyclohexan (1:3) erhielt man 29 mg (10%) *Biphenylen*, Schmp. 105–109° (Mischprobe).  $CCl_4$  eluierte 69 mg (7.5%) *Triptycen* vom Schmp. 248–252° (Mischprobe). Die Konzentration von *III* in der Gasphase betrug  $0.64 \times 10^{-8}$  Mol/ccm, die von *Anthracen*  $0.24 \times 10^{-8}$  Mol/ccm.