

Über die Reaktion von Biphenyl mit Magnesium in flüssigem Ammoniak

Von

Peter Markov, Liliana Dimitrova und Christo Ivanov

Department of Organic Chemistry, Universität Sofia, Bulgarien

(Eingegangen am 7. Juli 1975)

On the Reaction of Biphenyl with Magnesium in Liquid Ammonia

The interaction between magnesium and biphenyl in liquid ammonia has been studied. It was shown that the metal adduct formed reacts slowly with the reaction medium to give tetrahydroderivatives of biphenyl.

A comparative study was carried out in order to reveal the influence of the metal used on the reaction pathway. It was found that the nature of the reaction products markedly differs when lithium, sodium or magnesium were used in the reaction.

Possible reaction mechanisms are discussed.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit einer logischen Erweiterung einer früheren Arbeit¹ über die Reaktion von Magnesium mit Diphenyl in flüssigem Ammoniak. Diesmal werden die Ergebnisse einer eingehenderen Untersuchung dieses Prozesses mitgeteilt. Es ist interessant festzustellen, daß, obwohl die Reaktion von Diphenyl mit Alkalimetallen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war²⁻⁷, die verschiedenen Arten von Schlüssen zuließen, der beobachtete Einfluß des Metalls mehrere Deutungen offenläßt.

Ergebnisse und Diskussion

Alle Reaktionen wurden unter trock. N₂ in einem Dreihalskolben unter Rückfluß durchgeführt, der mit einer zusätzlichen Einrichtung ausgestattet war, die eine Isolierung der Reaktionsprodukte unter inerter Atmosphäre gestattete. Die Reaktion von Diphenyl mit den entsprechenden Metallen

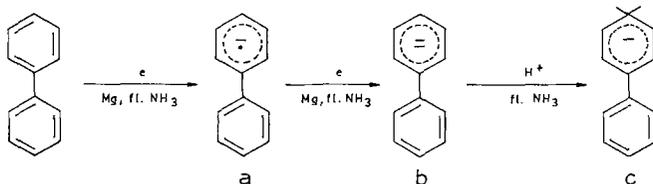
wurde in Abwesenheit von anderen Protonenquellen als Ammoniak durchgeführt und ergab gefärbte Lösungen, die am Ende der Reaktion vollständig verblaßten.

Wir nehmen daher an, daß die Protonierung der Zwischenprodukte auf die Protonendonoreigenschaften des Reaktionsmediums zurückzuführen ist. Um eine Isomerisierung und sekundäre Prozesse möglichst gering zu halten, wurden die Reaktionsprodukte ausgeäthert und sofort gaschromatographisch analysiert. Die Tetrahydroderivate von Biphenyl wurden durch Vergleichspräparate identifiziert.

Die Reaktion zwischen Magnesium und Biphenyl führt zur Bildung von 1-Phenylcyclohexen (18%), 3-Phenylcyclohexen (16,3%) und 4-Phenylcyclohexen (4,3%). Überraschenderweise stellte sich heraus, daß etwa 50% vom eingesetzten Diphenyl zurückgewonnen wurden. Ferner ließen sich sogar bei einer Reaktionszeit bis zu 40 Stunden keine anderen Produkte, oder Nebenprodukte, wie Dihydroderivate, isolieren oder nachweisen.

Um den Einfluß des Metalls zu untersuchen, wurden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit Lithium und Natrium Parallelversuche durchgeführt. Es wurde eindeutig nachgewiesen, daß die bevorzugte Bildung der Tetrahydroderivate von Biphenyl für Magnesium als Reduktionsmittel typisch ist. Die Gesamtausbeute der Tetrahydroderivate beträgt in diesem Fall 38,6%; mit Natrium wurden jedoch nur 12,5% Tetrahydroderivate erhalten, mit Lithium 18,2%.

Die Art des beobachteten Einflusses des Metalls scheint komplex zu sein, daher bleibt der wahre Zustand von Magnesiumbiphenylid ungewiß. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit während der Reaktion zwischen Biphenyl und Magnesium in flüssigem Ammoniak¹ liefern Gründe zur Annahme von wenigstens zwei verschiedenen anionischen Zwischenprodukten. Folglich kann man sagen, daß das Radikalanion (a) stets in der ersten Reaktionsstufe (entsprechend dem ersten Wert der elektrischen Leitfähigkeit der blauen Lösung¹) entsteht. In neuerer Zeit

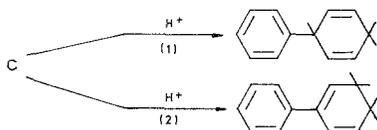


wurde berichtet, daß Magnesiumbiphenylid als Radikalanion in *HMPT*-Lösungen existiert⁸. Berücksichtigt man die schwache Basizität⁶ des Radikalanions und die spezifischen Reaktionsbedingungen (kein Vorliegen einer anderen Protonenquelle als Ammoniak), kann angenommen

werden, daß die Abtrennung eines Protons aus Ammoniak vom stark basischen Dianion (**b**) herrührt. Wie bereits gezeigt wurde⁷, reagiert **b** mit Ammoniak und bildet ein Mono-Anion (**c**), auf das der zweite Wert der elektrischen Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches zurückzuführen ist.

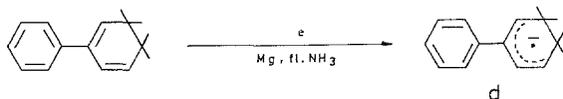
Nach *Birch* und *Nadamuni*⁶ reagiert das Anion **c** infolge seiner Stabilität nicht mehr mit Ammoniak weiter. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen hingegen, daß es eine solche Möglichkeit gibt, wenn das Gegenion Magnesium ist und die Reaktion bis zu 40 Stunden dauert.

Grundsätzlich könnte die Protonation des U-förmigen Mono-Anions **c** auf zwei verschiedene Arten verlaufen:



Die HMO-Rechnung⁹ zeigt, daß die Reduktion von Biphenyl mit Alkalimetallen regiospezifisch ist. 1,4-Dihydrobiphenyl wurde als erstes Reduktionsprodukt gefunden (Weg 1). Dies steht in Übereinstimmung mit den Angaben über die kinetische Protonierung solcher Systeme¹⁰. Die Verschiedenartigkeit der Nebenprodukte jedoch und die Sensibilität des Reaktionsablaufs gegen verschiedene Faktoren deuten an, daß die theoretische Grundlage noch unklar ist. Die Komplexität des angenommenen Mechanismus wird durch die Art des Gegenions und durch Einflüsse des Lösungsmittels angedeutet^{11, 12}.

Im hier dargestellten Fall scheint es, daß die Protonation von **c** dem Weg 2 folgt. Das zwischendurch entstandene konjugierte Phenylcyclohexadien wäre im Vergleich zu Biphenyl bevorzugt reduzierbar, um das Radikalanion **d** zu liefern:



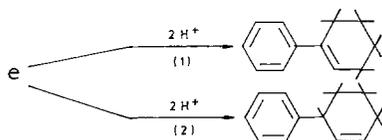
Ein direkter Beweis für **d** geht aus der Tatsache hervor, daß unter denselben Reaktionsbedingungen Octahydrotetraphenyl isoliert wurde¹.

Ein wichtiges Merkmal der Reaktion zwischen Magnesium und Diphenyl in flüssigem Ammoniak ist, daß trotz verlängerter Reaktionszeit und einem praktisch vollständigen Verbrauch des eingesetzten Metalls etwa 50% des Biphenyls zurückgewonnen wurden. Bei den Parallelversuchen mit Alkalimetallen zeigte sich kein nicht-umgesetztes

Biphenyl. Dies veranlaßt uns, anzunehmen, daß hier Elektronen von **a** an **d** übertragen werden:



Die Protonierung des Dianions **e** führt zur Bildung der endgültigen Reaktionsprodukte:



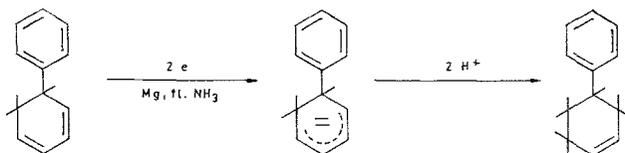
Der beobachtete Einfluß des Metalls könnte auf den spezifischen Einfluß des Magnesium-Ions auf die Verteilung der Elektronendichte des Mono-Anions **c** zurückgeführt werden. Offensichtlich hängen die weiteren Protonierungsmöglichkeiten davon ab.

Wie bereits *Buschow*, *Dieleman* und *Hoijtink* zeigten¹³, nimmt die Störung des negativen Ions mit abnehmendem Radius des Gegenions zu. Man könnte auch erwarten, daß die Größenordnung der positiven Ladung des Kations für die Distorsion der Elektronendichte des Mono-Anions **c** wichtig ist. Über den Valenzzustand des Magnesiumions in den entsprechenden Addukten einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe ist wenig bekannt¹⁴, doch könnte Zweiwertigkeit angenommen werden¹⁵. Der Radius von Mg^{++} ist 0,74 Å. Es ist klar, daß die Verteilung der Elektronendichte von **c** unter dem Einfluß des Gegenions im Verhältnis zum analogen System abweichen wird, wenn das Gegenion ein einwertiges Kation, wie Li^+ oder Na^+ , ist. Der Trennungsgrad (Berührung bzw. durch Lösungsmittel getrennte Ionenpaare) der geladenen Species ist infolge Fehlens verlässlicher Daten über die Absorptionsspektren von Magnesiumdiphenylid in flüssigem Ammoniak nicht bekannt.

Es ist wohlbekannt, daß die Disproportionierung der Anionradikale wegen der Abstoßung zwischen zwei Elektronen, die sich im Anti-bonding-Orbital des entstehenden Anions treffen, ein stark endothermer Vorgang ist. In Lösung ist der endotherme Effekt geringer, weil die Solvatationsenergie des Dianions geringer ist als die des betreffenden Radikal-anions. Wie kürzlich von *Rainis* und *Szwarc*¹⁶ gezeigt wurde, ist die Disproportionierung weniger endotherm, da das Gegenion an das

Dianion fester gebunden ist als an das Radikalanion. Folglich ist der Effekt bei einem kleinen Gegenion stärker ausgeprägt als bei einem großen. So kann man erwarten, daß das zweiwertige Magnesiumion mit seinem relativ kleinen Ionenradius die Möglichkeit des Elektronenüberganges von **a** nach **d** vergrößert.

Schließlich zeigt die Anwesenheit von 4-Phenylcyclohexen im Reaktionsprodukt wahrscheinlich die parallele Zwischenbildung einer geringen Menge von 5-Phenyl-1,3-cyclohexadien an:



Die Möglichkeit, daß während der Reduktion 1,4-Dihydrobiphenyl durch Basenkatalyse mit dem konjugierten Isomeren ins Gleichgewicht tritt, ist eine Alternative zur Erklärung der beobachteten Merkmale. Jedoch ließ, wie bereits gezeigt⁶, Lithium-*t*-butoxid in Ammoniak 1,4-Dihydrodiphenyl und seine 2-Methoxyderivate unverändert.

Experimenteller Teil

Biphenyl wurde aus Alkohol umkristallisiert und im Vak. sorgfältig getrocknet. Magnesium (99,9% rein) wurde in Form von Mg-Staub verwendet. Die Metalle Lithium und Natrium wurden vor ihrem Einsatz frisch geschnitten und mit Hexan ölfrei gewaschen. Trocken es, reines, flüss. NH_3 diente als Reaktionsmedium. Die Einwirkungen wurden bei $-33^\circ C$ 42 Std. lang fortgesetzt. Während dieser Zeit wurde das Volumen des Reaktionsgemisches auf 500 ml gehalten. Das angewandte molare Verhältnis Magnesium : Biphenyl lag bei 1 : 1, bei den Alkalimetallen 2 : 1. Die allgemeinen Merkmale der Einwirkung von Magnesium auf Diphenyl wurden in der früheren Mitt.¹ erläutert.

Zur Gaschromatographie diente das Gerät Fractovap, Modell B, der Firma Carlo Erba (Italien) mit stationärer Phase (PEGA), 8 Gew.% auf inertem Trägerstoff (Chromosorb W). Als Trägergas wurde N_2 verwendet, Strömungsgeschwindigkeit 80 ml/sec. Die angegebenen Retentionszeiten (t_R) wurden bei $140^\circ C$ gemessen. 1-Phenylcyclohexen, $t_R = 330$ sec; 3-Phenylcyclohexen, $t_R = 240$ sec; 4-Phenylcyclohexen, $t_R = 190$ sec.

Literatur

- ¹ P. Markov und C. Ivanov, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **264 C**, 1605 (1967).
- ² W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 92 (1928).
- ³ R. G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant und K. Urberg, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4535 (1969).

- ⁴ P. J. Grisdale, T. H. Regan, J. C. Doty, J. Figueras und J. L. Williams, *J. Org. Chem.* **33**, 1116 (1968).
- ⁵ W. Hüchel und R. Schwen, *Chem. Ber.* **89**, 150 (1956).
- ⁶ A. J. Birch und G. Nadamuni, *J. Chem. Soc. (Perkin)* **1974**, 545.
- ⁷ D. F. Lindow, C. N. Cortez und R. G. Harvey, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5406 (1972).
- ⁸ J. P. Pascault, M. B. Weisrock und J. Golé, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **264 C**, 220 (1967).
- ⁹ A. Streitwieser, Jr., und S. Suzuki, *Tetrahedron* **16**, 153 (1961).
- ¹⁰ A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1551.
- ¹¹ T. Hogen-Esch und J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 307 (1966).
- ¹² J. P. Pascault und J. Golé, *J. Chim. Phys.* **68**, 453 (1971).
- ¹³ K. H. J. Buschow, J. Dieleman und G. J. Hoijtink, *J. Chem. Phys.* **42**, 1993 (1965).
- ¹⁴ J. P. Pascault und J. Golé, *J. Chim. Phys.* **68**, 198 (1971).
- ¹⁵ M. Fontanille und P. Sigwalt, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **263 C**, 316 (1966).
- ¹⁶ A. Rainis und M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3008 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. P. Markov
Department of Organic Chemistry
Universität Sofia
Sofia
Bulgarien