

Heinz A. Staab und Matthias Haenel

[1-¹³C]Naphthalin: Synthese, NMR-Spektren, ESR-Spektrum des Radikalanions und Automerisationsversuche *)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 3. Dezember 1969)

[1-¹³C]Naphthalin wurde über [1-¹³C]-4-Phenyl-buttersäure (aus 1-Brom-3-phenyl-propan und [¹³C]Kohlendioxid), [1-¹³C]Tetralon und [1-¹³C]Tetralin synthetisiert. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie das ESR-Spektrum des Radikalanions werden diskutiert. Mit Hilfe der genannten drei magnetischen Resonanzmethoden wurde gezeigt, daß eine durch Aluminiumchlorid katalysierte Automerisation des Naphthalins unter den in der Literatur angegebenen^{10,12)} Bedingungen nicht erfolgt.

[1-¹³C]Naphthalene: Synthesis, n.m.r. Spectra, e.s.r. Spectrum of the Radical Anion and the Automerization Problem

[1-¹³C]Naphthalene was prepared via [1-¹³C]-4-phenylbutanoic acid (from 1-bromo-3-phenylpropane and [¹³C]carbon dioxide), [1-¹³C]tetralone and [1-¹³C]tetraline. ¹H n. m. r. and ¹³C n. m. r. spectra are discussed as well as the e. s. r. spectrum of the [1-¹³C]naphthalene radical anion. By these magnetic resonance measurements it is shown that an automerization of naphthalene catalyzed by aluminium chloride does not occur under the conditions mentioned in literature^{10,12)}.

Zur Untersuchung von Skeletumlagerungen organischer Verbindungen hat sich die ¹⁴C-Markierung als wertvolles Hilfsmittel erwiesen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß zur Lokalisierung des ¹⁴C-Isotops oft eine Folge komplizierter Abbaureaktionen erforderlich ist, mit denen Fehlerquellen verbunden sein können. Das stabile ¹³C-Isotop, das den Kernspin $I = 1/2$ besitzt, läßt sich dagegen mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektren, der ¹³C-Satelliten der ¹H-NMR-Spektren und – bei Verbindungen, die in Radikale übergeführt werden können – der ¹³C-Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren an der *intakten* Molekel direkt lokalisieren. Wir berichten hier über Isomerisierungsversuche beim Naphthalin, die frühere mit der ¹⁴C-Methode gewonnene Ergebnisse korrigieren und den Vorteil der ¹³C-Markierung deutlich werden lassen¹⁾.

Synthese von [1-¹³C]Naphthalin

In Anlehnung an bekannte Verfahren zur Darstellung ¹⁴C-markierter Naphthaline wurde 1-Brom-3-phenyl-propan über die Grignard-Verbindung mit ¹³CO₂ (aus

*) „¹³C-NMR-Untersuchungen organisch-chemischer Reaktionen, I“.

1) Vorläuf. Mitteil.: H. A. Staab und M. Haenel, *Angew. Chem.* **80**, 567 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 548 (1968); vgl. auch A. T. Balaban, D. Fărcaşiu, V. A. Koptuyg, I. S. Isaev, M. I. Gorfinkel und A. I. Rezvukhin, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 4757.

[^{13}C]Bariumcarbonat, 50.9% ^{13}C -Anreicherung) zu [$1\text{-}^{13}\text{C}$]-4-Phenyl-buttersäure umgesetzt, die über das Säurechlorid mit Polyphosphorsäure zum [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Tetralon cyclisiert wurde. Clemmensen-Reduktion zum [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Tetralin und anschließende Dehydrierung mit Palladium/Aktivkohle ergab [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Naphthalin (55% Gesamtausbeute, bez. auf eingesetztes [^{13}C]Bariumcarbonat).

Die über die natürliche Isotopenverteilung hinausgehende ^{13}C -Anreicherung wurde für das synthetisierte [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Naphthalin massenspektrometrisch zu 50.6% bestimmt. In Übereinstimmung mit dem Syntheseweg beweisen die NMR-Spektren sowie das ESR-Spektrum des Radikalanions die selektive Markierung in der α -Position des Naphthalins.

NMR-Spektren des [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Naphthalins

Das ^1H -NMR-Spektrum des Naphthalins (CCl_4 , 100 MHz) zeigt die beiden Bandengruppen des AA'BB'-Spektrums mit $\tau_A = 2.34$ und $\tau_B = 2.70$, von denen durch Deuterium-Markierung die Gruppe bei niedrigerer Feldstärke den α -Protonen, die Gruppe bei höherer Feldstärke den β -Protonen zugeordnet wurde^{2,3}). Im ^1H -NMR-Spektrum des [$1\text{-}^{13}\text{C}$]Naphthalins findet man dementsprechend für das Signal bei niedrigerer Feldstärke als Folge der Kopplung des ^{13}C mit den α -Protonen ^{13}C -Satelliten mit einer ^{13}C -H-Kopplungskonstanten von etwa 160 Hz. Das gemessene ^1H -NMR-Spektrum gleicht weitgehend einem berechneten Spektrum, das mit Hilfe des Frequint-IV-Programms für Naphthalin mit ^{13}C in der α -Stellung mit den H-H-Kopplungskonstanten des Naphthalins³) und unter näherungsweise Verwendung der entsprechenden, für das Benzol bestimmten ^{13}C -H-Kopplungskonstanten ($J_{\text{CH}} = 159$, $J_{\text{CCH}} = 1.0$, $J_{\text{CCCH}} = 7.4$ und $J_{\text{CCCCH}} = -1.1$ Hz)⁴) ermittelt wurde.

Für das ^{13}C -NMR-Spektrum des Naphthalins mit natürlicher ^{13}C -Konzentration (CHCl_3 , 22.62 MHz)⁵) enthält die Tabelle die auf Chloroform als internen Standard bezogenen chemischen Verschiebungen δ_{CHCl_3} und die daraus auf CS_2 als Standard umgerechneten⁶) δ_{CS_2} -Werte. Das ^{13}C -NMR-Spektrum läßt sich in Übereinstimmung mit Alger, Grant und Paul⁷) wie folgt interpretieren: Das Signal bei niedrigster Feldstärke ($\delta_{\text{CHCl}_3} = -56.4$) wird auf Grund seiner Intensität und der fehlenden Kopplung an ein direktgebundenes Wasserstoffatom den C-Atomen 9 und 10 zugeordnet. Die C-Atome in 2-, 3-, 6- und 7-Stellung ergeben das Signal bei $\delta_{\text{CHCl}_3} = -48.7$, das durch die unmittelbar gebundenen Protonen mit $J_{\text{CH}} = 160.5 \pm 1$ Hz zu einem Dublett aufgespalten ist; jede dieser Dublett-Linien erscheint ihrerseits durch Kopplung mit dem *meta*-ständigen Proton als Dublett ($J_{\text{CCCH}} = 8.5 \pm 0.5$ Hz), während weitere

²) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.* **35**, 1060 (1957); N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. chem. Physics* **36**, 2443 (1962).

³) Siehe W. Brügel, *Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution*, Bd. 1, S. 128, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.

⁴) F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2967 (1967).

⁵) Wir danken Herrn Dr. Tschopp, Spectrospin AG Zürich, sehr für die Aufnahme dieses Spektrums.

⁶) Vgl. J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, S. 990, 991, Pergamon Press Oxford 1966.

⁷) T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5397 (1966); vgl. auch P. C. Lauterbur, ebenda **83**, 1838 (1961).

Kopplungen — darunter auch die mit den *ortho*-Wasserstoffatomen ($J_{\text{CCH}} \sim 1$ Hz) — offenbar in der Linienbreite untergehen. Für die C-Atome in 1-, 4-, 5- und 8-Stellung ($\delta_{\text{CHCl}_3} = -50.7$) beobachtet man infolge der Kopplung mit den direktgebundenen Protonen ($J_{\text{CH}} = 161.4 \pm 1$ Hz) ebenfalls zwei Signalgruppen; ihre „Triplett“-Form kann durch Kopplungen in der Größenordnung von 7–8 Hz mit dem *meta*-Proton und einem weiteren Proton des Nachbarringes (*peri*?) erklärt werden, denen die schwächeren Kopplungen mit den übrigen Protonen überlagert sind. Die Abstufung der ¹³C-H-Kopplungskonstanten ist also beim Naphthalin in qualitativer Übereinstimmung mit den oben erwähnten ¹³C-H-Kopplungskonstanten des Benzols⁴⁾. Die getroffene Zuordnung der Signale⁷⁾ wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum des [1-¹³C]-Naphthalins bestätigt, in dem die Intensität des ¹³C-H-Dubletts mit $\delta_{\text{CHCl}_3} = -50.7$ entsprechend der ¹³C-Anreicherung in den α -Positionen erhöht ist.

Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten des ¹³C-NMR-Spektrums des Naphthalins (CHCl₃, 22.62 MHz)⁵⁾

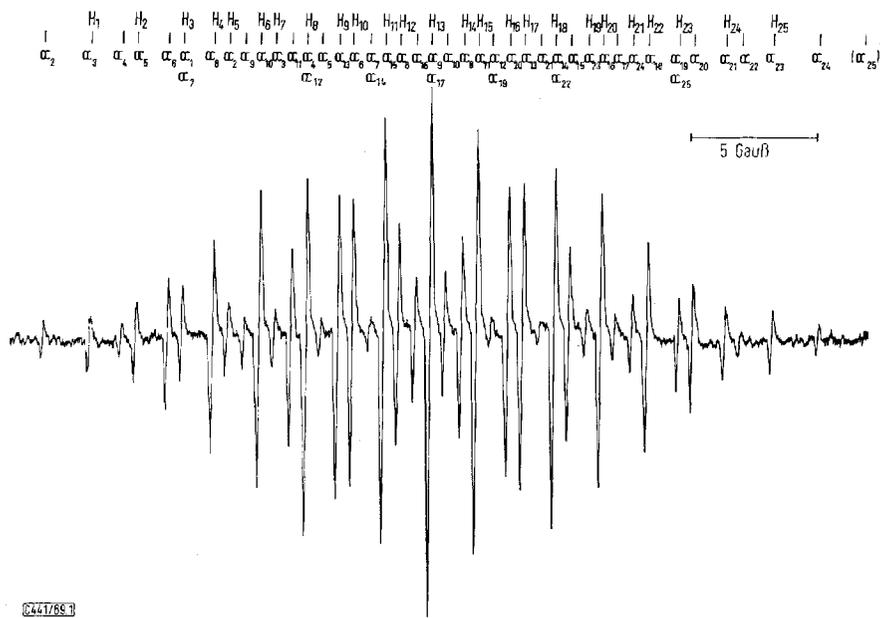
	δ_{CHCl_3}	δ_{CS_2}	Kopplungskonstanten
C-9, C-10	-56.4	61.2	$[J_{\text{CCCH}} \sim 5-9 \text{ Hz}]$
C-1, C-4, C-5, C-8	-50.7	66.9	$J_{\text{CH}} = 161.4 \pm 1; J_{\text{CCCH}} \sim 7-8; J_{\text{CCH}} \sim 1 \text{ Hz}$
C-2, C-3, C-6, C-7	-48.7	68.9	$J_{\text{CH}} = 160.5 \pm 1; J_{\text{CCCH}} = 8.5 \pm 0.5; J_{\text{CCH}} \sim 1 \text{ Hz}$

ESR-Spektrum des Radikalanions

Das ESR-Spektrum des mit Kalium in 1.2-Dimethoxy-äthan erzeugten Naphthalin-Radikalanions enthält 25 Hyperfeinstrukturlinien, die durch die Kopplung des Radikalelektrons mit den beiden Gruppen von je vier äquivalenten Protonen entstehen. Die Kopplungskonstanten sind 4.95 und 1.83 Gauß; durch Deuterium-Markierung konnte die größere von ihnen 1-H, 4-H, 5-H, 8-H und die kleinere 2-H, 3-H, 6-H, 7-H zugeordnet werden⁸⁾. *Markau* und *Maier*⁹⁾ beobachteten im ESR-Spektrum des Naphthalin-Radikalanions mit natürlicher ¹³C-Häufigkeit durch Vergrößern der Modulationsamplitude bei hoher Empfindlichkeit zusätzliche Linien, die der Kopplung mit ¹³C in den α -, β - und γ -Stellungen zugeordnet werden konnten. Die Analyse dieser schwachen ¹³C-Hyperfeinstruktur ergab die Kopplungskonstanten $a_{\text{C}\alpha} = 7.3$, $a_{\text{C}\beta} = 1.0$ und $a_{\text{C}\gamma} = 5.6$ Gauß. Diese Zuordnung wird durch das in der Abbild. wiedergegebene ESR-Spektrum des [1-¹³C]Naphthalin-Radikalanions bestätigt, in dem die ¹H-Hyperfeinstrukturlinien mit H₁ bis H₂₅ und die zugehörigen durch Kopplung mit dem ¹³C-Kern in 1-Stellung auftretenden ¹³C-Satellitenpaare mit α_1 bis α_{25} angegeben sind. Durch das Zusammenfallen mehrerer Linien infolge der zufälligen Beziehung $a_{\text{C}\alpha} = 4 \cdot a_{\text{H}\beta}$ ist die Linienzahl von 75 auf 43 reduziert. Die Intensitätsverhältnisse der α -¹³C-Satelliten zu den zugehörigen ¹H-Hyperfeinstrukturlinien entsprechen der selektiven ¹³C-Anreicherung um 50.6% in der α -Position.

⁸⁾ *T. R. Tuttle, R. L. Ward* und *S. I. Weissman*, *J. chem. Physics* **25**, 189 (1956); *S. I. Weissman, T. R. Tuttle* und *E. de Boer*, *J. phys. Chem.* **61**, 28 (1957); *F. Gerson, B. Weidmann* und *E. Heilbronner*, *Helv. chim. Acta* **47**, 1951 (1964); *F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll* und *E. Vogel*, ebenda **48**, 1494 (1965).

⁹⁾ *K. Markau* und *W. Maier*, *Z. Naturforsch.* **16a**, 636 (1961); vgl. a. *T. R. Tuttle* und *S. I. Weissman*, *J. chem. Physics* **32**, 1579 (1960).



ESR-Spektrum des [1- ^{13}C]Naphthalin-Radikalanions (mit Kalium in 1,2-Dimethoxy-äthan erzeugt; Varian V-4500)

Versuche zur Automerisation des Naphthalins

Die Synthese des [1- ^{13}C]Naphthalins und die Analyse seiner ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie des ESR-Spektrums seines Radikalanions gaben die Möglichkeit, neuere Literaturangaben^{10,11}) über eine durch Aluminiumchlorid katalysierte Umlagerung des Naphthalin-Kohlenstoffskeletts zu überprüfen, die wegen ihrer weitreichenden Konsequenzen beträchtliches Aufsehen erregt hatten¹²).

Balaban und *Fărcașiu*¹⁰) haben berichtet, daß bei [1- ^{14}C]Naphthalin durch zweistündiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 60° eine statistische Gleichverteilung der ^{14}C -Markierung auf sämtliche zehn Positionen des Naphthalin-Skeletts eintritt. Diese als „Automerisation“ bezeichnete Umlagerung, die durch Bestimmung der ^{14}C -Aktivität an Abbauprodukten des Naphthalins nachgewiesen wurde, schien uns in Widerspruch zu stehen zu anderen experimentellen Befunden in der Naphthalin-Reihe¹³). Außerdem hatten wir Einwände gegen den zur Diskussion gestellten Umlagerungsmechanismus¹¹). Angesichts der besonderen Bedeutung der Befunde von *Balaban* und *Fărcașiu* für die gesamte Chemie der

¹⁰) *A. T. Balaban* und *D. Fărcașiu*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1958 (1967).

¹¹) *A. T. Balaban* und *D. Fărcașiu*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 1273.

¹²) Vgl. *C. Capon*, *M. J. Perkins* und *C. W. Rees*, *Organic Reaction Mechanismus* 1967, S. 209, Interscience Publishers London-New York 1968; ferner *Chem. and Ind.* **1967**, 848; *New Scientist* **34**, 486 (1967); *Nachr. Chem. Techn.* **15**, 452 (1967).

¹³) *N. N. Vorozhtsov, jr.* und *V. A. Koptuyg*, *Sbornik Statci* **1959**, No. 1, 87 [Chem. Abstr. **55**, 22247d (1961)]; *N. N. Vorozhtsov, jr.* und *V. A. Koptuyg*, *Khím. Nauka i Prom.* **4**, 409 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 436i (1960)]; *I. S. Isaev*, *A. Karabekov* und *V. A. Koptuyg*, *Zh. Organ. Khím.* **1** (7), 1248 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 12988f (1965)].

aromatischen Verbindungen hielten wir den Versuch für wichtig, die mit der ¹⁴C-Methode erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe der direkten ¹³C-Methode entweder zu bestätigen oder zu widerlegen.

Die Automerisationsversuche mit [1-¹³C]Naphthalin wurden unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, die für die Versuche mit [1-¹⁴C]Naphthalin zur Anwendung kamen. Die Rückisolierung des Naphthalins ergab Ausbeuten zwischen 20 und 45%.

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren vor und nach den Automerisationsversuchen waren praktisch identisch; sie schließen die postulierte statistische Gleichverteilung der Markierung eindeutig aus. Die für eine quantitative Aussage besonders geeigneten Intensitätsbestimmungen der Hyperfeinstrukturlinien der ESR-Spektren des Radikal-anions ergaben für den Automerisationsgrad eine obere Grenze von 2,5%. Mit Sicherheit kann jedoch bei zusätzlicher Berücksichtigung apparativer Schwankungsbreiten auf Grund der ESR-Spektren eine Automerisation in der Größenordnung von 5% ausgeschlossen werden. An diesem Ergebnis änderte sich auch dann nichts, als die Reaktionszeit für den Automerisationsversuch gegenüber den Literaturangaben¹⁰⁾ verdoppelt wurde.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen haben auch *Balaban* und Mitarbb.¹⁴⁾ an Hand von Versuchen mit [1-¹³C]Naphthalin die früheren mit der ¹⁴C-Methode gewonnenen Ergebnisse korrigiert, wobei die ¹H-NMR-Spektren und die Untersuchung der massenspektrometrischen Fragmentierung des durch Oxydation aus Naphthalin erhaltenen Naphthochinons-(1.4) zur Lokalisierung der ¹³C-Markierung dienen. Die früheren Befunde über die Automerisation des Naphthalins wurden auf im einzelnen ungeklärte Kontaminationen der Abbauprodukte des [1-¹⁴C]Naphthalins mit radioaktivem Material zurückgeführt, durch die die Aktivitätsbestimmungen verfälscht wurden.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Spektrometer HA 100, ¹³C-NMR-Spektren des [1-¹³C]Naphthalins mit dem Bruker-Spektrometer HX (22.62 MHz) aufgenommen¹⁵⁾. Für die Messung der ESR-Spektren diente das ESR-Spektrometer AEG X-20 und das Varian-Spektrometer V-4500¹⁶⁾.

Die *Synthese des [1-¹³C]Naphthalins* wurde in Anlehnung an die Darstellung substituierter [1-¹⁴C]Naphthaline¹⁷⁾ wie folgt durchgeführt:

a) [^{1-¹³C}]-4-Phenyl-buttersäure: Eine aus 23 g (0.115 Mol) 1-Brom-3-phenyl-propan¹⁸⁾ mit 2.8 g (0.115 g-Atom) *Magnesium* in 170 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren. In einer auf 10⁻³ bis 10⁻⁴ Torr evakuierten Spezialapparatur

¹⁴⁾ A. T. *Balaban*, D. *Fărcaşiu*, V. A. *Koptyug*, I. S. *Isaev*, M. I. *Gorfinkel* und A. I. *Rezvukhin*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 4757.

¹⁵⁾ Wir danken Fräulein G. *Taigel*, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, und Herrn Dipl.-Chem. U. *Jentschura*, II. Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Univ. Berlin, für die Aufnahme dieser Spektren.

¹⁶⁾ Für die Aufnahme der ESR-Spektren sind wir Herrn Dipl.-Chem. A. v. *Klaudy* und Herrn H. *Zimmermann* sehr dankbar.

¹⁷⁾ C. J. *Collins*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1038 (1951); L. *Li* und W. H. *Elliott*, ebenda **74**, 4089 (1952); J. R. *Catch*, H. P. W. *Huggill* und A. R. *Somerville*, *J. chem. Soc.* [London] **1953**, 3028.

¹⁸⁾ H. *Rupe* und J. *Burgin*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **43**, 178 (1910).

nach l.c.¹⁹⁾ wurde aus 15 g (0.076 Mol) [¹³C]Bariumcarbonat (Anreicherung 50.9%; Merck, Sharp and Dohme, Montreal/Canada) mit 60 ccm entgaster konz. Schwefelsäure ¹³CO₂ freigesetzt und in die auf -20 bis -30° erwärmte Grignard-Lösung durch ein 10 cm langes mit Sicapent (P₄O₁₀ auf Kieselgel) gefülltes Trockenrohr übergetrieben. Durch nochmaliges Abkühlen des Reaktionsgefäßes mit flüssigem Stickstoff und kurzes Erwärmen der Gasentwicklungsapparatur konnte eine nahezu vollständige Ausnutzung des ¹³CO₂ erreicht werden. Nach 1/2 stdg. Rühren bei -30 bis -20° füllte man die Apparatur mit Stickstoff und rührte weitere 30 Min. bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung wurden 12.1 g (97%) [¹³C]-4-Phenyl-buttersäure vom Schmp. 47-48° (Lit.²⁰⁾: 52° erhalten.

b) [¹³C]Tetralon-(1): Das aus 12.1 g (0.074 Mol) [¹³C]-4-Phenyl-buttersäure mit 20 g (0.165 Mol) Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid wurde analog zu l.c.²¹⁾ mit 180 g Polyphosphorsäure unter Rühren 40 Min. auf 70° erwärmt. Hydrolyse mit Eis/Wasser, Extraktion mit Äther ergab nach Waschen und Trocknen der äther. Lösung durch Destillation 9.4 g (87%) [¹³C]Tetralon-(1) vom Sdp._{2,3} 100-102°.

c) [¹³C]Tetralin: 50 g Zinkspäne, 2.5 g Quecksilber(II)-chlorid, 2.5 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser wurden 5 Min. bei Raumtemp. gerührt. Nach Dekantieren wurde eine Mischung aus 100 ccm konz. Salzsäure, 50 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig zugesetzt und mit 9.4 g [¹³C]Tetralon-(1) 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung ergab nach Destillation 5.8 g (68%) [¹³C]Tetralin vom Sdp.₂₂ 96-98°.

d) [¹³C]Naphthalin: In Analogie zu l.c.²²⁾ wurden 5.8 g [¹³C]Tetralin mit 1.8 g Palladium/Aktivkohle (10%) in einem Kolben mit 50 cm langem Luftpühler unter strömendem Stickstoff 6 Stdn. auf 240-250° erhitzt. Extraktion des Katalysators mit Äther, Filtrieren und Abdestillieren des Äthers über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen ergab nach Destillation in einer Sublimationsapparatur bei 20-25 Torr und 120-140° Badtemp. 5.3 g (94%) [¹³C]-Naphthalin, dessen ¹³C-Anreicherung massenspektrometrisch (Atlas CH4, 11 eV) zu 50.6% bestimmt wurde. Die Gesamtausb., bez. auf [¹³C]Bariumcarbonat, betrug 55% [¹³C]Naphthalin.

Automerisationsversuche wurden nach l.c.¹⁰⁾ mit je 2.0 g [¹³C]Naphthalin in 8.55 bis 12 g absol. thiophenfreiem Benzol mit sublimiertem, unter Luftfeuchtigkeit im Mörser zerkleinertem Aluminiumchlorid (0.95 bzw. 0.92 Mol auf 1 Mol Naphthalin) durch 2- bzw. 4stdg. Erhitzen auf 60° im thermostatisierten Ölbad ausgeführt. Nach Hydrolyse mit Eis/Wasser, Extraktion mit Äther, Waschen der Ätherextrakte mit 10proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser sowie Abdestillieren des Äthers aus der getrockneten Lösung wurde durch zweimalige Vak.-Destillation in einer Sublimationsapparatur dünnschichtchromatographisch reines Naphthalin isoliert (Ausb. 20-45%).

¹⁹⁾ W. G. Dauben, J. C. Reid und P. E. Yankwich, *Analytic. Chem.* **19**, 828 (1947); vgl. auch F. Weygand und H. Simon, Herstellung isotopehaltiger organischer Verbindungen, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band 4/2, S. 644, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955.

²⁰⁾ H. Rupe und H. Proske, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **43**, 1233 (1910); zum Schmelzpunkt der 4-Phenyl-buttersäure s. a. E. L. Martin, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, 500, Anmerkung 3 (1943).

²¹⁾ A. Bhati und N. Kale, *Angew. Chem.* **79**, 1100 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1086 (1967); vgl. a. H. R. Snyder und F. X. Werber, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. III, 798 (1955).

²²⁾ R. P. Linstead, A. F. Millidge, S. L. S. Thomas und A. L. Walpole, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 1146, 1152, 1154; R. P. Linstead und K. O. A. Michaelis, ebenda 1940, 1134, 1137.