

Nucleophile Substitution von Nitrit in Nitrobenzolen, Nitrobiphenylen und Nitronaphthalinen

Franz Effenberger*, Markus Koch¹⁾ und Willi Streicher²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 16. Mai 1990

Key Words: Nitro compounds, aromatic / Nitrite exchange by nucleophiles

Nucleophilic Substitution of Nitrite in Nitrobenzenes, Nitrobiphenyls, and Nitronaphthalenes

Aromatic compounds, accessible only by multistep procedures, can be synthesized easily by nucleophilic substitution of nitrite in nitrobenzenes, nitrobiphenyls, and nitronaphthalenes. Thus, *meta*-substituted phenols **3**, **4**, and **7** are obtained from 1,3-dinitrobenzene (**1**) and *meta*-substituted nitrobenzenes **6**, as well as 3,5-disubstituted phenols **10** and 5-substituted resorcinol derivatives **11** from 3,5-disubstituted nitrobenzenes **9**. The unsymmetrically substituted nitrobiphenyls

13, **15**, **17**, **19**, **21**, **23**, **24**, and **26** are also available by nitrite exchange from the corresponding easily accessible dinitrobiphenyls **16**, **18**, **20**, **22**, and **25**. A nitrite exchange with nucleophiles is easily possible in the 1,5-disubstituted naphthalenes **29**, **34**, while in the case of the 1,8-disubstituted naphthalenes **31**, **36** only the chloro derivative **36** undergoes this exchange under much stronger conditions in low yield.

In der voranstehenden Arbeit³⁾ haben wir über die nucleophile Substitution aromatischer Nitro-Gruppen durch Fluorid und über die Darstellung einiger auf diese Weise zugänglicher Fluoraromaten berichtet. Die einfache Synthesemöglichkeit vieler Nitro- und Polynitro-substituierter Aromaten durch direkte elektrophile Aromatennitrierung veranlaßte uns, das Synthesepotential unterschiedlicher Typen von Nitroaromaten im Hinblick auf den nucleophilen Austausch von Nitro-Gruppen zu untersuchen.

Die nucleophile Substitution von Nitro-Gruppen in Aromaten, die durch *ortho*- oder *para*-ständige Akzeptor-Substituenten (NO₂, CN, COR, u. a.) gegenüber einem nucleophilen Austausch aktiviert sind, ist schon lange bekannt, dagegen ist die nucleophile Substitution von weniger aktivierten Nitro-Gruppen erst in neuerer Zeit (in dipolar aprotischen Lösungsmitteln) gelungen⁴⁾. Als Nucleophile wurden dabei vor allem Sauerstoff- sowie Schwefel-Nucleophile⁵⁾, Stickstoff-⁶⁾, Kohlenstoff-⁷⁾ und Phosphor-Nucleophile⁸⁾, Halogenide^{3,9)}, Hydrid¹⁰⁾ und Nitrit¹¹⁾ eingesetzt. Eine intramolekulare Substitution aromatischer Nitro-Gruppen läuft erwartungsgemäß dann bevorzugt ab, wenn die Möglichkeit zur Bildung energetisch begünstigter 6- oder 5-Ringe besteht¹²⁾. Die Darstellung von Polyarylethern durch Umsetzung von Aromaten, die aktivierte Nitro-Gruppen besitzen, mit Diphenolaten¹³⁾ ist eine interessante präparative Anwendung dieser nucleophilen Substitution.

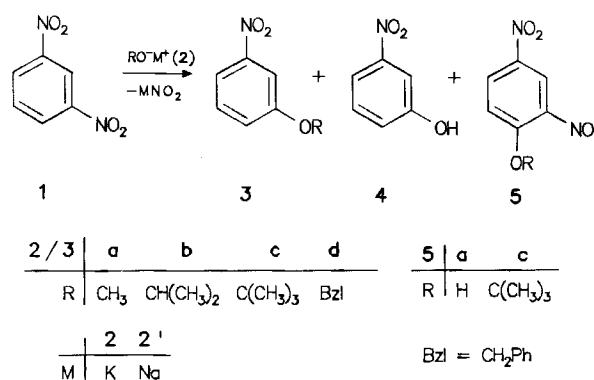
Umsetzungen *meta*-ständig substituierter Nitrobenzole mit Alkoholaten

Die Darstellung *meta*-substituierter Phenole gelingt weder über eine direkte elektrophile Substitution von Phenolen, da hierbei die Zweitsubstitution in *ortho*- oder *para*-Position erfolgt, noch über eine direkte Hydroxylierung von Aromaten mit Substituenten zweiter Ordnung, da alle bekannten Hydroxylierungs-Agenzien dafür ein zu geringes elektrophiles Potential besitzen¹⁴⁾; *meta*-substituierte Phenole können daher nur über Umwege erhalten werden. Ein besonders interessantes Beispiel, das diese Problematik aufzeigt, ist

die Gewinnung des 3-Nitrophenols. Da die Alkali-Schmelze bei der 3-Nitrobenzolsulfonsäure nicht zu dem gewünschten Phenol führt¹⁵⁾, wird diese einfache Verbindung meist über das Diazonium-Salz hergestellt. In Patenten wird die Darstellung von 3-Nitrophenol ausgehend von 1-Chlor-3-nitrobenzol mit Wasser bei 420°C über aktivierter Kieselsäure^{16a)} oder ausgehend von 3,3'-Dinitrodiphenylsulfon mit Natronlauge bei 300–320°C^{16b)} beschrieben. In neuerer Zeit wurden durch nucleophile Photosubstitutionen aus 3-Nitroanisol mit Butylamin^{17a)} oder aus 3-Fluor-4-methoxynitrobenzol^{17b)} in alkalischer Lösung die entsprechenden 3-Nitrophenole erhalten.

3-Nitroanisol ist zwar durch direkte nucleophile Substitution aus *meta*-Dinitrobenzol (**1**) mit Kaliummethanolat in Hexamethylphosphorsäureamid (HMPA)^{4c)} oder mit Chlorbenzol/Methyltriethylammoniumchlorid^{14d)} in guter Ausbeute zugänglich, Schwierigkeiten bereitet jedoch die Ether-Spaltung. In japanischen Patenten wird die Nitrit-Substitution in 1,3-Dinitrobenzol (**1**) mit Alkoholen oder Alkoholaten unter verschiedenen Bedingungen zu 1-Alkoxy-3-nitrobenzolen¹⁸⁾ und deren Spaltung mit 25proz. wäßrigen Lösungen von Halogenwasserstoff bei 140°C im Autoklaven zu 3-Nitrophenol beschrieben¹⁹⁾.

Schema 1



Da die mit Säure katalysierte Spaltung des Isopropyl- und *tert*-Butylethers und die Hydrogenolyse des Benzylethers leichter erfolgen sollte, haben wir die beschriebenen Umsetzungen von **1** mit Isopropylat, *tert*-Butylat und Benzylalkohol eingehend untersucht.

Bei der Umsetzung von **1** mit Alkoholaten **2** verlief die Nitrit-Substitution in Tetramethylharnstoff (TMH) zu 1-Alkoxy-3-nitrobenzolen **3** erwartungsgemäß mit Natrium-methanolat (**2a'**) am besten, während mit Natrium- (**2b'**) oder Kaliumisopropylat (**2b**) unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nur schlechte Ausbeuten an 3-Isopropoxy-3-nitrobenzol (**3b**) erzielt wurden (Tab. 1); offensichtlich wirkt Isopropylat in einer Konkurrenzreaktion ebenso wie Methanolat auch als Reduktionsmittel²⁰.

Tab. 1. Umsetzung von 1,3-Dinitrobenzol (**1**) mit Alkoholaten **2** in TMH unter Schutzgas (N₂, Ar) zu 1-Alkoxy-3-nitrobenzolen **3**, 3-Nitrophenol (**4**) und 1,3-Dinitro-4-hydroxy- (**5a**) bzw. -5-*tert*-butoxybenzol (**5c**)

2	proz. Mol- verh. 1:2	Reaktions- zeit h	temp. °C	Produkte Ausb.% 1 ^a 3	Bemerkungen
2a'	1:1.3	20	RT	12 ^b 3a:67 ^b	
2b'	1:1.3	20	RT	41 ^b 3b:28 ^b	
2b	1:1.5	24	RT	- 3b:23 ^c	
2b	1:1.4	24	RT	19 ^c 3b:30 ^c	unter Sauerstoff
2b	1:1	24	RT	4 ^c 3b:32 ^c	mit 18-Krone-6
2c'	1:1.2	22	RT	1 ^b 3c:0.2 ^b	+4 ^b (11%)
2c'	1:1.4	6	0	23 ^b 3c:-	+4 ^b (7%), +5a ^b (20%)
2c	1:1	24	0	22 ^c 3c:Spur	+5a ^c (3%)
2c	1:1	24	50	13 ^c 3c:Spur	
2c	1:1	24	100	16 ^c 3c:Spur	+5a ^c (2%)
2c	1:0.8	48	0	28 ^b 3c:-	
2c	1:2	18	0	1 ^b 3c:-	+5a ^d (5%), +5c ^d (19%)
2c	1:1.4	24	0	21 ^c 3c:-	mit 18-Krone-6
2c	1:1.1	24	RT	66 ^c 3c:-	mit 18-Krone-6 unter Sauerstoff
2d	1:1	24	RT	46 ^c 3d:24 ^c	*
2d	1:2	8	RT	13 ^b 3d:47 ^b	
2d	1:1.7	6	RT	38 ^c 3d:49 ^c	unter Sauerstoff

a) Nicht umgesetztes Edukt. — b) Nach chromatographischer Aufarbeitung. — c) Gaschromatographisch bestimmt. — d) Nach chromatographischer Aufarbeitung und Reinigung der 1. Fraktion mittels MPLC. — e) Reaktion war nach 4 h beendet. — RT: Raumtemperatur.

Obwohl diese Konkurrenzreaktion bei der Umsetzung von **1** mit *tert*-Butylat, das kein als Hydrid abspaltbares α -H-Atom enthält, nicht mehr erfolgen kann, resultierten bei unseren Umsetzungen von **1** mit Natrium- (**2c'**) oder Kalium-*tert*-butylat (**2c**) bei 0–100°C — auch nach langen Reaktionszeiten — lediglich Spuren an Substitutionsprodukt **3c**, sowie 3-Nitrophenol (**4**) und 2,4-Dinitrophenol (**5a**); mit der doppelt molaren Menge **2c** erhielten wir nach 18 Stunden bei 0°C neben kleinen Mengen **5a** noch 19% 2,4-Dinitro-1-*tert*-butoxybenzol (**5c**) (Tab. 1).

Die Bildung von Phenolen wurde auch bei nucleophilen Substitutionen von 3- und 4-Halogenpyridinen mit *tert*-Butylaten beobachtet²¹, ebenso wie die nucleophile Substitu-

tion von Wasserstoff-Atomen bei der Umsetzung von 3-substituierten Nitrobenzolen mit Kaliumhydroxid²². Bei einem Angriff eines Nucleophils in 4-Position von **1** ist die Bildung eines Meisenheimer-Komplexes energetisch besonders günstig, die Weiterreaktion zu den Substitutionsprodukten **5** erfolgt dann jedoch nicht durch Hydrid-Austritt, sondern über eine Oxidation des Meisenheimer-Komplexes durch noch vorhandene Ausgangsverbindung **1** zum Radikal und anschließende Deprotonierung durch Alkoholat²³.

Bei der Reaktion von **1** mit überschüssigem Kaliumbenzylalkoholat (**2d**) erhielten wir bereits nach 8 Stunden bei Raumtemperatur das Substitutionsprodukt **3d** in 47proz. Ausbeute; offensichtlich laufen aber auch hier Nebenreaktionen ab, die eine höhere Ausbeute an **3d** verhindern.

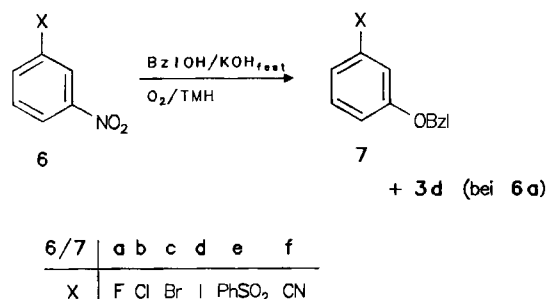
Nitroaromaten reagieren mit Nucleophilen leicht unter Elektronentransfer zu Radikalanionen, die in der Regel jedoch nicht unter Austritt von Nitrit im Sinne einer S_{RN}1-Reaktion²⁴ weiterreagieren, sondern Reduktionsprodukte als wichtigste Folgeprodukte ergeben; diese unerwünschte Reaktion kann durch Reoxidation, z.B. mit Sauerstoff oder Peroxid-Ionen vermieden werden²⁵.

Die von uns durchgeführten Umsetzungen von **1** mit verschiedenen Alkoholaten **2** — einmal unter Schutzgas und zum anderen unter Durchleiten eines Sauerstoff-Stromes — liefen vergleichbar rasch ab, jedoch waren in Gegenwart von Sauerstoff die Nebenreaktionen (Reduktionen) deutlich weniger ausgeprägt, so daß insgesamt höhere Umsatzausbeuten an Substitutionsprodukten erzielt wurden (Tab. 1).

Bei Versuchen zur Optimierung der Reaktion mit Benzylalkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxid unter Sauerstoff bei 50°C haben sich TMH als bestes Lösungsmittel und Tetrabutylammoniumbromid (TBB) als der am besten geeignete Phasentransfer-Katalysator erwiesen.

Wir haben nun verschiedene *meta*-substituierte Nitrobenzole **6** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid in TMH unter Sauerstoff umgesetzt mit dem Ziel, einerseits die erforderliche Aktivierung durch *meta*-Substituenten für den nucleophilen Austausch von Nitro-Gruppen zu ermitteln und andererseits bei Nitroaromaten, die weitere nucleofuge Austrittsgruppen besitzen, zu untersuchen, welche Gruppen substituiert werden (Tab. 2).

Schema 2



Reaktionen von 3-Fluornitrobenzol (**6a**) mit Nucleophilen sind schon lange bekannt, mit Sauerstoff-Nucleophilen wurde ausschließlich Substitution des Fluor-Atoms gefunden²⁶. Unter den in Tab. 2 aufgeführten Bedingungen er-

folgte neben der Substitution von Fluorid unter Bildung von 3-(Benzyloxy)nitrobenzol (**3d**) in geringem Maße auch Substitution von Nitrit zu 3-(Benzyloxy)fluorbenzol (**7a**).

Tab. 2. Umsetzung von 1-substituierten 3-Nitrobenzolen **6** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid (**2d**) in TMH unter Sauerstoff zu 1-substituierten 3-(Benzyloxy)fluorbenzolen **7** und 3-(Benzyloxy)nitrobenzol (**3d**)^{a)}

6	Reaktionszeit		Produkte	Ausb. (%)	6	Reaktionszeit		Produkte	Ausb. (%)
	h	°C				h	°C		
6a	5	RT	3d	87	6d	40	50	7d ^{b)}	
	3	50	+7a	7					
6b	24	50	7b	97	6e	8	RT	7e	95
6c	24	50	7c	94	6f	20	RT	7f	15

^{a)} Aufarbeitung und physikalische Daten siehe Exp. Teil. — ^{b)} Keine vollständige Umsetzung von **6d** (nach GC); es wurden **7d** sowie als weitere Produkte 3,3'-Diiodazoxybenzol und Nitrobenzol mittels GC/MS bestimmt. — RT: Raumtemperatur.

Umsetzung von 3-Chlornitrobenzol (**6b**) mit Nucleophilen erfolgen in der Regel unter Substitution des Chlor-Atoms²⁷⁾, lediglich sterisch gehinderte Verbindungen, wie z.B. 2-Chlor-6-nitrotoluol reagieren auch unter Substitution der Nitro-Gruppe — z.B. mit Mercaptoessigester und Lithiumhydroxid in HMPA²⁸⁾. Wir erhielten auch bei den sterisch nicht gehinderten 3-Chlor- (**6b**) und 3-Bromnitrobenzolen (**6c**) mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid nahezu ausschließlich Nitro-Substitution zu 3-(Benzyloxy)chlor- (**7b**) bzw. -brombenzol (**7c**). In flüssigem Ammoniak wird bei der Umsetzung von *meta*-Halogennitrobenzolen (Hal = Cl, Br, I) mit Kaliumhydroxid bei -33 °C auch eine Hydroxylierung zu Halogennitrophenolen beschrieben, wobei die OH-Gruppe in *ortho*- oder *para*-Stellung zur Nitro-Gruppe sitzt²²⁾.

Unsere Umsetzungen von 3-Iodnitrobenzol (**6d**) mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid führten auch nach 40 Stunden bei 50 °C zu keinem vollständigen Umsatz von **6d**; GC/MS-Analysen zeigten, daß nahezu ausschließlich Nitro-Substitution zu 3-(Benzyloxy)iodbenzol (**7d**) erfolgte, daneben aber entstanden — trotz Arbeiten unter Sauerstoff — auch geringe Mengen an 3,3'-Diiodazoxybenzol und Nitrobenzol, die als Folgeprodukte des 3-Iodnitrobenzol-Radikalanions anzusehen sind; die Abspaltung von Iodid aus diesem Radikalanion ist bekannt²⁹⁾.

Wiederum eindeutig verlief die Umsetzung von 3-Nitro-(phenylsulfonyl)benzol (**6e**) mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid. Bereits bei Raumtemperatur erfolgte Substitution der Nitro-Gruppe zu 3-(Benzyloxy)(phenylsulfonyl)benzol (**7e**), obwohl auch Benzolsulfinat eine gute Austrittsgruppe ist.

Reaktionen von 3-Nitrobenzonnitril (**6f**) mit Nucleophilen (2,2,2-Trifluorethanolat), die ebenfalls unter Substitution der Nitro-Gruppe verlaufen, sind bekannt³⁰⁾; wir erhielten aus **6f** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid bereits bei Raumtemperatur 3-(Benzyloxy)benzonnitril (**7f**), allerdings mit nur 15% Ausbeute.

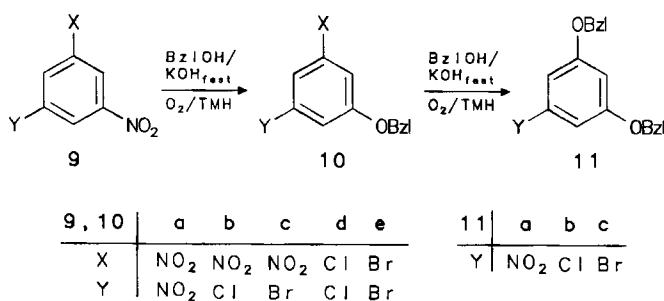
Die Umsetzungen von 3-Nitrobenzoesäure, deren Methyl ester und Amiden sowie von 3-Nitrobenzo- und -acetophenon und 3-Nitrobenzaldehyd führten zu keinen eindeutigen Substitutionsprodukten, da unter den angewandten Bedingungen in stark basischem Medium offensichtlich andere Reaktionen dieser Carbonylverbindungen bevorzugt ablaufen.

Die in Schema 2 und Tab. 2 aufgeführten Reaktionen stellen insgesamt einen einfachen Zugang zu *meta*-substituierten Phenolen dar, die bislang häufig nur über Vielstufenreaktionen zugänglich sind.

Umsetzungen 1,3,5-substituierter Nitrobenzole mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid

Die Substitution von Nitro-Gruppen in 1,3,5-trisubstituierten Benzolen mit Methanolat^{4c,31,32)} oder Thiophenolat bzw. Piperidin/Methanol³³⁾ ist bekannt. Wir haben jetzt die mit ein bis drei Nitro-Substituenten 1,3,5-trisubstituierten Benzole **9** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid in TMH unter Sauerstoff umgesetzt mit dem Ziel, auf diesem Wege sonst nur schwer zugängliche 5-substituierte Resorcine darzustellen (Tab. 3).

Schema 3



Tab. 3. Umsetzung von 1,3,5-trisubstituierten Benzolen **9** und **10** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid in TMH unter Sauerstoff

Edukt	Reaktionszeit		Produkt	Ausb. (%)	Edukt	Reaktionszeit		Produkt	Ausb. (%)
	h	°C				h	°C		
9a	48	RT/	10a	14	9d	25	RT	10d	93
	+12	50				7.5	RT		
9a ^{a)}	24	50/	10a	71	10a	5	50	11a	73
	+21	80				24	50		
9b	6	RT	10b	73	10b	24	50	11b	91
9c	8	RT	10c	74	10c	24	50	11c	86

^{a)} Mit Kaliumcarbonat anstelle von Kaliumhydroxid. — RT: Raumtemperatur.

Obwohl bei 1,3,5-Trinitrobenzol (**9a**) wegen der erhöhten Aktivierung der *meta*-Nitro-Gruppe durch zwei Nitro-Gruppen eine leichte Substitution durch Methanolat erfolgt³⁴⁾, erhielten wir bei der Umsetzung von **9a** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 50 °C keinen vollständigen Umsatz und nur 14%

des erwarteten Substitutionsprodukts **10a**. Dieser unerwartete Befund könnte mit der Bildung eines in TMH stabilen Meisenheimer-Komplexes durch Angriff eines im Überschuß vorhandenen Hydroxid-Ions in 2-Position von **9a**³⁵⁾ erklärt werden. Ein Ersatz von Kaliumhydroxid durch die schwächere Base Kaliumcarbonat, die sich bei der Umsetzung von **9a** mit wäßrigem Methanol bewährt hat³⁶⁾, führte bei der Umsetzung von **9a** mit Benzylalkohol nach mehrstündigem Erhitzen auf 50–80°C in guter Ausbeute zu 1-(Benzyloxy)-3,5-dinitrobenzol (**10a**), das mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid in TMH unter Sauerstoff nach Erhitzen auf 50°C erwartungsgemäß (siehe oben) unter Substitution einer weiteren Nitro-Gruppe das 1,3-Bis(benzyloxy)-5-nitrobenzol (**11a**) in guter Ausbeute ergab.

Bei 1-Chlor- (**9b**) und 1-Brom-3,5-dinitrobenzol (**9c**) erhielten wir mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid selektive Substitution einer Nitro-Gruppe bereits bei Raumtemperatur, die gebildeten 1-(Benzyloxy)-3-halogen-5-nitrobenzole **10b** und **10c** ließen sich mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid bei 50°C wiederum zu den 1,3-Bis(benzyloxy)-5-halogenbenzolen **11b** und **11c** umsetzen. In keinem Fall wurde die Substitution eines Halogen-Atoms beobachtet. Damit ist in der Tat ein bequemer Zugang zu 5-Halogen-substituierten Resorcin-Derivaten **11** möglich.

Auch bei 1,3-Dichlor- (**9d**) und 1,3-Dibrom-5-nitrobenzol (**9e**) erfolgte mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur selektive Substitution der Nitro-Gruppe unter Bildung der 1-(Benzyloxy)-3,5-dihalogenbenzole **10d,e**; diese Verbindungsklasse kann auf andere Weise ebenfalls nur aufwendig dargestellt werden.

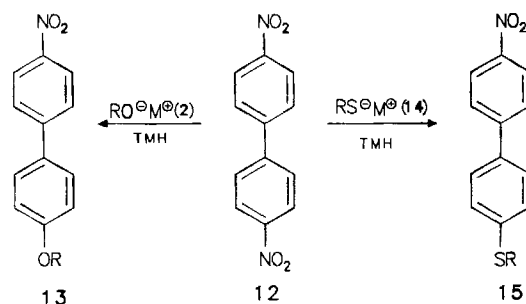
Umsetzungen von Dinitrobiphenylen mit Nucleophilen

Unsymmetrisch substituierte Biphenyle erhält man in zum Teil guten Ausbeuten unter Verwendung von Phasentransfer-Katalysatoren bei der Gomberg-Bachmann-Reaktion³⁷⁾ durch Umsetzung von Diarylquecksilber-Verbindungen mit aromatischen Iod- oder Brom-Verbindungen in Gegenwart eines Palladium-Katalysators³⁸⁾ oder ausgehend von Dinitrobiphenylen³⁹⁾ über die Diazonium-Verbindungen und deren Reaktion mit Nucleophilen⁴⁰⁾. Demgegenüber hätte die direkte Substitution einer Nitro-Gruppe in Nitro-substituierten Biphenylen entscheidende Vorteile. Daß dies unter besonders günstigen sterischen Voraussetzungen möglich ist, wurde bei der intramolekularen Reaktion von 2-Nitro-2'-carboxybiphenyl gezeigt^{4b)}.

Wir haben deshalb die Möglichkeiten der nucleophilen Substitution von Nitro-Gruppen in Dinitrobiphenylen generell untersucht. Bei der Umsetzung von 4,4'-Dinitrobiphenyl (**12**) mit **2a'** in verschiedenen dipolar-aprotischen Lösungsmitteln erhielten wir zumeist die Substitution einer Nitro-Gruppe unter Bildung von 4'-Methoxy-4-nitrobiphenyl (**13a**), jedoch waren Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten an **13a** in starkem Maße vom Lösungsmittel abhängig. In dem für nucleophile Substitutionen sonst mit großem Erfolg eingesetzten Dimethylformamid war auch nach 72 Stunden noch keinerlei Reaktion festzustellen, während in TMH nach einer Stunde praktisch quantitative Umsetzung

zu **13a** erfolgte (Tab. 4). Wir haben daher alle weiteren Umsetzungen in TMH durchgeführt.

Schema 4



13	a	d	e				
R	CH ₃	Bzl	Ph				
				2a'	2d'	14f'	2e
				14a'	14e'	14f'	14e'
				M	Na	Na	Na
				R	CH ₃	Bzl	C ₂ H ₅
							K
							Ph
15	a	e	f				
R	CH ₃	Ph	C ₂ H ₅				

Tab. 4. Umsetzung von 4,4'-Dinitrobiphenyl (**12**) mit Alkoholaten **2**, Mercaptiden und Thiolaten **14** in TMH unter Stickstoff

2	Reaktions- zeit temp.			Produkt Ausb. (%) ^{a)}	14	Reaktions- zeit temp.			Produkt Ausb. (%) ^{a)}
	h	°C				h	°C		
2a'	1	RT		13a 98	14a'	6	-2		15a 87
2d'	2	RT		13d 95	14f'	6	-2		15f 72
2e	72	70		13e 93	14e	72	40		15e 70

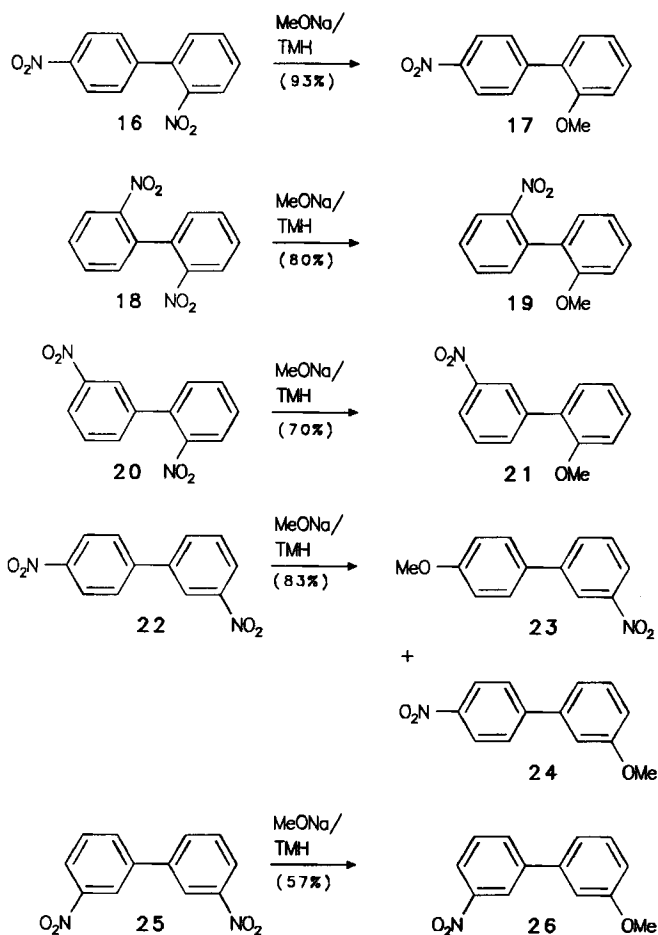
^{a)} Präparative Ausbeuten.

Die Reaktionen mit Natriummethanolat (**2a'**) und -benzylalkoholat (**2d'**) verliefen vergleichbar gut; bei Raumtemperatur wurde bereits nach 1–2 Stunden nahezu quantitativer Umsatz zu den 4'-Alkoxy-4-nitrobiphenylen **13a** und **13d** erzielt, während mit dem weniger reaktiven Kaliumphenolat (**2e**) erst nach 72 Stunden bei 70°C vergleichbar gute Ausbeuten an 4-Nitro-4'-phenoxybiphenyl (**13e**) erhalten werden. Erwartungsgemäß erfolgte die nucleophile Substitution einer Nitro-Gruppe in **12a** auch mit Natriummethan- (**14a'**) und -ethanthiolat (**14f'**) sowie mit Kaliumthiophenolat (**14e**). Hierbei waren die Reaktionen mit den Natriumalkanthiolaten **14a',f'** bei Raumtemperatur so exotherm, daß gute Ausbeuten an 4-(Alkylthio)-4'-nitrobiphenylen **15a,f** nur bei Temperaturen unter 0°C erreicht wurden, während für eine Umsetzung mit **14e** zu 4-Nitro-4'-(phenylthio)biphenyl (**15e**) auf 40°C erwärmt werden mußte.

Auch bei den Reaktionen aller möglichen stellungsisomeren Nitro-nitro'-biphenyle mit **2a'** in TMH haben wir eine selektive Substitution einer Nitro-Gruppe beobachtet. Die in präparativem Maßstab durchgeführten Umsetzungen zeigen, daß die Substitution der Nitro-Gruppe in 2-Stellung eindeutig gegenüber der in 3- und 4-Stellung (**16** → **17** und **20** → **21**) und die Substitution der Nitro-Gruppe in 4-Stellung gegenüber der in 3-Stellung begünstigt ist (**22** → be-

vorzugt **23** als Hauptprodukt und **24** als Nebenprodukt) (Tab. 5).

Schema 5



Tab. 5. Umsetzung der stellungsisomeren Dinitrobiphenyle **16**, **18**, **20**, **22**, **25** mit Natriummethanolat (**2a'**) in TMH bei Raumtemperatur unter Stickstoff

Edukt -Dinitro- biphenyl	Reakt.- Zeit h	Produkt -biphenyl	Ausb. ^{a)} (%)
2,4'- (16)	3.5	17 2'-Methoxy-4-nitro-	93
2,2'- (18)	21	19 2'-Methoxy-2-nitro-	80
2,3'- (20)	4	21 2'-Methoxy-3-nitro-	70
3,4'- (22)	18	23 4'-Methoxy-3-nitro-	
		+ 24 3'-Methoxy-4-nitro-	83 ^{b)}
3,3'- (25)	24	26 3'-Methoxy-3-nitro-	57

^{a)} Präparative Ausbeute. — ^{b)} Gemisch **23:24** = 7:1 (nach Kapillargc).

Nach den in Schema 4, 5 und Tab. 4, 5 aufgeführten Ergebnissen liegt mit dem nucleophilen Austausch einer Nitro-Gruppe in den stellungsisomeren Dinitrobiphenylen eine einfache und wertvolle Methode zur Darstellung unterschiedlich substituierter Biphenyle vor.

Über die Bestimmung der Konzentration an noch vorhandenen Edukten nach 1- bzw. 20 stündiger Umsetzung mit **2a'** unter vergleichenden Bedingungen in TMH bei

Raumtemperatur haben wir folgende Reihe der Dinitrobiphenyle bezüglich ihrer Reaktivität gefunden: **12** > **16** > **20** > **22** > **18** > **25** (Tab. 6).

Tab. 6. Vergleichende Umsetzungen von Dinitrobiphenylen mit Natriummethanolat (**2a'**) in TMH bei Raumtemperatur unter Stickstoff

Edukt -Dinitro- biphenyl	noch vor- handenes Edukt (%) ^{a)} nach 2h	noch vor- handenes Edukt (%) ^{a)} nach 20h	Edukt -Dinitro- biphenyl	noch vor- handenes Edukt (%) ^{a)} nach 2h	noch vor- handenes Edukt (%) ^{a)} nach 20h
4,4'- (12)	20	-	2,3'- (20)	49	-
2,4'- (16)	40	-	3,4'- (22)	73	55
2,2'- (18)	≈95	78	3,3'- (25)	≈97	73

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

Diese Reaktivitätsabstufung und Regioselektivität des Nitro-Gruppen-Austauschs in den Dinitrobiphenylen läßt sich plausibel deuten, wenn ein Additions-Abspaltungs-Mechanismus zugrundegelegt wird.

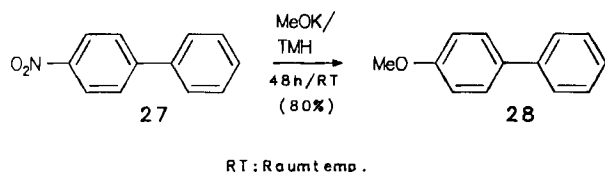
Durch die Verdrillung der beiden π -Elektronen-Systeme in Biphenylen wirken sich Substituenteneinflüsse im benachbarten Phenyl-Ring nur noch schwach aus⁴¹⁾. So wurde z.B. bei der Umsetzung mit Piperidin gefunden, daß 4-Brom-3,4'-dinitrobiphenyl ca. 12mal rascher als 4-Brom-3-nitrobiphenyl, jedoch 10⁵mal langsamer als 2,4-Dinitrobrombenzol^{41a)} reagiert.

Für die Abschätzung der Reaktivität der Nitrobiphenyle sind einmal die Mesomeriestabilisierung des Meisenheimer-Komplexes durch den ungestörten Nitrophenyl-Rest zu berücksichtigen und zum anderen die Hammettschen σ^- - bzw. σ^- -Werte für die *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-Nitrophenyl-Gruppe. Bezüglich der Mesomeriestabilisierung des Meisenheimer-Komplexes muß ein Angriff des Nucleophils in *ortho*/*para*-Position günstiger sein als in *meta*-Stellung (**12**, **16** > **22**). Da 4,4'-Dinitrobiphenyl (**12**) rascher reagiert als 2',4-Dinitrobiphenyl (**16**), muß man annehmen, daß die geringere sterische Hinderung in **12** die Bildung des Meisenheimer-Komplexes begünstigt.

Aus den pK_a -Werten von den in 4-Stellung NH_3^+ -substituierten 4-, 3- und 2-Nitrobiphenylen^{40b,42)} haben wir unter Berücksichtigung des für die Dissoziation in jeweiligen Medium gültigen ρ -Wertes folgende σ^- -Werte für die Nitrophenyl-Gruppe berechnet: 4-Ammonio-4'-nitrobiphenyl: 0.29, 4-Ammonio-3'-nitrobiphenyl: 0.23 und 4-Ammonio-2'-nitrobiphenyl: 0.16^{1a)}. Mit diesen Werten stimmt die von uns gefundene Reaktivitätsabstufung 2'-, 4- (**16**) > 2'-, 3- (**20**) > 2'-, 2-Dinitrobiphenyl (**18**) überein.

Bei dem relativ geringen Substituenteneinfluß einer Nitro-Gruppe auf die Reaktivität von Biphenylen (σ^- für 2-Nitrophenyl: 0.16) stellte sich nun die Frage, ob eine Nitro-Substitution auch in 4-Nitrobiphenyl (**18**) möglich ist. In TMH bei Raumtemperatur erfolgte mit Natriummethanolat (**2a'**) eine sehr langsame Reaktion, während mit Kaliummethanolat (**2a**) nach 48 Stunden 4-Methoxybiphenyl (**19**) in 80proz. Ausbeute isoliert werden konnte.

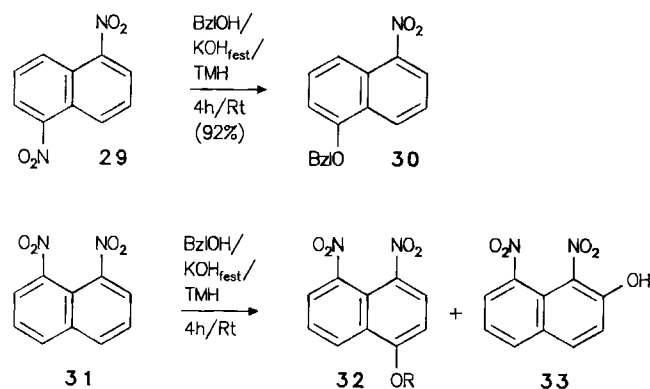
Schema 6



Umsetzungen von Nitronaphthalinen mit Nucleophilen

Die Möglichkeit eines nucleophilen Austauschs von Nitro-Gruppen haben wir auch an den 1,5- sowie 1,8-Dinitro- (**29** bzw. **31**) und den 1-Chlor-5-nitro- sowie 1-Chlor-8-nitronaphthalinen (**34** bzw. **36**) untersucht. Das über direkte Nitrierung von Naphthalin leicht zugängliche **29** reagierte mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid in TMH bereits bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten zum 5-(Benzyl-oxy)-1-nitronaphthalin (**30**), bedingt durch die günstige Mesomeriestabilisierung der anionischen Zwischenstufe.

Schema 7

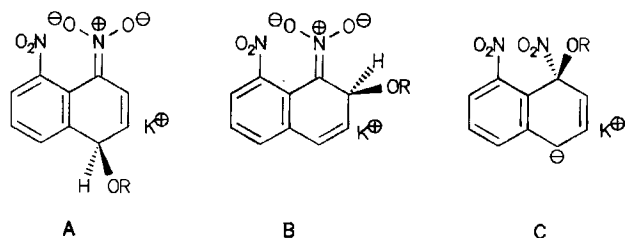


RT: Raumtemp.

32 a: R=H; 22%

32 b: R=Bzl; 3%

33: 3%



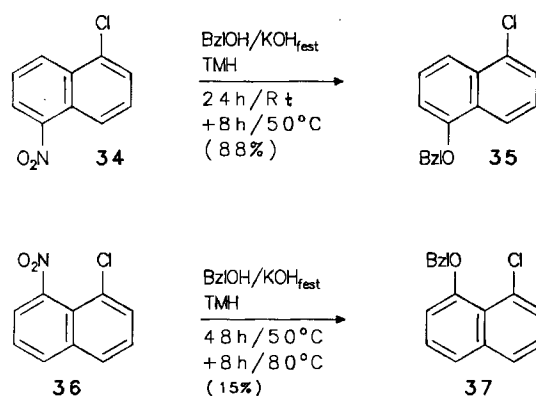
Über die Bildung eines Methoxy-Meisenheimer-Komplexes aus **29** bei der Umsetzung mit Methanolat und dessen langsame Weiterreaktion unter Nitrit-Austritt wurde schon berichtet^{43a)}.

Wesentlich komplizierter verlief die Umsetzung von **31** unter analogen Bedingungen; nach 4stündiger Reaktionsdauer war zwar kein Edukt mehr nachweisbar, es konnten jedoch keine Nitro-Gruppen sondern nur die Wasserstoff-Atom-Substitutionsprodukte **32** und **33** in zum Teil nur minimalen Mengen aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Dieses Reaktionsverhalten kann mit der energetisch bedingten, bevorzugten Bildung der Meisenheimer-Komplexe **A**^{43b,c)} und **B** gegenüber dem für eine Substitution erforderlichen Addukt **C** gedeutet werden.

Das durch Chlorierung von 1-Nitronaphthalin leicht darstellbare **34** besitzt eine vergleichbare Aktivierung wie 4-Chlornitrobenzol⁴⁴⁾, so daß bei der Reaktion mit Alkoholat eine Chlorid-Substitution zu erwarten war. Wir erhielten jedoch bei der Umsetzung von **34** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid ausschließlich Nitrit-Substitution zu 5-(Benzyl-oxy)-1-chlornaphthalin (**35**) (Ausb. 88%). Die analoge Reaktion zeigte die stellungsisomere Verbindung **36** mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid erst nach 56stündigem Erhitzen auf 50–80°C, wobei nur 15% 8-(Benzyl-oxy)-1-chlornaphthalin (**37**) isoliert werden konnte.

Schema 8



RT: Raumtemp.

Auch die zuletzt beschriebenen Reaktionen von Nitronaphthalinen zeigen, daß insbesondere 1,5-disubstituierte Naphthaline über eine nucleophile Substitution von Nitrit auf einfache Weise zugänglich sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Geräte T 60 und EM 360 der Firma Varian sowie WP 80 und CXP 300 der Firma Bruker, Tetramethylsilan als interner Standard. – Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Größe, gepackt mit Kieselgel S, Korngröße 0.032–0.063 mm (Fa. Riedel-de Haën). – Gaschromatographie: Gerät Carlo-Erba-Fractovap GI mit FID Integrator: Spectraphysics Minigrator, 0.7 bar Helium, Glaskapillare 20 m × 2 mm, Phasen SE 52 und 54. Temperaturprogramm: 50–250°C, 5 und 10°C/min. Die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten sind auf Hydrochinondimethylether als internem Standard bezogen⁴⁵⁾. – GC/MS: Gaschromatograph Carlo-Erba Fractovap 2151 Special (Fa. Brechbühler AG), Massenspektrometer Finnigan 4023 mit Inco-Datensystem 2300; Glaskapillare: 20 m, Phasen: SE 54 und OV 1701; Bedingungen Cl, Methan. – Präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC): Nach Glatz⁴⁶⁾ entwickeltes System; Säulen jeweils gefüllt mit Kieselgel (Fa. Merck, 0.015–0.025 mm) a) 25 × 2.4 cm, 6300 theoretische Böden, b) 40 × 4.5 cm,

Nucleophile Substitution von Nitrit in Nitroaromaten

6300 theoretische Böden; mobile Phase: Petrolether/Ethylacetat (PE/EE); Detektor: UV-Spektrochrom (Fa. Gilson).

TMH = Tetramethylharnstoff. – TBB = Tetrabutylammoniumbromid.

1) Umsetzung von 1,3-Dinitrobenzol (1) mit Alkoholaten 2 in TMH (zu Tab. 1). – Allgemeines: In ausgeheizten Kolben wurden 1 und 2 jeweils in TMH unter Stickstoff oder Argon gelöst, i. Vak. entgast und wieder mit Schutzgas begast. Zu der Lösung von 1 tropfte oder spritzte man die Lösung von 2, rührte das Gemisch bei der angegebenen Temp. und goß es nach der angegebenen Zeit auf Eis. Nach Ansäuern mit konz. HCl wurde mit Dichlormethan oder Diethylether ausgeschüttelt, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit PE/EE (4:1) chromatographiert. Bei den Umsetzungen unter Sauerstoff

Tab. 7. Umsetzung von 1,3-Dinitrobenzol (1) mit Alkoholaten 2 in TMH unter Schutzgas (N₂, Ar) zu 1-Alkoxy-3-nitrobenzolen 3, 3-Nitrophenol (4) und 1,3-Dinitro-4-hydroxy- (5a) bzw. -5-tert-butoxybenzol (5c)

1 g (mmol)	2 g (mmol)	TMH ml	Produkte Ausb. g ^{a)} 1 ^{b)} 3	Bemerkungen
1.44 (8.5)	2a' 0.60 (11.1)	20	0.17 3a 0.88	3a: Schmp. 90°C (Lit. ⁴⁷) 90°C.
1.15 (6.8)	2b' 0.70 (8.5)	20	0.49 3b 0.35	3b: gelbl. Öl ^{c)} , (Lit. ⁴⁸) Sdp. 258– 259°C/744mm).
1.60 (9.5)	2b 1.36 (13.8)	15	s. Tab. 1	
1.68 (10.0)	2b 1.40 (14.2)	15	s. Tab. 1	unter Sauerstoff.
0.84 (4.9)	2b 0.70 (7.1)	15	s. Tab. 1	mit Krone-6 ^{d)} .
11.49 (8.8)	2c' 1.06 (11.0)	25	0.01 3c 0.005	3c: gelbes Öl ^{e)} , +4 (0.14 g) ^{f)} .
1.27 (7.5)	2c' 1.05	20	0.29 3c	+4 (0.07 g), +5a (0.27 g) ^{g)} .
1.95 (11.5)	2c 1.30 (11.6)	15	s. Tab. 1	
0.87 (5.1)	2c 0.58 (5.2)	15	s. Tab. 1	Zutropfen von 2c ^{h)} .
0.75 (4.4)	2c 0.50 (4.5)	15	s. Tab. 1	
0.63 (3.7)	2c 0.36 (3.2)	10	0.18 3c	
1.19 (7.0)	2c 1.59 (14.2)	20	0.07 3c	+5a (0.07 g), +5c (0.32) ⁱ⁾ .
0.84	2c 0.80 (7.1)	15	s. Tab. 1	mit 18-Krone-6 [1.40 g (5.3 mmol)].
0.84	2c 0.62 (5.5)	15	s. Tab. 1	mit 18-Krone-6 [1.32 g (5.0 mmol)].
0.84	2d 0.73 (5.0)	10	s. Tab. 1	Reaktion war nach 4 h beendet.
0.84	2d 1.46 (10.0)	10	0.11 3d 0.54	3d: Schmp. 55–57°C (Lit. ⁵⁴) 55°C.
1.68	2d 1.50 (10.2)	15	s. Tab. 1	

^{a)} %-Ausb., Reaktionszeit und -temp. siehe Tab. 1. – ^{b)} Schmp. 37.5–38.5°C (Lit.⁴⁸) 39°C. – ^{c)} C₉H₁₁NO₃ (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73. Gef. C 59.93 H 6.14 N 7.73. – ^{d)} ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.9–7.1 (m, 4H, H_{arom}), 4.65 [hept J = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.4 [d, J = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂]. – ^{e)} 1.32 g (5.0 mmol), der zusammen mit 2b in 10 ml TMH zu der Lösung von 1 in 5 ml TMH zugegeben wurde. – ^{f)} ¹H-NMR identisch mit Lit.⁵⁰. – ^{g)} Schmp. 97–98°C (Lit.⁵¹) 97°C. – ^{h)} Schmp. 108–111°C (Lit.⁵²) 115.6°C. – ⁱ⁾ Dann Röhren, 30 min bei 0°C und 24 h bei 50°C. – ^{j)} Schmp. 64–66°C (nach chromatographischer Aufarbeitung und MPLC der 1. Fraktion mit PE/EE (9:1) (Lit.⁵³) 64.5°C).

wurde nach dem Zusammengeben der Edukte Sauerstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet (Tab. 7).

II) Umsetzungen meta-substituierter Nitrobenzole 6 mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid (zu Tab. 2). – Allgemeines: Frisch pulverisiertes Kaliumhydroxid, TBB und 6 wurden in einem 50-ml-Zweihalskolben (mit Rührmagnet, Gummiseptum, Rückflußkühler und Gasblasenzähler) eingewogen und unter Sauerstoff nach Zuspritzen von Benzylalkohol in TMH (innerhalb 1 h) gerührt. Aufarbeitung: a) Das Reaktionsgemisch wurde mit verd. HCl angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet und aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert. b) Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, 2mal mit jeweils 50 ml Diethylether ausgeschüttelt, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit PE/EE (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Nach Einengen des Eluats wurde der Rückstand aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert.

Umsetzung von 3-Fluornitrobenzol (6a): Aus 1.41 g (10.0 mmol) 6a, 1.00 g (17.8 mmol) Kaliumhydroxid, 0.32 g (1.0 mmol) TBB und 1.30 g (12.0 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH. Nach Rühren (5 h bei Raumtemp. und 3 h bei 50°C) und Aufarbeiten nach b); Ausb. 0.14 g 3-(Benzyloxy)fluorbenzol (7a), Schmp. 36–37°C (MeOH) (Lit.⁵⁵) 42–43°C) und 2.00 g 3-(Benzyloxy)nitrobenzol (3d), Schmp. 57–59°C (EtOH) (Lit.⁵⁴) 55°C).

7a: C₁₃H₁₁FO (202.2) Ber. C 77.21 H 5.48 F 9.39
Gef. C 77.27 H 5.54 F 8.64

Umsetzung von 3-Chlornitrobenzol (6b): Aus 1.57 g (10.0 mmol) 6b, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.50 g (14.0 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH nach 24stdg. Rühren bei 50°C und Aufarbeiten nach a); Ausb. 2.13 g 3-(Benzyloxy)chlorbenzol (7b), Schmp. 62–64°C (MeOH) [Lit.⁴⁸] 58°C (EtOH)].

Umsetzung von 3-Bromnitrobenzol (6c): Aus 2.02 g (10.0 mmol) 6c, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.50 g (14.0 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH nach 24stdg. Rühren bei 50°C und Aufarbeiten nach a); Ausb. 2.47 g 3-(Benzyloxy)brombenzol (7c), Schmp. 63–64°C (MeOH) [Lit.⁵⁶] 59–63°C (MeOH)].

Umsetzung von 3-Iodnitrobenzol (6d): 2.49 g (10.0 mmol) 6d, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.88 g (17.4 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 40 h bei 50°C gerührt und nach b) aufgearbeitet; nach GC war keine vollständige Umsetzung von 6d eingetreten, die Reaktionsprodukte wurden mittels GC/MS (70 eV) bestimmt.

3-(Benzyloxy)iodbenzol (7d): MS: m/z (%) = 311 (29) [M⁺ + 1], 91 (100) [C₇H₇⁺].

3,3'-Diiodazoxybenzol: MS: m/z (%) = 451 (38) [M⁺ + 1], 435 (43) [M⁺ + 1 – O], 324 (21) [M⁺ + 1 – I], 308 (43) [M⁺ + 1 – I – O].

Nitrobenzol: MS: m/z (%) = 124 (100) [M⁺ + 1], 108 (8) [M⁺ + 1 – O], 94 (7) [M⁺ + 1 – NO], 78 (4) [M⁺ + 1 – NO₂].

Umsetzung von 3-Nitro(phenylsulfonyl)benzol (6e): Aus 2.60 g (10.0 mmol) 6e, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.35 g (12.5 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH nach 8stdg. Rühren bei Raumtemp. und Aufarbeiten nach a); Ausb. 3.07 g 3-(Benzyloxy)(phenylsulfonyl)benzol (7e), Schmp. 98–99°C (Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.13 (s, 2H, CH₂), 7.10–7.67 und 7.80–8.07 (m, 14H, H_{arom}). C₁₉H₁₆O₃S (324.4) Ber. C 70.35 H 4.97 S 9.88
Gef. C 70.16 H 4.99 S 10.07

Umsetzung von 3-Nitrobenzonitril (6f): 1.48 g (10.0 mmol) 6f, 0.80 g (14.3 mmol) Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.30 g (12.0

mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 20 h bei Raumtemp. gerührt und nach b) aufgearbeitet. Das erhaltene Eluat wurde mittels MPLC [PE/EE (9:1)] getrennt; Ausb. 0.31 g 3-(Benzyl-oxy)benzonitril (**7f**), Schmp. 39–40°C (Lit.⁵⁷ 40–41°C).

III) Umsetzungen von 1,3,5-trisubstituierten Benzolen **9** und **10** mit **2d** (zu Tab. 3). — Allgemeines: Umsetzung und Aufarbeitung siehe unter II.

Umsetzungen von 1,3,5-Trinitrobenzol (**9a**) und 5-(Benzyl-oxy)-1,3-dinitrobenzol (**10a**): a) Aus 2.13 g (10.0 mmol) **9a**, 1.85 g (33.0 mmol) Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.30 g (12.0 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH nach Rühren (48 h bei Raumtemp. und 12 h bei 50°C) und Aufarbeiten nach b); Ausb. 0.38 g **10a**, Schmp. 148–150°C (EtOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.25 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 7.39–7.46 (m, 5H, C₆H₅CH₂), 8.13 (d, *J* = 1.96 Hz, 2H, H_{arom.}), 9.64 (t, 1H, H_{arom.}).

C₁₃H₁₀N₂O₅ (274.2) Ber. C 56.94 H 3.67 N 10.21
Gef. C 57.01 H 3.71 N 10.26

b) 2.13 g **9a**, 4.00 g (28.9 mmol) Kaliumcarbonat, 0.32 g TBB und 1.49 g (13.8 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 24 h bei 50°C und 21 h bei 80°C gerührt und nach b) aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wurde mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert; Ausb. 1.95 g **10a**.

c) Aus 2.74 g (10.0 mmol) **10a**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.30 g Benzylalkohol in 10 ml TMH nach 5stdg. Rühren bei 50°C und Aufarbeiten nach b); Ausb. 2.46 g 1,3-Bis(benzyl-oxy)-5-nitrobenzol (**11a**), Schmp. 107–110°C (EtOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10 (s, 4H, 2 CH₂C₆H₅), 6.90 (t, *J* = 2 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.30–7.50 (m, 10H, 2 CH₂C₆H₅).

C₂₀H₁₇NO₄ (335.4) Ber. C 71.63 H 5.11 N 4.18
Gef. C 71.80 H 5.10 N 4.15

Umsetzung von 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol (**9b**) und 1-(Benzyl-oxy)-3-chlor-5-nitrobenzol (**10b**): a) 2.16 g (10.7 mmol) **9b**, 1.00 g (17.8 mmol) Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.30 g Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 6 h bei Raumtemp. gerührt und nach b) aufgearbeitet; Ausb. 2.06 g **10b**, Schmp. 53–55°C (EtOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.18 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 7.25–7.40 (m, 1H, H_{arom.}), 7.45 (s, 5H, CH₂C₆H₅), 7.65–7.90 (m, 2H, H_{arom.}).

C₁₃H₁₀ClNO₃ (263.7)
Ber. C 59.22 H 3.82 Cl 13.44 N 5.31
Gef. C 59.47 H 3.83 Cl 13.36 N 5.30

b) 1.32 g (5.02 mmol) **10b**, 0.50 g (8.9 mmol) Kaliumhydroxid, 0.16 g (0.5 mmol) TBB und 0.84 g (7.8 mmol) Benzylalkohol in 5 ml TMH wurden 24 h bei 50°C gerührt und nach a) aufgearbeitet; Ausb. 1.49 g 1,3-Bis(benzyl-oxy)-5-chlorbenzol (**11b**), Schmp. 65–66°C (MeOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.93 (s, 4H, 2 CH₂C₆H₅), 6.41–6.70 (m, 3H, H_{arom.}), 7.39 (s, 10H, 2 CH₂C₆H₅).

C₂₀H₁₇ClO₂ (324.8) Ber. C 73.96 H 5.27 Cl 10.91
Gef. C 74.00 H 5.34 Cl 10.92

Umsetzung von 1-Brom-3,5-dinitrobenzol (**9c**) und 1-(Benzyl-oxy)-3-chlor-5-nitrobenzol (**10c**): a) 2.47 g (10.0 mmol) **9c**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.24 g (11.5 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 8 h bei Raumtemp. gerührt und nach b) aufgearbeitet; Ausb. 2.27 g **10c**, Schmp. 59–61°C (MeOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 7.30–7.47 (m, 5H, CH₂C₆H₅), 7.73 (t, *J* = 2 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.95 (t, 1H, H_{arom.}).

C₁₃H₁₀BrNO₃ (308.1)
Ber. C 50.67 H 3.27 Br 25.93 N 4.55
Gef. C 50.77 H 3.33 Br 26.13 N 4.55

b) 3.08 g (10.0 mmol) **10c**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.50 g Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 24 h bei 50°C

gerührt und nach a) aufgearbeitet; Ausb. 3.16 g 1,3-Bis(benzyl-oxy)-5-brombenzol (**11c**), Schmp. 65–67°C (MeOH) (Lit.⁵⁸ 66°C).

Umsetzung von 1,3-Dichlor-5-nitrobenzol (**9d**): Aus 1.92 g (10.0 mmol) **9d**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.30 g Benzylalkohol in 10 ml TMH nach 25stdg. Rühren bei Raumtemp. und Aufarbeiten nach b); Ausb. 2.35 g 1-(Benzyl-oxy)-3,5-dichlorbenzol (**10d**), Schmp. 21°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.96 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 6.80–7.00 (m, 3H, H_{arom.}), 7.40 (s, 5H, CH₂C₆H₅).

C₁₃H₁₀Cl₂O (253.1) Ber. C 61.68 H 3.98 Cl 28.01
Gef. C 61.72 H 4.21 Cl 27.87

Umsetzung von 1,3-Dibrom-5-nitrobenzol (**9e**): 2.81 g (10.0 mmol) **9e**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.30 g Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden 7.5 h bei Raumtemp. gerührt und nach b) aufgearbeitet. Das Eluat wurde bei 128–130°C/10⁻³ Torr destilliert; Ausb. 3.05 g 1-(Benzyl-oxy)-3,5-dibrombenzol (**10e**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.95 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 7.03 (d, *J* = 2 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.23 (t, 1H, H_{arom.}), 7.35 (s, 5H, CH₂C₆H₅).

C₁₃H₁₀Br₂O (342.0) Ber. C 45.65 H 2.95 Br 46.72
Gef. C 45.82 H 3.02 Br 46.70

IV) Umsetzungen von 4,4'-Dinitrobiphenyl (**12**) mit Alkoholaten **2**, Natriumalkanthiolaten **14a'**, **f'** und Kaliumthiophenolat (**14e**) in TMH (zu Tab. 4). — a) Umsetzungen mit Alkoholaten **2**. — Allgemeines: Die Edukte [1.00 g (4.1 mmol) **12** und 12.5 mmol **2**] wurden in einem ausgeheizten, mit Stickstoff belüfteten Kolben unter Stickstoff eingewogen; danach wurde das Gefäß mit einem Gummiseptum verschlossen, TMH (14 ml) zugespritzt und unter Stickstoff umgesetzt. Nach Reaktionsende wurde mit 0.1 N HCl angesäuert, das ausgefallene Produkt abgesaugt, über Phosphorpentoxid getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

4'-Methoxy-4-nitrobiphenyl (**13a**): Aus **12** und 0.66 g Natriummethanolat (**2a'**) in TMH nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. und Aufarbeiten; Ausb. 0.92 g, Schmp. 110.5°C (Lit.^{40a} 111°C).

4-(Benzyl-oxy)-4-nitrobiphenyl (**13d**): Aus **12** und 1.59 g Natriumbenzylalkoholat (**2d'**) in TMH nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. und Aufarbeiten; Ausb. 1.18 g, Schmp. 171°C (Lit.⁵⁹ 171–172°C).

4-Phenoxy-4-nitrobiphenyl (**13e**): Aus **12** und 1.62 g Kaliumphenolat (**2e**) in TMH nach 72stdg. Rühren bei 70°C und Aufarbeiten; Ausb. 1.11 g, Schmp. 117–118°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.37–7.88 (m, AA'BB'-System, 4H, H_{arom.}), 7.87–6.89 (m, 9H, H_{arom.}). C₁₈H₁₃NO₃ (291.3) Ber. C 74.22 H 4.48 N 4.81
Gef. C 73.74 H 4.67 N 4.91

b) Umsetzungen mit Natriummethan- (**14a'**), -ethanthiolat (**14f'**) und Kaliumthiophenolat (**14e**):

4-(Methylthio)-4-nitrobiphenyl (**15a**): 0.50 g (2.1 mmol) **12** wurde wie unter a) beschrieben unter Stickstoff eingewogen; anschließend wurden 30 ml TMH zugespritzt und 0.30 g (4.3 mmol) **14a'** aus einer Substanzbirne bei –2°C zugegeben. Nach 6stdg. Rühren bei –2°C unter Stickstoff wurde das Produkt durch Ansäuern mit 0.1 N HCl ausgefällt, nach 15 min abgesaugt und in Dichlormethan gelöst. Nach Trocknen mit Calciumchlorid wurde im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in Dichlormethan/Ethylacetat (2:1) gelöst und an basischem Aluminiumoxid chromatographiert. Das Eluat wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand i. Vak. (Ölpumpe) getrocknet; Ausb. 0.43 g, Schmp. 138.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.30–7.69 (m, AA'BB'-System, 4H, H_{arom.}), 7.57–7.34 (m, AA'BB'-System, 4H, H_{arom.}), 2.54 (s, 3H, SCH₃).

C₁₃H₁₁NO₂S (245.3)
Ber. C 63.66 H 4.52 N 5.71 S 13.07
Gef. C 63.46 H 4.43 N 5.74 S 12.98

4'-(Ethylthio)-4-nitrobiphenyl (15f): Wie voranstehend beschrieben aus 0.50 g (2.1 mmol) **12** und 0.35 g (4.2 mmol) **14f'** in 7 ml TMH. Zur Aufarbeitung wurde nach Einengen der Dichlormethan-Lösung der Rückstand mit siedendem Petrolether in einer Soxhlet-Apparatur fraktionierend extrahiert und nach Einengen des Extrakts der Rückstand i. Vak. (Ölpumpe) getrocknet; Ausb. 0.38 g, Schmp. 87°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.31–7.79 (m, AA'BB'-System, 4H, H_{arom.}), 7.56–7.39 (m, AA'BB'-System, 4H, H_{arom.}), 3.05–2.98 (q, 2H, SCH₂CH₃), 1.39–1.35 (t, 3H, SCH₂CH₃).

C₁₄H₁₃NO₂S (259.3)

Ber. C 64.84 H 5.05 N 5.40 S 12.36

Gef. C 64.73 H 5.14 N 5.22 S 12.39

4'-(Phenylthio)-4-nitrobiphenyl (15e): 12.00 g (4.1 mmol) **12** und 1.22 g (8.6 mmol) **14e** in 14 ml TMH wurden 72 h bei 40°C gerührt und wie voranstehend beschrieben aufgearbeitet. Die Dichlormethan-Lösung wurde eingengt, der Rückstand erneut in Dichlormethan gelöst, an basischem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Ethylacetat eluiert und das Eluat eingengt; Ausb. 0.88 g, Schmp. 102°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.31–7.69 (m, AA'BB'-System, 4H, H_{arom.}), 7.55–7.32 (m, 9H, H_{arom.}).

C₁₈H₁₃NO₂S (307.4)

Ber. C 70.34 H 4.26 N 4.56 S 10.34

Gef. C 70.19 H 4.25 N 4.73 S 10.36

V) Umsetzungen von stellungsisomeren Dinitrobiphenylen mit Natriummethanolat (**2a'**) (zu Tab. 5). — Allgemeines: Umsetzungen und Aufarbeitung siehe unter IVa.

2'-Methoxy-4-nitrobiphenyl (17): Aus 1.00 g (4.1 mmol) *2,4'*-Dinitrobiphenyl (**16**) und 0.66 g (12.30 mmol) **2a'** in 14 ml TMH nach 3.5 h; Ausb. 0.85 g, Schmp. 51°C (Lit.⁶⁰) 50–51°C).

2'-Methoxy-2-nitrobiphenyl (19): Aus 1.00 g (4.1 mmol) *2,2'*-Dinitrobiphenyl (**18**) und 0.66 g **2a'** nach 21 h; Ausb. 0.75 g, Schmp. 80–81°C (Lit.⁶¹) 80–81°C).

2'-Methoxy-3-nitrobiphenyl (21): Aus 0.98 g (4.0 mmol) *2,3'*-Dinitrobiphenyl (**20**) und 0.63 g (11.7 mmol) **2a'** in 14 ml TMH nach 4 h; Ausb. 0.72 g Öl, nach Reinigung mittels MPLC 0.64 g, Schmp. 48–49°C (Lit.⁶²) 66°C; die nach Lit.⁶² dargestellte Verbindung zeigte ebenfalls einen Schmp. von 47–50°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.42–8.41 (t, 1H, H_{arom.}), 8.18–8.15 und 7.87–7.83 (2 m, 1H, H_{arom.}), 7.58–7.52 (t, J = 7.95 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.42–7.32 und 7.09–7.00 (2 m, 2H, H_{arom.}), 3.84 (s, 3H, OCH₃).

C₁₃H₁₁NO₃ (229.2) Ber. C 68.11 H 4.84 N 6.11

Gef. C 68.17 H 4.96 N 5.91

4'-Methoxy-3-nitro- (23) und 3'-Methoxy-4-nitrobiphenyl (24): Aus 1.00 g (4.1 mmol) **22** und 0.66 g (12.2 mmol) **2a'** nach 18 h; Ausb. 0.78 g Gemisch aus **23/24** (7:1, Kapillar-GC), das mittels MPLC [PE/EE (9:1)] getrennt wurde.

23: Schmp. 79°C (Lit.⁶³) 82°C).

24: Schmp. 90–91°C (Lit.⁶⁴) Isomerengemisch ohne Schmp.-Angabe). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.31–8.27 und 7.75–7.70 (2 m, 2H, H_{arom.}), 7.44–7.39 (t, J = 7.95 Hz, 1H, H_{ph.}), 7.22–7.13 (m, 2H, H_{ph.}), 7.01–7.00 (m, 1H, H_{arom.}), 3.88 (s, 3H, CH₃O).

24: C₁₃H₁₁NO₃ (229.2) Ber. C 68.11 H 4.84 N 6.11

Gef. C 68.08 H 4.96 N 5.96

3'-Methoxy-3-nitrobiphenyl (26): Aus 1.00 g (4.1 mmol) *3,3'*-Dinitrobiphenyl (**25**) und 0.66 g (12.2 mmol) **2a'** in 14 ml TMH nach 24 h; Ausb. 0.27 g, Schmp. 77–78°C (Methanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.45–8.44 (t, J = 1.88 Hz, 1H, H_{arom.}), 8.22–8.18 und 7.92–8.89 (2 m, 1H, H_{arom.}), 7.63–7.58 und 7.44–7.38 (2 t,

J = 7.98 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.22–7.13 (m, 2 H_{arom.}), 6.99–6.96 (m, 1H, H_{arom.}) und 3.89 (s, 3H, OCH₃).

C₁₃H₁₁NO₃ (229.2) Ber. C 68.11 H 4.84 N 6.11

Gef. C 67.90 H 5.00 N 5.93

Vergleichende Umsetzungen von Dinitrobiphenylen mit **2a'** in TMH bei Raumtemperatur (zu Tab. 6): Stammlösung: 1.00 g (4.1 mmol) Dinitrobiphenyl und 0.10–0.15 g Eicosan wurden unter Stickstoff in einem ausgeheizten Kolben eingewogen und mittels einer Spritze mit 20 ml TMH versetzt. 4 ml dieser Stammlösung wurden durch ein Gummiseptum zu 0.13 g (2.4 mmol) **2a'** gespritzt; dann wurde das Gemisch i. Vak. entgast und mit Stickstoff belüftet. Mit einer Spritze wurde eine Probe entnommen, in Diethylether gegeben und der Eichfaktor mittels Kapillar-GC bestimmt. Nach ca. 3–5 min. Behandeln mit Ultraschall wurden nach 2 h und 20 h Stehenlassen Proben entnommen, die mit Diethylether verdünnt und dann filtriert wurden. Der Gehalt an noch vorhandenem Edukt wurde mittels Kapillar-GC bestimmt.

VII) *4-Methoxybiphenyl (28)*

2.03 g (10.2 mmol) *4-Nitrobiphenyl (27)* wurden mit 1.22 g (8.24 mmol) **2a** in 35 ml TMH wie unter IVa beschrieben 48 h bei Raumtemp. umgesetzt; Ausb. 1.50 g (81%), Schmp. 90°C (Lit.⁶⁵) 90°C).

VIII) Umsetzungen von Nitronaphthalinen mit Benzylalkohol/Kaliumhydroxid. — Allgemeines: Umsetzungen und Aufarbeitung siehe unter II.

Umsetzung von *1,5-Dinitronaphthalin (29)*: Aus 2.18 g (10.0 mmol) **29**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.29 g (11.9 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH nach Rühren (4 h bei Raumtemp. und 1 h bei 50°C) und Aufarbeiten nach a); Ausb. 2.56 g (92%) *5-(Benzyloxy)-1-nitronaphthalin (30)*, Schmp. 100–105°C (EtOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.32 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 7.03 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.38–7.80 (m, 7H), 8.03–8.40 (m, 2H), 8.60 (dd, J = 9 Hz, J = 1.5 Hz, 1H).

C₁₇H₁₃NO₃ (279.3) Ber. C 73.11 H 4.69 N 5.01

Gef. C 73.09 H 4.79 N 4.99

Umsetzung von *1,8-Dinitronaphthalin (31)*: Aus 2.18 g (10.0 mmol) **31**, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.35 g (12.5 mmol) Benzylalkohol in 10 ml TMH. Nach 5 h bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, zweimal mit jeweils 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert; Ausb. 0.08 g (3%) *1-(Benzyloxy)-4,5-dinitronaphthalin (32b)*, Schmp. 168°C (EtOH). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.53 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 7.41–7.50 (m, 4H), 7.59–7.62 (m, 2H), 7.89 (t, J = 8.45 Hz, 1H), 8.47–8.53 (m, 2H), 8.71 (dd, J = 8.47 Hz, J = 1.25 Hz, 1H).

C₁₇H₁₂N₂O₅ (324.3) Ber. C 62.96 H 3.73 N 8.64

Gef. C 62.81 H 3.80 N 8.27

Die wäßrige Phase des auf Eis gegossenen Reaktionsgemischs wurde mit konz. HCl angesäuert und dann wie voranstehend beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 0.07 g (3%) *1,8-Dinitro-2-naphthol (32a)*, Schmp. 198–199°C (Zers.) (CHCl₃) (Lit.⁶⁶) 200–201°C), ¹H-NMR identisch mit dem in Lit.⁶⁶) und 0.52 g (22%) *4,5-Dinitro-1-naphthol (33)*, Schmp. 196°C (Zers.) (CHCl₃) (Lit.⁶⁶) 206–208°C), ¹H-NMR identisch mit dem in Lit.⁶⁶).

Umsetzung von *1-Chlor-5-nitronaphthalin (34)*: 1.04 g (5.0 mmol) **34**, 0.50 g Kaliumhydroxid, 0.16 g TBB und 0.65 g (6.0 mmol) Benzylalkohol in 7 ml TMH wurden gerührt (24 h bei Raumtemp. und 4 h bei 50°C) und aufgearbeitet; Ausb. 1.18 g (88%) *5-(Benzyloxy)-1-chlornaphthalin (35)*, Schmp. 62–63°C (MeOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.25 (s, 2H, CH₂C₆H₅), 6.95 (d, J = 7.6 Hz, 1H),

7.33–7.54 (m, 7H), 7.59 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.86 (dd, $J = 9$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H), 8.29 (dt, $J = 8.5$ Hz, $J = 1$ Hz, 1H). $C_{17}H_{13}ClO$ (268.7) Ber. C 75.98 H 4.88 Cl 13.19 Gef. C 76.15 H 4.98 Cl 13.29

Umsetzung von 1-Chlor-8-nitronaphthalin (36): 2.08 g (10.0 mmol) 36, 1.00 g Kaliumhydroxid, 0.32 g TBB und 1.25 g Benzylalkohol in 10 ml TMH wurden bei 50°C gerührt. Nach 8 h, 24 h und 48 h wurden jeweils 0.30 g (2.8 mmol) Benzylalkohol zugegeben, danach wurde noch 8 h bei 80°C gerührt und nach b) aufgearbeitet; Ausb. nach 2maligem Chromatographieren 0.40 g (15%) 8-(Benzyloxy)-1-chlornaphthalin (37) farbloses Öl. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.24$ (s, 2H, $CH_2C_6H_5$), 6.97 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.27–7.47 (m, 6H), 7.51 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.58 (dt, $J = 6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.69 (dd, $J = 8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H). $C_{17}H_{13}ClO$ (268.7) Ber. C 75.98 H 4.88 Cl 13.19 Gef. C 75.97 H 4.96 Cl 13.24

CAS-Registry-Nummern

1a: 99-65-0 / 2b: 6831-82-9 / 2b': 683-60-3 / 2c: 865-47-4 / 2c': 865-48-5 / 2d: 22379-62-0 / 2d': 20194-18-7 / 2e: 100-67-4 / 3a: 555-63-3 / 3b: 88991-53-1 / 3c: 128924-10-7 / 3d: 24318-00-1 / 4: 554-84-7 / 5a: 51-28-5 / 5c: 33686-26-3 / 6a: 402-67-5 / 6b: 121-73-3 / 6c: 585-79-5 / 6d: 645-00-1 / 6e: 18513-19-4 / 6f: 619-24-9 / 7a: 72216-35-4 / 7b: 24318-02-3 / 7c: 53087-13-1 / 7d: 107623-21-2 / 7e: 128923-92-2 / 7f: 61147-43-1 / 9a: 99-35-4 / 9b: 618-86-0 / 9c: 18242-39-2 / 9d: 618-62-2 / 9e: 6311-60-0 / 10a: 128923-97-7 / 10b: 128923-98-8 / 10c: 128923-99-9 / 10d: 128924-00-5 / 10e: 128924-01-6 / 11a: 128924-02-7 / 11b: 128924-03-8 / 11c: 128924-04-9 / 12: 1528-74-1 / 13a: 2143-90-0 / 13d: 128924-05-0 / 13e: 128924-06-1 / 14a: 5188-07-8 / 14e: 3111-52-2 / 14f: 811-51-8 / 15a: 128924-07-2 / 15e: 128924-08-3 / 15f: 128924-09-4 / 16: 606-81-5 / 17: 6460-91-9 / 18: 2436-96-6 / 19: 6460-92-0 / 20: 7391-72-2 / 21: 96922-97-3 / 22: 6311-43-9 / 23: 53059-31-7 / 24: 107624-96-4 / 25: 958-96-3 / 26: 128923-93-3 / 27: 92-93-3 / 28: 613-37-6 / 29: 605-71-0 / 30: 128923-94-4 / 31: 602-38-0 / 32a: 80651-02-1 / 32b: 128924-11-8 / 33: 80651-03-2 / 34: 605-63-0 / 35: 128923-95-5 / 36: 602-37-9 / 37: 128923-96-6

- 1) ^{1a)} M. Koch, *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart, 1985. — ^{1b)} M. Koch, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1988.
- 2) W. Streicher, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1983.
- 3) F. Effenberger, W. Streicher, *Chem. Ber.* 157; voranstehend.
- 4) ^{4a)} J. R. Beck, *Tetrahedron* 34 (1978) 2057; Zusammenfassung, dort weitere Literaturzitate. — ^{4b)} G. I. Migecker, V. A. Damielento, *Chem. Heterocycl. Compd.* 18 (1982) 649. — ^{4c)} N. Kornblum, L. Cheng, R. C. Korber, M. M. Kestner, B. N. Newton, H. W. Pinnick, R. G. Smith, P. A. Wade, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1560. — ^{4d)} F. Montanari, M. Pelosi, F. Rolla, *Chem. Ind. London* 12 (1982) 412 [*Chem. Abstr.* 97 (1982) 162484r].
- 5) ^{5a)} J. R. Beck, J. A. Yahner, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2048, 2052. — ^{5b)} P. Cogolli, L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2636.
- 6) J. H. Gorvin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 238.
- 7) ^{7a)} D. J. Milner, *Synth. Commun.* 15 (1985) 479. — ^{7b)} G. Iwasaki, S. Saeki, M. Hamana, *Chem. Lett.* 1986, 31.
- 8) ^{8a)} J. I. G. Cadogan, D. J. Sears, D. M. Smith, *J. Chem. Soc. C*, 1969, 1314. — ^{8b)} P. D. Onys'ko, Yu. G. Gololobov, G. Ya. Remennikov, V. M. Cherkasov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1980, 124 [*Chem. Abstr.* 92 (1980) 214500].
- 9) M. Attina, F. Cacace, A. P. Wolf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 108.
- 10) ^{10a)} D. W. Lamson, P. Ulrich, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2928. — ^{10b)} Y. Okamoto, S. T. Attarwala, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3269.
- 11) ^{11a)} D. H. Rosenblatt, W. H. Dennis, R. D. Goodin, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2133. — ^{11b)} T. J. Broxton, D. M. Muir, A. J. Parker, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2037, 3230. — ^{11c)} M. Kobayashi, T. Sakai, H. Minato, *Chem. Lett.* 1975, 1253. — ^{11d)} J. Hayami, M. Asahi, R. Tamura, N. Ono, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 58 (1980) 222 [*Chem. Abstr.* 94 (1981) 46372s].
- 12) ^{12a)} E. Bunzel, M. Hamaguchi, A. R. Norris, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1980, 2205. — ^{12b)} A. J. Elliot, M. S. Gibson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3677. — ^{12c)} K. Rasheed, J. D. Warkentin, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4041.
- 13) ^{13a)} E. Radlmann, W. Schmidt, G. E. Nischk, *Macromol. Chem.* 130 (1969) 45. — ^{13b)} H. M. Relles, C. M. Orlando, D. R. Heath, R. W. Schluenz, J. S. Manello, S. Hoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 15 (1977) 2441. — ^{13c)} T. Takekoshi, J. G. Wirth, D. R. Heath, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, M. J. Webber, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 3069.
- 14) F. Effenberger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 151.
- 15) H. Limpricht, *Liebigs Ann. Chem.* 117 (1875) 60.
- 16) ^{16a)} I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 513 798 (1928); *Friedländer* 17, 767. — ^{16b)} Ube Industries, Ltd. (K. Yamada, M. Nakahigashi, S. Nagai, H. Yamane, A. Takaoka, K. Harada, H. Yoshida, T. Konishi, Erf.), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* 72 38,834 (6. Dez. 1972) [*Chem. Abstr.* 78 (1973) P58028s].
- 17) ^{17a)} J. Cervello, M. Figueredo, J. Marquet, M. Moreno-Mañas, J. Bertrám, J. H. Lluch, *Tetrahedron Lett.* 1984, 4147. — ^{17b)} P. Brasem, J. C. Lammers, J. Cornelisse, J. Ingstenburg, E. Haringa, *Tetrahedron Lett.* 1972, 685.
- 18) ^{18a)} Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. (T. Toyota, F. Matsuda, Erf.), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* 79 39,030 (24. März 1979) [*Chem. Abstr.* 91 (1979) P20104u]. — ^{18b)} Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* 58,180,461 [83,180,461] (21. Okt. 1983) [*Chem. Abstr.* 100 (1984) P 102924e]. — ^{18c)} Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* 59,25,353 [84,25,353] (2. Aug. 1982) [*Chem. Abstr.* 101 (1984) P 23116k]. — ^{18d)} Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* 59,44,343 [84,44,343] (12. März 1984) [*Chem. Abstr.* 101 (1984) P 110518m].
- 19) Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.* 59,157,059 [84,157,059] (6. Sept. 1984) [*Chem. Abstr.* 102 (1985) P 45613t].
- 20) ^{20a)} H. S. Fry, J. L. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 864. — ^{20b)} Y. Ogata, J. Mibae, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2048.
- 21) W. J. van Zoest, H. J. den Hertog, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 93 (1974) 166.
- 22) ^{22a)} A. Wohl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32 (1899) 3486. — ^{22b)} E. V. Malykhin, G. A. Kolesnichenko, V. D. Shteingarts, *Zh. Org. Khim.* 22 (1986) 806; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 22 (1986) 720.
- 23) R. D. Guthrie, D. E. Nutter, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7478.
- 24) ^{24a)} C. F. Bernasconi, *Chimia* 34 (1980) 1. — ^{24b)} J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 413. — ^{24c)} R. D. Guthrie, C. Hartmann, R. Neill, D. E. Nutter, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 736.
- 25) ^{25a)} E. N. Omelechko, V. A. Ryabinin, S. M. Shein, *Zh. Org. Khim.* 18 (1982) 1123; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 18 (1982) 972. — ^{25b)} G. A. Russel, A. G. Bemis, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 403. — ^{25c)} A. Bassani, M. Prato, P. Rampazzo, U. Quintily, G. Seorranò, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2263. — ^{25d)} A. Frimer, I. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2809.
- 26) A. F. Holleman, J. W. Beekman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 23 (1904) 225.
- 27) ^{27a)} E. B. Pedersen, J. Perregard, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* 29 (1973) 4211. — ^{27b)} J. T. Gupton, J. P. Idoux, B. Baker, C. Colon, A. D. Crews, C. D. Jurss, R. C. Rampi, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2933. — ^{27c)} Hitachi Ltd., Hitachi Chemical Co., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP.* 58,180,530 [83,180,530] (22. Okt. 1983) [*Chem. Abstr.* 100 (1984) P 139808w].
- 28) ^{28a)} A. P. Kozikowskii, M. N. Greco, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7622.
- 29) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 35 (1981) 655.
- 30) ^{30a)} J. P. Idoux, M. L. Madenwald, B. S. Garcia, D.-L. Chu, J. T. Gupton, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1876. — ^{30b)} V. A. Ustinov, V. V. Plakhtinskii, G. S. Mironov, N. S. Ryabukhina, *Osnovn. Org. Sint. Neftekhim.* 1979, 54 [*Chem. Abstr.* 93 (1980) 45509j].
- 31) ^{31a)} V. Gold, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1964, 1692. — ^{31b)} S. S. Gitis, I. G. L'vovich, *Zh. Obshch. Khim.* 34 (1964) 2250; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 34 (1964) 2262.
- 32) M.A.C. De Kock, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 20 (1901) 112. — ^{32b)} V. N. Kugazev, V. N. Drozd, A. A. Klinov, *Zh. Org. Khim.* 12 (1976) 2387; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 12 (1976) 2319.
- 33) V. N. Boiko, G. M. Shchupak, *Zh. Org. Khim.* 13 (1977) 1042; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 13 (1977) 958.
- 34) F. Reverdin *Org. Synth.*, Coll. Vol. I (1948) 219.

- ³⁵ C. F. Bernasconi, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4682.
- ³⁶ P. T. Izzo, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 2026.
- ³⁷ ^{37a} J. R. Beadle, S. H. Korzeniowski, D. E. Rosenberg, B. J. Garcia-Slanga, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1594. — ^{37b} M. Koch, J. R. Beadle, S. H. Korzeniowski, D. E. Rosenberg, B. J. Garcia-Slanga, G. W. Gokel, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **30** (1981) 1993.
- ³⁸ N. A. Bumagin, I. O. Kalinowskii, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 2413 [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 68474v].
- ³⁹ ^{39a} H. H. Hodgson, H. E. Marschen, *J. Chem. Soc.* **1940**, 208. — ^{39b} H. C. Gull, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1929**, 494. — ^{39c} F. H. Case, A. Idelson, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 4651. — ^{39d} F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 2174.
- ⁴⁰ ^{40a} F. Bell, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* **1926**, 3044. — ^{40b} J. P. Idoux, V. S. Cantwell, J. Hinton, S. O. Nelson, P. Hollier, P. Zarrillo, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3946.
- ⁴¹ ^{41a} E. Berliner, B. Newman, T. M. Riaboff, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 478. — ^{41b} C. Dell'Erba, G. Guanti, G. Garbarino, *Tetrahedron* **27** (1971) 1807. — ^{41c} D. J. Byron, G. W. Gray, R. C. Wilson, *J. Chem. Soc. C*, **1966**, 831.
- ⁴² V. A. Koptug, T. N. Geratimova, A. A. Tabatskaya, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, **1966**, 62 [*Chem. Abstr.* **67** (1967) 32228e].
- ⁴³ ^{43a} W. L. Hinze, L.-J. Liu, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 1751. — ^{43b} E. V. Malykhin, A. A. Shtark, V. D. Shteingarts, *Zh. Org. Khim.* **18** (1982) 1898; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **18** (1982) 1661. — ^{43c} Yu. M. Atroshchenko, S. S. Gitis, A. Ya. Kaminskii, *Zh. Org. Khim.* **25** (1989) 214; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **25** (1989) 195.
- ⁴⁴ ^{44a} H. Meerwein in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 75, Thieme, Stuttgart 1965. — ^{44b} H. R. Todd, R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 1382.
- ⁴⁵ R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, S. 206, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1965.
- ⁴⁶ B. Glatz, *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1976.
- ⁴⁷ R. C. Weast, M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Aufl., C-136, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1982–1983.
- ⁴⁸ B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1943**, 430.
- ⁴⁹ H. H. Hodgson, H. Clay, *J. Chem. Soc.* **1932**, 869.
- ⁵⁰ F. Pietra, D. Vitali, F. Del Cima, G. Cardinali, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 1659.
- ⁵¹ Lit. ⁴⁷, C-437.
- ⁵² Lit. ⁴⁷, C-435.
- ⁵³ G. G. Yacobson, N. N. Vorozhtsov, *Zh. Vses. Khim. Ova.* **6** (1961) 360 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 27172e].
- ⁵⁴ F. Arnall, *J. Chem. Soc.* **1924**, 811.
- ⁵⁵ S. I. Pombrik, A. S. Peregudov, D. N. Kravtsov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **34** (1985) 1189; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1985**, 1300.
- ⁵⁶ Y. H. Wu, W. A. Gould, W. G. Lobek, Jr., H. R. Roth, R. F. Feldkamp, *J. Med. Pharm. Chem.* **5** (1962) 752 [*Chem. Abstr.* **57** (1962) 12412d].
- ⁵⁷ Troponwerke Dinklage und Co. (C. Schöpf, Erf.), Ger. 925,475 (21. März 1955) [*Chem. Abstr.* **52** (1958) 3861a].
- ⁵⁸ N. B. Dean, W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4638.
- ⁵⁹ B. Jones, J. P. Sleight, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1775.
- ⁶⁰ R. A. Abramovitch, O. A. Koleoso, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 779.
- ⁶¹ M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **20**, 423.
- ⁶² W. J. Dunstan, G. K. Hughes, *J. Proc. R. Soc. N. S. W.* **80** (1947) 77 [*Chem. Abstr.* **42** (1948) 4161a].
- ⁶³ L. G. Makarova, M. K. Matveeva, E. A. Gribchenko, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **7** (1958) 1399 [*Chem. Abstr.* **53** (1959) 8057c].
- ⁶⁴ T. Migita, R. Ito, K. Tori, O. Shimamura, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **19** (1961) 605 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 24667a].
- ⁶⁵ S. H. Korzeniowski, L. Blum, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1871.
- ⁶⁶ E. V. Malykhin, V. D. Shteingarts, *Zh. Org. Khim.* **17** (1981) 2402; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **17** (1981) 2146.

[169/90]