

Heinz Stangl und Gottfried Juppe

Die Phenylierung von Biphenyl, *o*- und *m*-Terphenyl und ihrer Gemische mit Benzoylperoxid

Aus dem Gemeinsamen Forschungszentrum der Europäischen Atomgemeinschaft, Ispra (Varese), Italien

(Eingegangen am 9. Januar 1969)

Die Phenylierung von Biphenyl, *o*- und *m*-Terphenyl mit Benzoylperoxid führt in der Hauptreaktion zu einem Isomerengemisch der Terphenyle bzw. Quaterphenyle und Triphenylbenzole. Aus Konkurrenzversuchen mit äquimolaren Gemischen werden die relativen Reaktivitäten berechnet (1.40 für *o*-Terphenyl, 1.66 für *m*-Terphenyl, relativ zu Biphenyl). Die partiellen Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerenbildung werden berechnet, und ihre Abhängigkeit von mesomerer Elektronenverteilung, sterischer Hinderung und induktivem Effekt wird diskutiert. Daraus abgeleitete Werte erlauben eine Abschätzung der Reaktivität für *p*-Terphenyl (2.2—2.4 relativ zu Biphenyl).

Während sich das Interesse an der radikalischen Phenylierung von Aromaten in einer großen Zahl von Arbeiten über Benzol und substituierte Benzole widerspiegelt¹⁾, sind die Oligophenyle bisher mit Ausnahme von Biphenyl²⁻⁴⁾ kaum untersucht worden. Präparativ sind diese Umsetzungen wegen der hohen Isomerenzahl zwar von geringem Interesse, doch erlaubt eine Auswertung der partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Isomerenbildung und der relativen Reaktivitäten Aussagen über die bei der radikalischen Substitution wirksamen Prinzipien und Mechanismen. In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen über die Phenylierung von Biphenyl, *o*- und *m*-Terphenyl mit Benzoylperoxid beschrieben. *p*-Terphenyl konnte auf Grund seines hohen Schmelzpunktes und seiner geringen Löslichkeit nicht untersucht werden.

A. Ergebnisse

Zersetzt man Benzoylperoxid im Thermostaten bei 100° in einer 0.2 *m* Lösung der Oligophenyle, so werden die in Tab. 1 wiedergegebenen Ausbeuten an Kohlendioxid, Benzoesäure und Oligophenylen erhalten. Die Ausbeute an monophenylierten Aromaten ist auf die Menge an gebildeten Phenylradikalen bezogen, deren nicht erfaßter Anteil zu unbekanntem Nebenprodukten abreagiert hat. Das Ausmaß der Phenylradikal-Bildung läßt sich dabei direkt aus der Menge des entwickelten Kohlendioxids ablesen, das bei der Zersetzung des Benzoyloxy-Radikals in äquivalenter Menge frei wird.

¹⁾ D. R. Augood und G. H. Williams, Chem. Reviews 57, 123 (1957); G. H. Williams, International Series of Monographs on Organic Chemistry, Vol. 4, Pergamon Press, New York 1960. Diese beiden Literaturstellen erfassen alle älteren Arbeiten.

²⁾ J. I. G. Cadogan, D. H. Hey und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1954, 794.

³⁾ D. I. Davies, D. H. Hey und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1961, 562.

⁴⁾ M. Karelsky und K. H. Pausacker, Austral. J. Chem. 11, 39 (1958).

Diese Bezugnahme ist erlaubt, denn der einzige Prozeß, bei dem Kohlendioxid ohne die gleichzeitige Bildung eines Phenylradikals entstehen könnte, ist eine direkte Zersetzung von Benzoylperoxid zu Benzoesäure-phenylester. In der Tat wurde in einigen Lösungsmitteln, z. B. auch in Biphenyl, eine geringe Menge davon aufgefunden^{3,5)}. Mehrere Mechanismen sind für diese Bildung vorgeschlagen worden^{6,1,7)}. Bei unseren Untersuchungen dürfte jedoch diese Nebenreaktion bedeutungslos sein und kann vernachlässigt werden⁸⁾.

Tab. 1. Ausbeuten bei der Zersetzung von 10 mMol Benzoylperoxid in 50 ccm Oligophenyl bei 100°

Lösungs- mittel 1	Experiment Lösungs- mittel 2 (Molverh. 1:1)	CO ₂ (bzw. C ₆ H ₅ *) (mMol)	Benzo- säure (mMol)	CO ₂ + Benzo- säure (mMol)	Phenylderivat von Lösungs- mittel 1 (mMol)	Lösungs- mittel 2 (mMol)	% Ausb., bez. auf C ₆ H ₅ *
Biphenyl	—	10.3	6.8	17.1	6.9 ^{a)}	—	67
<i>o</i> -Terphenyl	—	10.2	6.9	17.1	7.6	—	75
<i>m</i> -Terphenyl	—	9.8	7.3	17.1	8.2	—	84
<i>o</i> -Terphenyl	Biphenyl	10.3	6.6	16.9	4.4	2.8 ^{b)}	70
<i>m</i> -Terphenyl	Biphenyl	10.1	7.4	17.5	5.0	2.4 ^{c)}	74
<i>m</i> -Terphenyl	<i>o</i> -Terphenyl	9.9	7.2	17.1	4.5 ^{d)}	3.4 ^{d)}	80

a) M. Karelsky und K. H. Pausacker⁴⁾ fanden 0.64 Mol pro Mol Benzoylperoxid bei einer fast zweifach höheren Konzentration.

b) Berechnet aus den Werten für *m*- und *p*-Terphenyl-Bildung.

c) Berechnet aus dem Wert für *o*-Terphenyl-Bildung.

d) Berechnet aus dem Anteil an 1.3.5-Triphenyl-benzol, *m,m*-Quaterphenyl und *m,p*-Quaterphenyl.

Tab. 2 gibt die gaschromatographisch bestimmten Isomerenverhältnisse für die entstandenen Phenylierungsprodukte Terphenyl und Quaterphenyl bzw. Triphenylbenzol wieder.

Tab. 2. Isomerenverteilung im Phenylierungsprodukt (%) laut gaschromatographischer Analyse

Isomeres	Lösungsmittel			Biphenyl/ <i>o</i> -Terphenyl	Biphenyl/ <i>m</i> -Terphenyl	<i>o</i> -Terphenyl/ <i>m</i> -Terphenyl
	Biphenyl	<i>o</i> -Terphenyl	<i>m</i> -Terphenyl			
<i>o</i> -Terphenyl	44.8			(44.8)*	(44.8)	
<i>m</i> -Terphenyl	23			23.2	(23)	
<i>p</i> -Terphenyl	32.2			32.0	(32.2)	
1.2.3-Triphenyl-benzol + <i>o,o</i> -Quaterphenyl		30.9	11.9	29.8	12.7	20.0
<i>o,m</i> -Quaterphenyl		22.1	24.7	22.3	25.2	23.0
1.2.4-Triphenyl-benzol + <i>o,p</i> -Quaterphenyl		47	29.8	47.9	31.0	38.1
1.3.5-Triphenyl-benzol			4.0		3.3	2.5
<i>m,m</i> -Quaterphenyl			11.2		11.7	6.6
<i>m,p</i> -Quaterphenyl			18.4		16.1	9.8

*) Werte in Klammern berechnet.

Ersichtlich bleibt die Verteilung, wie sie im reinen Lösungsmittel vorliegt, bei den Konkurrenzversuchen im großen und ganzen erhalten.

⁵⁾ G. B. Gill und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **1965**, 7127.

⁶⁾ K. Nozaki und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1686 (1946).

⁷⁾ B. M. Lynch und K. H. Pausacker, Austral. J. Chem. **10**, 40 (1957).

⁸⁾ So beträgt die Phenylbenzoat-Bildung beispielsweise in Chlor- und Brombenzol nur 0.01 und in Biphenyl nur 0.002 Mol Ester pro Mol Benzoylperoxid.

Zwei Isomerenpaare *o,p*-Quaterphenyl/1.2.4-Triphenyl-benzol und *o,o*-Quaterphenyl/1.2.3-Triphenyl-benzol konnten gaschromatographisch nicht getrennt werden. Im Fall der Phenylierung von *m*-Terphenyl kann allerdings jeweils eines der beiden Isomeren nicht entstehen, so daß man eine eindeutige Auftrennung erhält. In dem Gemisch *o*-Terphenyl/*m*-Terphenyl werden drei Isomere von beiden Terphenylen gebildet, wodurch eine ganz andere Zusammensetzung resultiert als für die reinen Lösungsmittel. Mehrfach konnten Terphenyl-Isomere und der Gesamt-Terphenylgehalt nicht analytisch ermittelt werden (s. Tab. 1). Einmal war *o*- bzw. *m*-Terphenyl selbst Konkurrenzpartner, und zum anderen erlaubte die hohe Konzentration an *m*-Terphenyl keine gaschromatographische Trennung von *p*-Terphenyl mehr. Zur Berechnung der fehlenden Größen diente die im reinen Lösungsmittel gefundene Isomerenverteilung. So mußte auch zur Aufschlüsselung der Monophenylierungsprodukte aus dem *o*-Terphenyl/*m*-Terphenyl-Konkurrenzversuch vorgegangen werden.

Für die Auswertung der Reaktivitäten aus den Konkurrenzversuchen halten wir es im Gegensatz zu dem bisherigen Verfahren^{9, 1)} für wesentlich, nicht nur die monophenylierten Aromaten zur Berechnung heranzuziehen, sondern auch die Nebenprodukte, die auf Phenylradikale zurückgehen:

$$\text{Reaktivität} = \frac{(\text{Phenylierter Aromat} + \text{Nebenprodukte})_{\text{Lösungsmittel 1}}}{(\text{Phenylierter Aromat} + \text{Nebenprodukte})_{\text{Lösungsmittel 2}}}$$

Die analytisch nicht erfaßten, aber von Phenylradikalen abgeleiteten Nebenprodukte für beide Lösungsmittel in den Konkurrenzversuchen können aus dem im reinen Lösungsmittel gefundenen Verhältnis von Phenylierungsprodukt zu gebildeten Phenylradikalen berechnet werden. Dabei ist freilich Voraussetzung, daß sich die beiden Phenylierungen im Konkurrenzversuch nicht gegenseitig stören, d. h. das Verhältnis „phenylierter Aromat zu Summe der Nebenprodukte“ für jedes Lösungsmittel konstant bleibt. Die berechneten Werte für die Summe der Nebenprodukte sind zusammen mit den resultierenden Reaktivitäten für jeden Versuch im gemischten Lösungsmittel in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Relative Reaktivitäten gegenüber Phenylradikal

Lösungsmittel 1	Experiment (Molverh. 1:1) Lösungsmittel 2	Phenylierung von Lösungsmittel 1		Phenylierung von Lösungsmittel 2		Summe aller C ₆ H ₅ *-Produkte mMol	Reaktivität von Lösungsmittel 1 / Lösungsmittel 2
		Phenyliertes Lösungsmittel mMol	C ₆ H ₅ * in Nebenprod. mMol	Phenyliertes Lösungsm. mMol	C ₆ H ₅ * in Nebenprod. mMol		
<i>o</i> -Terphenyl	Biphenyl	4.37	1.49	2.81	1.38	10.1	1.40 ± 0.08
<i>m</i> -Terphenyl	Biphenyl	5.02	1.01	2.44	1.20	9.7	1.66 ± 0.1
<i>m</i> -Terphenyl	<i>o</i> -Terphenyl	4.46	0.90	3.38	1.16	9.9	1.18 ± 0.04
<i>m</i> -Terphenyl	<i>o</i> -Terphenyl	Berechneter Wert		(1.66:1.40)			1.18

Der Beweis für das Fehlen einer gegenseitigen Beeinflussung der Phenylierung in unseren Konkurrenzversuchen ist leicht zu führen: Die Summe aus den analytischen Werten der phenylierten Aromaten und der berechneten Nebenproduktanteile ergibt innerhalb der analytischen Fehlergrenze die Werte der Gesamtphenylradikal-Bildung (s. Tab. 1).

⁹⁾ D. R. Augood, D. H. Hey und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1952, 2094.

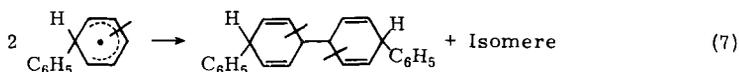
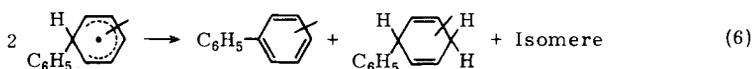
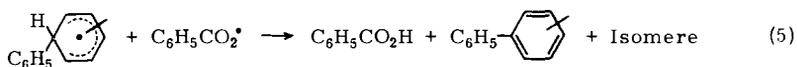
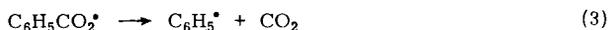
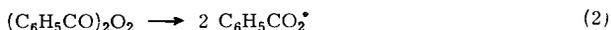
B. Diskussion

Phenylierung von Biphenyl, *o*- und *m*-Terphenyl

Die Aufklärung des Mechanismus des Benzoylperoxid-Zerfalls in Aromaten ist erst kürzlich durch kinetische Arbeiten von *Gill* und *Williams* wesentlich voran- gekommen. Benzol¹⁰⁾, Chlor-, Brom-⁵⁾ und Nitrobenzol¹¹⁾ zeigen große Unter- schiede in der Bildung der Produkte. Während in Benzol und Chlorbenzol wenig Benzoesäure und Biphenyl bzw. Chlorbiphenyl, aber viel Dimerisierung zu partiell hydrierten Quaterphenylen beobachtet wird, halten sich bei Brombenzol und Nitro- benzol hohe Anteile an Benzoesäure und Monophenylierungsprodukten etwa die Waage, und die Bildung von Nebenprodukten ist geringer¹²⁾. Bezüglich der Bildung der Produkte nähern sich für Brom- und Nitrobenzol die Verhältnisse der klassischen Zersetzungsgleichung:



Hinter dieser einfachen Gleichung verbergen sich die bekannten Mechanismen der radi- kalischen Substitution:



In Benzol und Chlorbenzol haben die Gleichungen (6) und (7) noch einen entscheidenden Anteil bei der Zersetzung, wozu noch eine starke Beteiligung der radikal-induzierten Zer- setzung von Benzoylperoxid kommt,



die ebenfalls Phenylderivat und Benzoesäure in äquimolaren Mengen entstehen läßt.

¹⁰⁾ G. B. Gill und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **1965**, 995.

¹¹⁾ G. B. Gill und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **1966**, 880.

¹²⁾ Die Kohlendioxid-Ausbeuten wurden von den genannten Autoren nicht bestimmt.

In Brom- und Nitrobenzol verläuft die Zersetzung zumindest bei höherer Konzentration ($>0.08 \text{ Mol/l}$) bevorzugt nach (2)–(5). *Gill* und *Williams* erklären dieses Abweichen vom Mechanismus in Benzol und Chlorbenzol durch eine Beschleunigung von Reaktion (5) gegenüber (6) und (7), ausgelöst im Falle des Nitrobenzols durch eine Erhöhung der Stationärkonzentration des σ -Komplexes, im Falle des Brombenzols durch die des Benzoyloxy-Radikals. In beiden Fällen wird eine Komplexbildung mit dem Lösungsmittel als Erklärung herangezogen: Die Nitrogruppe stabilisiert das σ -Komplexradikal, das dann aus sterischen Gründen (6) und (7) nicht mehr eingehen soll, das Bromatom bindet das Benzoyloxy-Radikal über einen π - oder Donator-Acceptor-Komplex.

Kinetische Untersuchungen über die Zersetzung des Benzoylperoxids in Oligophenolen fehlen. Unsere Ausbeuten an Benzoesäure, Phenylierungsprodukt und Kohlendioxid zeigen bei der Phenylierung der reinen Lösungsmittel eine weit größere Analogie zu den Verhältnissen für Brombenzol und besonders Nitrobenzol im selben Konzentrationsbereich als zu Benzol und Chlorbenzol. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß *Hey*^{2,13} für Biphenyl dieselbe Reaktivität wie für Nitrobenzol angibt (2.94). Wie erwartet, steigt die Ausbeute an Phenylierungsprodukt mit der Reaktivität gegenüber Phenylradikal an. Eine Besonderheit ist für die untersuchten Oligophenole allerdings festzustellen: Die Menge an Phenylierungsprodukt übersteigt besonders bei *o*- und *m*-Terphenyl die an Benzoesäure, wohingegen für Brom- und Nitrobenzol im ähnlichen Konzentrationsbereich das Gegenteil gilt. Nur in Nitrobenzol kehrt sich dieses Verhältnis wie für die Oligophenole um, wenn man zu stärker verdünnten Lösungen übergeht.

Für die Phenylierung von Biphenyl und den Terphenylen darf man daher einen bevorzugten Ablauf der Reaktion nach den Gleichungen (2)–(5) erwarten, mit einer unbekanntem Beteiligung von (8). Diejenige Menge an Phenylierungsprodukt, die die an Benzoesäure übersteigt, muß nach Gleichung (6), der Radikaldisproportionierung, entstanden sein. Da die thermische Labilität von Dimerisierungsprodukten, die nach Gleichung (7) entstanden sind, bekannt ist^{14,10} und außerdem zu den Produkten von Gleichung (6) führt, lassen sich die unterschiedlichen Ausbeuten bei der Phenylierung von Biphenyl und den Terphenylen mit einer differenzierten Beteiligung von (6) und (7) erklären¹⁵. In den analytisch nicht erfaßten Dihydro- und Tetrahydroverbindungen dürfte auch die Hauptmenge der vom σ -Komplex ausgehenden Nebenprodukte zu suchen sein. Das Defizit an wiedergefundenen Phenylradikalen vermindert sich erheblich, wenn man berücksichtigt, daß bei der Dehydrierung nach Gleichung (6) die Hälfte der beteiligten Phenylradikale in hydrierten Produkten festliegt¹⁶.

Worin liegt die steigende Bedeutung der Reaktion (5) begründet, wenn man von Benzol auf die Oligophenole übergeht? Eine ähnliche Stabilisierung des σ -Komplexradikals wie über die Nitrogruppe bei Nitrobenzol scheidet aus. Auch steht kein

¹³ *D. H. Hey, S. Orman und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1961, 565.*

¹⁴ *D. H. Hey, M. J. Perkins und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1964, 3412.*

¹⁵ Eventuell läuft die thermische Spaltung der Dimerisierungsprodukte erst bei der gaschromatographischen Analyse ab. Unterschiede in der Labilität von Tetrahydrohexaphenylen und Tetrahydrooctaphenylen könnten sich dann mit dem gleichen Resultat auswirken.

¹⁶ Von den insgesamt erzeugten Phenylradikalen wären dann für *o*-Terphenyl 81% und für *m*-Terphenyl 92% wiedergefunden.

negatives Zentrum im Molekül zur Stabilisierung des Benzoyloxy-Radikals zur Verfügung wie im Brombenzol. *Gill* und *Williams* hielten eine Komplexbildung mit dem aromatischen Ring angesichts des ausgeprägten Unterschieds im Verhalten von Benzol und Chlorbenzol einerseits und Brombenzol andererseits für weniger wahrscheinlich. Jetzt müssen wir zu dieser Erklärung greifen. Komplexe von Benzol, Biphenyl und den Terphenylen mit Tetracyanäthylen sind in Lösung beschrieben¹⁷⁾, wobei Benzol erwartungsgemäß am schwächsten reagiert. Es werden Donator-Acceptor-Komplexe diskutiert. Vorstellbar ist eine zunehmende Bereitschaft des Benzoyloxy-Radikals zur Komplexbildung mit dem Aromaten: Noch kaum ausgeprägt im Benzol führt sie zum π - oder Ladungsüberführungs-Typ mit den Oligophenylene und schließlich zum echten σ -Bindungskomplex mit den kondensierten Aromaten wie z. B. Naphthalin. Damit wäre gleichzeitig auch die Benzoessäureesterbildung mit dem Lösungsmittel bei der Zersetzung des Benzoylperoxids erklärt und ihre starke Zunahme beim Übergang zu kondensierten Aromaten.

In gewissem Widerspruch zu dieser Erklärung steht lediglich die -- verglichen mit Brombenzol -- relativ geringe Benzoessäure-Bildung in den Oligophenylene und die damit verbundene Beteiligung der Reaktionen (6) und (7). Eine Erklärung, die auch diesen Verhältnissen Rechnung tragen könnte, zielt auf etwaige Unterschiede in der Reaktivität der σ -Komplexradikale von Benzol bzw. Oligophenylene mit dem Benzoyloxy-Radikal in der Reaktion (5) hin. *Gill* und *Williams* hielten wiederum den Unterschied zwischen den σ -Komplexen aus Chlorbenzol und Brombenzol für nicht groß genug, um den völligen Wechsel im Reaktionsmechanismus vom einen zum anderen Lösungsmittel zu erklären; sie zogen deshalb die Stabilisierung des Benzoyloxy-Radikals als Begründung vor. Es läßt sich schwer abschätzen, wie zusätzliche Phenylgruppen die Stabilität und Reaktivität der Cyclohexadienyl- σ -Komplexe beeinflussen. Das ungepaarte Elektron kann bei *o*- und *p*-Substitution im Oligophenyl von angegliederten Ringen übernommen werden, falls die sterischen Verhältnisse dies zulassen, und bei *m*-Addition des Phenylradikals könnte die Stabilität durch induktiven Effekt gesteigert sein. Eine erhöhte Stationärkonzentration erklärt aber noch nicht, warum die Radikaldimerisierung (7) und die Radikaldisproportionierung (6) in den Oligophenylene langsamer sind als die Ablösung des Wasserstoffatoms durch das Benzoyloxy-Radikal. Auf Grund seiner Allyl- und Benzylposition im einfachen Phenylcyclohexadienyl-Radikal bereits weitgehend gelockert, kann die Abtrennung dieses Wasserstoffs von dem Gewinn an Resonanzenergie im zurückbleibenden Aromaten profitieren. Die Unterschiede in den Resonanzenergien zwischen den σ -Komplexradikalen und dem aromatischen System für Biphenyl und den Terphenylene bzw. Quaterphenylene/Triphenylbenzolen könnten groß genug sein, um den Wechsel im mechanistischen Ablauf zu bewirken.

Konkurrenzversuche und Reaktivitäten

Wie oben ausgeführt, verlaufen die Phenylierungen beider Partner in unseren Konkurrenzversuchen unabhängig voneinander, obwohl ihre Reaktivität verschieden ist. Dies ist eine Bestätigung dafür, daß der größte Teil der Nebenprodukte, die auf Phenylradikale zurückgehen, vom σ -Komplexradikal aus gebildet wird. Da die Reaktivität gleich dem Bildungsverhältnis der beiden σ -Komplexradikale ist, wie sie bei der Addition der Phenylradikale an die beiden konkurrierenden Lösungsmittel entstehen, muß man auch sämtliche davon ausgehenden Produkte analytisch oder

¹⁷⁾ F. Geiss und S. Sandroni, Euratom-Bericht EUR 87. f (1962).

rechnerisch zu erfassen suchen und darf sich nicht mit den Monophenylderivaten allein begnügen. Wohl in Erkenntnis dieser Tatsache haben *Hey* und Mitarbb.⁹⁾ bei ihren Bestimmungen der Reaktivitäten von substituierten Benzolen versucht, entweder die Nebenreaktionen durch Verwendung von Nitrobenzol als Konkurrenzsubstanzen überhaupt zu unterdrücken oder aber in anderen Fällen durch analytische Bestimmung eines Teils der Nebenprodukte eine gewisse Korrektur anzubringen.

Hey et al. haben für Biphenyl eine auf Benzol bezogene Reaktivität von 2.94 gefunden^{2, 13)}. Daneben nimmt sich die Zunahme der Reaktivität bei *o*- und *m*-Terphenyl (1.40 bzw. 1.66 relativ zu Biphenyl) ziemlich bescheiden aus. Dies konnte man aber erwarten, da die Anwesenheit eines dritten Ringes die Möglichkeiten für eine Resonanzstabilisierung des σ -Komplexradikals lediglich erweitert, nicht aber wie beim Biphenyl neu einführt. Obwohl sich beim *o*-Terphenyl nach Addition des Phenylradikals theoretisch mehr Möglichkeiten für eine Verteilung des einsamen Elektrons in den dritten Ring ergeben (vier Positionen führen zu *o,o*-Quaterphenyl, zwei zu *o,p*-Quaterphenyl) als beim *m*-Terphenyl (zwei Positionen führen zu 1.2.4-Triphenylbenzol, eine zu 1.2.3-Triphenylbenzol), ist es weniger reaktiv. Zwei Gründe dürften maßgebend sein:

1. Sterische Hinderung für den Angriff, der zu *o,o*-Quaterphenyl führt
2. Verminderte Resonanzmöglichkeit, weil eine planare Einstellung des Cyclohexadienyls zum aromatischen System hier noch schlechter gelingt.

Für eine Abschätzung der Einflüsse von Resonanzmöglichkeit, induktivem Effekt und sterischer Hinderung empfiehlt es sich, die von *Hey* und Mitarbb.⁹⁾ eingeführten partiellen Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen und zu vergleichen. Als Bezugsgröße kann dazu beispielsweise die *m*-Position im Biphenyl gewählt und gleich 1.00 gesetzt werden. Da die obengenannten Autoren, die eine der sechs identischen Stellungen des Benzols als Einheit benutzten, für die *m*-Stellung des Biphenyls experimentell fast genau 1.0 ermittelten¹³⁾, ergeben sich praktisch Werte, die auf Benzol bezogen sind¹⁸⁾.

Cadogan, *Hey* und *Williams*²⁾ fanden für die Phenylierung von Biphenyl ein Isomerenverhältnis von 48.5% *o*-, 23% *m*- und 28.5% *p*-Terphenyl. Unsere Werte zeigen denselben Wert für das *m*-Isomere, aber eine schwache Bevorzugung des *p*-Terphenyls auf Kosten des *o*-Isomeren, was sich vielleicht mit der um 20° höheren Versuchstemperatur erklären läßt. Abnehmende *o*-Substitution bei Temperaturerhöhung ist beobachtet und erklärt worden²⁾. Die entsprechenden partiellen Geschwindigkeitskonstanten sind 1.95, 1.0 und 2.8. Die höhere Gesamtreaktivität des Biphenyls im Vergleich zum Benzol ergibt sich also aus der Beschleunigung der *o*- und *p*-Substitution.

Die Aufschlüsselung in die partiellen Geschwindigkeitskonstanten beim *m*-Terphenyl zeigt die Bedeutung der Resonanzstabilisierung im gebildeten σ -Komplexradikal für die Addition in einer bestimmten Stellung. Ein Vergleich mit berechneten

¹⁸⁾ Voraussetzung ist allerdings, daß die bei 80° bestimmte Reaktivität von 2.94 für Biphenyl relativ zu Benzol auch noch für 100° gilt.

Tab. 4. Partielle Geschwindigkeitskonstanten und strukturelle Verhältnisse bei der Phenylierung von Biphenyl und Terphenylen

Gebildetes Isomeres	Verfügbare Stellungen	Umsetzung pro Stellung %	Partielle Geschwindigkeitskonstante	Phenyle zur Resonanz im σ -Komplex	Sterische Hinderung	Substituierter Ring
<i>aus Biphenyl</i>						
<i>o</i> -Terphenyl	4	11.2	2.0	1	+	(außen)
<i>m</i> -Terphenyl	4	5.75	\equiv 1.0	Null	-	(außen)
<i>p</i> -Terphenyl	2	16.1	2.8	1	-	(außen)
<i>aus m-Terphenyl</i>						
1.2.4-Triphenyl-benzol	2	15.2	4.4	2	+	Mitte
1.2.3-Triphenyl-benzol	1	12.3	3.5	2	++	Mitte
<i>m,p</i> -Quaterphenyl	2	9.2	2.7	1	-	außen
<i>o,m</i> -Quaterphenyl	4	6.2	1.8	1	+	außen
1.3.5-Triphenyl-benzol	1	4.0	1.2	Null	-	Mitte
<i>m,m</i> -Quaterphenyl	4	2.8	0.8	Null	-	außen
<i>aus o-Terphenyl</i>						
1.2.4-Triphenyl-benzol	2			1	-	Mitte
+ <i>o,p</i> -Quaterphenyl	2	11.8	2.9	2	-	außen
<i>o,m</i> -Quaterphenyl	4	5.5	1.4	Null	-	außen
1.2.3-Triphenyl-benzol	2			1	+	Mitte
+ <i>o,o</i> -Quaterphenyl	4	5.2	1.3	2	++	außen
<i>abgeschätzt für p-Terphenyl</i>						
$(k_{m,p} \equiv 1.0)$						
<i>p,p</i> -Quaterphenyl	2	(12)	(4.5-5.4)	2	-	außen
<i>o,p</i> -Quaterphenyl	4	(8)	(3.2-3.6)	2	+	außen
1.2.4-Triphenyl-benzol	4	(8)	(3.0-3.4)	1	+	Mitte
<i>m,p</i> -Quaterphenyl	4	(2.5)	(\equiv 1.0)	Null	-	außen

(Werte in Klammern geschätzt)

freien Valenzen im Terphenylmolekül ist wenig ergiebig, da diese zumeist für eine planare Konfiguration ermittelt wurden und die sterische Hinderung nicht berücksichtigen können.

Die Biphenyl-Gruppe hemmt etwas den Angriff im äußeren Ring, wie ein Vergleich der Werte für die *o*-, *m*- und *p*-Substitution von Biphenyl und *m*-Terphenyl zeigt (2.0, 1.0, 2.8 bzw. 1.8, 0.8, 2.7). Dagegen ist für den mittleren Phenylring bei der Substitution zum 1.3.5-Triphenyl-benzol eine gewisse Aktivierung der *m*-Position erkennbar.

Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in einen weiteren Phenylring steigert die partielle Geschwindigkeitskonstante von 1.8 für das *o,m*-Quaterphenyl auf 4.4 für die Substitution zum 1.2.4-Triphenyl-benzol. Zu einer Erhöhung trägt aber auch die Phenylierung im zentralen Ring bei, wie ein Vergleich der Werte für *m,m*-Quaterphenyl und 1.3.5-Triphenyl-benzol zeigt (Faktor 1.5). Das Paar *m,p*-Quaterphenyl/*m,m*-Quaterphenyl kann mit der *p*- und *m*-Substitution des Biphenyls verglichen werden und weist einen substitutionsfördernden Faktor in gleicher Größenordnung auf (3.4 bzw. 2.8). Der Einfluß der sterischen Hinderung läßt sich beim Vergleich der Werte von *o,m*-Quaterphenyl mit *m,p*-Quaterphenyl und von 1.2.4-Triphenyl-benzol mit 1.2.3-Triphenyl-benzol ablesen. Das erste Paar ergibt demnach fast denselben hemmenden Faktor (0.67), den man auch beim Vergleich zwischen *o*- und *p*-Substitution in Biphenyl findet (0.7). Das zweite Paar weist mit einem Wert von 0.8 auf eine hindernde Wirkung ähnlichen Ausmaßes auch für den zweiten Phenylring in *o*-Stellung hin.

Drei Hauptfaktoren sind folglich für den Angriff in einer bestimmten Stellung ausschlaggebend:

1. Zahl der Phenylringe, die zur Resonanz herangezogen werden können
2. Sterische Hinderung durch *o*-ständige Phenylgruppen
3. Induktive Aktivierung des mittleren Kerns durch zwei *m*-ständige Phenylgruppen.

Dabei erweist sich die Delokalisierungsmöglichkeit des Elektrons als dem Einfluß der beiden anderen Faktoren bei weitem überlegen.

Für einen genauen Vergleich mit der *o*-Terphenyl-Phenylierung fehlt hier eine Zerlegung bezüglich der entstandenen Isomeren. Lediglich für die *o,m*-Quaterphenyl-Bildung ist ein Wert zugänglich (1.4), der verglichen mit der *m*-Position im Biphenyl hoch erscheint und auch nicht zu den leicht gehemmten (0.8) *m,m*-Positionen im *m*-Terphenyl paßt. Möglicherweise ist dies die Folge der sterischen Besonderheit des angegliederten *o*-Biphenylrests.

Die verringerte Möglichkeit zur Resonanz erklärt den niedrigen Wert von nur 1.3 für 1.2.3-Triphenyl-benzol- und *o,o*-Quaterphenyl-Bildung. Hier wirkt sich noch dazu die sterische Hinderung stark aus, aber selbst wenn sie fehlt, steigt die partielle Geschwindigkeitskonstante nur auf 2.9 für 1.2.4-Triphenyl-benzol und *o,p*-Quaterphenyl an.

Anders als *o*-Terphenyl sollte *p*-Terphenyl hinsichtlich seiner sterischen Verhältnisse bei der Substitution durchaus mit *m*-Terphenyl vergleichbar sein. Für eine Abschätzung seiner partiellen Geschwindigkeitskonstanten und seiner relativen Reaktivität erscheint es auch bezüglich der Resonanzmöglichkeiten vertretbar, die bei der Phenylierung von Biphenyl und *m*-Terphenyl gefundenen Faktoren anzuwenden. Das Ausmaß der Delokalisierung des Elektrons in den entfernten zweiten Ring bei der Substitution zu *o,p*- und *p,p*-Quaterphenyl ist ebenso wie die Förderung der Substitution im Zentralring dabei mit der größten Unsicherheit belastet.

Die *m*-Positionen im äußeren Ring sind am ehesten vergleichbar. Da man *o*-Terphenyl wohl als Spezialfall betrachten muß und *p*-Terphenyl in diesem Zusammenhang mehr Ähnlichkeit mit Biphenyl als mit *m*-Terphenyl aufweisen sollte, ist ein Wert um 1.0 am wahrscheinlichsten. Durch Multiplizieren der verschiedenen fördernden und hemmenden Faktoren lassen sich die Größenordnungen der einzelnen partiellen Geschwindigkeitskonstanten für *p*-Terphenyl mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit angeben (s. Tab. 4).

Die Reaktivität für *p*-Terphenyl relativ zu Biphenyl ergibt sich dann zu 2.2—2.4, d.h. das *p*-Isomere sollte das reaktivste der drei Terphenyle sein.

Wir danken Herrn cand. chem. *Heinz Polzer*, München, der als Ferienstudent maßgeblich an der Ausführung der Experimente und Analysen beteiligt war.

Beschreibung der Versuche

Substanzen

Benzoylperoxid war ein Fluka „p. p.“-Präparat. Der Peroxidgehalt wurde jodometrisch bestimmt (99.2%). Biphenyl (British Drug House Laboratory reagent) enthielt nach Spülen mit Stickstoff über Nacht 48 ppm Wasser (Karl-Fischer Methode). *o*-Terphenyl (Merck) war dreimal aus Methanol umkristallisiert; der Wassergehalt sank nach der Behandlung mit Stickstoff von 390 auf 95 ppm. *m*-Terphenyl war fraktioniert destilliert und enthielt 52 ppm Wasser. Die Terphenyle waren isomerenfrei (Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie). Reinststickstoff wurde von Spuren Sauerstoff und Wasser befreit.

Ausführung

Die Zersetzungen wurden in einem Dreihalskolben mit Gaseinleitrohr und Rückflußkühler ausgeführt. Die Beheizung erfolgte mit einem Thermostaten. Die Gasableitung vom Kühlerende führte anschließend über eine Kühlfalle (-70°) zu einem U-Rohr mit Natronkalk zur gravimetrischen Bestimmung des entwickelten Kohlendioxids. Das Lösungsmittel wurde jeweils vorher bei 100° über Nacht mit Stickstoff gespült.

Beispiel 1: 50 g geschmolzenes und mit Stickstoff gespültes *o*-Terphenyl ($d_{100^\circ} \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$) wurden auf ca. 80° abgekühlt und unter Schütteln mit 2.422 g (10 mMol) *Benzoylperoxid* versetzt. Nach vollständigem Lösen unter Umschwenken wurde rasch wieder auf $100 \pm 0.2^\circ$ gebracht. Unter Durchleiten von Stickstoff wurden die vollständige Zersetzung und Absorption des gebildeten *Kohlendioxids* abgewartet (0.451 g, 10.2 mMol). Man verdünnte mit 50 ccm Benzol, extrahierte die *Benzoessäure* mit Natriumcarbonatlösung und isolierte die Säure (0.841 g, 6.9 mMol). Die mit Calciumchlorid getrocknete Benzollösung wurde direkt gaschromatographisch auf Quaterphenyle und Triphenylbenzole untersucht. Im einzelnen ergaben sich folgende Werte: *o.o*-Quaterphenyl zusammen mit *1.2.3-Triphenyl-benzol* 0.718 g, *o.m*-Quaterphenyl 0.515 g, *o.p*-Quaterphenyl zusammen mit *1.2.4-Triphenyl-benzol* 1.093 g (insgesamt 2.325 g, 7.60 mMol), d. h. 74.5% der *Kohlendioxid*-Ausbeute.

Beispiel 2: 20 g *Biphenyl* und 30 g *m*-Terphenyl (Molverhältnis 1 : 1) dienen als Lösungsmittel. Die Ausführung erfolgte analog Beispiel 1. Ausbeuten: *Kohlendioxid* 0.445 g (10.1 mMol), *Benzoessäure* 0.907 g (7.4 mMol). Gaschromatographische Werte: *o*-Terphenyl 0.252 g (*m*- und *p*-Terphenyl waren nicht zu bestimmen), *1.2.3-Triphenyl-benzol* 0.196 g, *o.m*-Quaterphenyl 0.387 g, *1.2.4-Triphenyl-benzol* 0.476 g, *1.3.5-Triphenyl-benzol* 0.050 g, *m.m*-Quaterphenyl 0.181 g, *m.p*-Quaterphenyl 0.248 g.

Gaschromatographie

Eine 2.5 m lange 1/4-inch-Stahlkolonne, gefüllt mit 10% Silikonfett (Merck) und 0.2% Benton 34 auf Celit (60–80 mesh), wurde bei 250° und einem Stickstoffstrom von 60 ccm/Min. zur Trennung von Biphenyl, der Terphenyle und der Quaterphenyle/Triphenylbenzole benutzt¹⁹. Der Flammionisationsdetektor (Packard Gas Chromatograph 802) wurde mit 30 ccm/Min. Wasserstoff und 200 ccm/Min. Luft betrieben. Die Auswertung erfolgte planimetrisch mit stark an die analytischen Werte angenäherten Eichgemischen. Maximaler Fehler $\pm 3\%$.

In Tests wurde festgestellt, daß die großen Mengen der als Lösungsmittel verwendeten Oligophenyle die Werte nicht beeinflussen.

Retentionszeiten:

<i>o</i> -Terphenyl	4 Min.	<i>o.m</i> -Quaterphenyl	26 Min.
<i>m</i> -Terphenyl	8.5 Min.	<i>o.p</i> -Quaterphenyl +	32 Min.
<i>p</i> -Terphenyl	10 Min.	1.2.4-Triphenyl-benzol	
<i>o.o</i> -Quaterphenyl +	16 Min.	1.3.5-Triphenyl-benzol	58 Min.
1.2.3-Triphenyl-benzol		<i>m.m</i> -Quaterphenyl	65 Min.
		<i>m.p</i> -Quaterphenyl	78 Min.

¹⁹ B. Versino, F. Geiss und G. Barbero, Z. analyt. Chem. **201**, 20 (1964).