

SIND DIE BENZ-INE VERSCHIEDENER PROVENIENZ
IDENTISCH ?

Rolf Huisgen und Rudolf Knorr

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 4. April 1963)

FÜR das aus Halogenbenzolen über metallorganische Zwischenstufen freigesetzte Benz-in wurde zwar der Charakter einer halogenfreien Zwischenstufe gesichert; ¹ jedoch blieb die Frage offen, ob das Benz-in "nackt" oder als Komplex mit einem Metallkation oder Metallhalogenid auftrete. ² In den letzten Jahren wurden im Benzoldiazonium-o-carboxylat ³ sowie im 4.5-Benzo-thiadiazol-1.1-dioxyd ⁴ neue wertvolle Quellen für Benz-in aufgefunden.

Der metallorganische Bildungsweg erlaubt nicht, Umsetzungen des Benz-ins mit elektrophilen Reagentien zu studieren, während die Gegenwart nucleophiler Agentien die Freisetzung des Benz-ins aus den Diazoverbindungen verhin-

¹ R.Huisgen, W.Mack und L.Möbius, Tetrahedron **9**, 29 (1960). Vgl. die Übersicht von R.Huisgen und J.Sauer, Angew.Chem. **72**, 91 (1960).

² G.Wittig und F.Bickelhaupt, Chem.Ber. **91**, 883 (1958); R.Huisgen und J.Sauer, ebenda **91**, 1453 (1958); G.Wittig und H.Härle, Liebigs Ann.Chem. **623**, 17 (1959); G.Wittig und H.F.Ebel, ebenda **650**, 20 (1961).

³ M.Stiles und R.G.Miller, J.Amer.chem.Soc. **82**, 3802 (1960).

⁴ G.Wittig und R.W.Hoffmann, Angew.Chem. **73**, 435 (1961); Chem.Ber. **95**, 2718 (1962).

dert (Asokupplung). Eine Überlappung des Anwendungsbereichs tritt lediglich bei den Diels-Alder-Additionen mit 1,3-Dienen ⁵ auf. Konkurrenzadditionen an Paare von Dienen sollten einen zahlenmäßigen Vergleich der Reaktivität von Benz-in-Präparaten verschiedener Provenienz und damit eine Aussage über die Identität der kurzlebigen Zwischenstufe gestatten.

Wir ließen mehr als 20 Moläquivalente Furan ⁶ und Cyclohexadien-(1,3) ⁷ in definierten Verhältnissen um Benz-in unter möglichst übereinstimmenden Bedingungen konkurrieren. Die Diels-Alder-Addukte wurden an einer Carbowax-Säule bei 140° gaschromatographisch getrennt; ein Zusatz von α -Methylnaphthalin vor der Analyse machte die Angabe auf die Benz-in-Quelle bezogener Ausbeuten möglich. Einige Resultate wurden mit quant. IR-Analyse bestätigt.

Das aus den Systemen a - c der Tab.1 freigesetzte Benz-in lieferte in der Tat eine übereinstimmende Konkurrenzkonstante $K = 21.5$ (Mittelwert). Die sich in diesem Wert spiegelnde beachtliche Selektivität läßt an der Identität der Zwischenstufe C_6H_4 , unabhängig von den Generatoren a - c, keinen Zweifel. Daß die Addukt-Gesamtausbeuten zuweilen geringer sind als beschrieben, hängt mit der niedrigeren Konzentration zusammen.

Eine scheinbare Ausnahme bot das aus o-Fluorbrombenzol und Magnesium ⁶ freigesetzte Benz-in (e der Tab.1);

⁵ G.Wittig, Angew.Chem. 69, 245 (1957).

⁶ G.Wittig und L.Pohmer, Chem.Ber. 89, 1334 (1956).

⁷ H.E.Simmons, J.Amer.chem.Soc. 83, 1657 (1961).

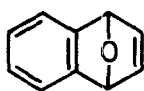
Tab.1. Konkurrenzadditionen von Benz-in-Präparaten verschiedener Provenienz an Furan und Cyclohexadien in Tetrahydrofuran (110-125 ccm) bei 50°

Vers. Nr.	Konz. in Mol/Ltr.		mMol Benz-in-Addukte		% Addukt gesamt	K
	Furan	Cyclohexadien	I	II-V		
a) Benzoldiazonium-o-carboxylat (6.9 - 15.1 mMol)						
1	0,144	1,646	2,88	1,601	65	22,4
2	0,205	1,640	6,33	2,868	61	20,2
3	0,208	1,459	8,01	3,115	74	21,5
b) 4.5-Benzo-thiadiazol-1.1-dioxyd (2.7 - 3.3 mMol)						
4	0,208	1,459	0,212	0,070	9	21,8
5	0,205	1,640	0,503	0,182	23	22,7
6	0,205	1,640	0,271	0,094	13	22,6
c) o-Fluorbrombenzol (20 mMol) und Lithiumamalgam						
7	0,221	1,770	4,20	1,566	29	23,4
8	0,221	1,770	4,20	1,863	30	19,7
9	0,225	1,577	4,97	2,010	35	19,3
d) o-Fluorbrombenzol (20 mMol) und Magnesium; Probenahme nach 4, 5 und 16 Stunden						
10	0,202	1,417	3,67	1,312	25	21,2
11	0,202	1,417	5,58	2,580	41	17,0
12	0,202	1,417	7,16	3,865	55	15,1
e) o-Fluorbrombenzol (20 mMol) und Lithiumamalgam in Gegenwart von 10 mMol MgBr ₂ ; Proben nach 3, 8 und 30 Stunden						
13	0,225	1,577	3,82	1,443	26	20,0
14	0,225	1,577	5,90	2,245	40	20,9
15	0,225	1,577	6,11	2,605	43	18,7

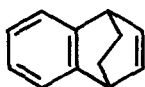
nur nach kurzer Reaktionszeit wurde die gleiche Selektivität beobachtet. Probenahme nach verschiedenen Reaktionszeiten verriet sinkende Konkurrenzkonstante. Kontrollversuche lehrten, daß das Furan-Addukt I von Magnesium in Tetrahydrofuran langsam verändert wird. Dem Magnesiumhalogenid kommt keine

oder nur geringe Störwirkung zu, wie die Versuche 13-15 zeigen.

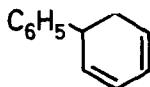
Das Produkt aus Benz-in und Cyclohexadien (gaschromatographisch rein) ist nicht einheitlich. Neben II beobachtete Simmons ⁷ ein Isomeres unbekannter Konstitution im Verhältnis 65:35. Unsere besser trennende Chromatographie-Säule ließ vier Produkte (II-V) erkennen. III und IV sind vermutlich stellungsisomere Allyl-Addukte des Cyclohexadiens, da sie leicht zu Biphenyl dehydrierbar und zu Phenylcyclohexan hydrierbar sind; V wird bei diesen Operationen nicht verändert.



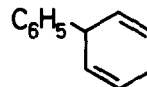
I



II



III



IV

Die zu den Addukten II-V führenden Reaktionen des Cyclohexadiens bieten selbst ein Konkurrenzsystem. Die Konstanz der Isomerenverhältnisse (Tab.2) stützt den Schluß, daß in den Systemen a-d die gleiche Zwischenstufe auftritt bei der es sich nur um das nackte Benz-in, allenfalls vom THF solvatisiert, handeln kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir aufrichtig für die Förderung der Untersuchung.

Tab.2. Gaschromatographische Analyse der Benz-in-Addukte des Cyclohexadiens. Verhältnisse von II-V in Flächeneinheiten der unvollständig getrennten Banden

Nr.	II	III	IV	V
1	54	23	18	6
2	52	24	19	5
3	48	27	20	5
4	56 *)	26	17	-
5	56 *)	27	17	-
6	54 *)	26	20	-
7	47	25	21	7
8	50	26	20	6
9	51	25	20	5
10	52	24	17	6
11	55	22	18	4
12	56	23	17	4
13	51	25	18	5
14	50	24	21	5
15	57	22	17	4

*) Summe von II und V