

ÜBER DIE HYDROGENOLYSE DER CHLORBENZOLE MIT LITHIUMALUMINIUMHYDRID

P. Olavi I. Virtanen und Pentti Jaakkola

Chemisches Institut der Universität Oulu, Oulu, Finnland

(Received in Germany 17 February 1969; received in UK for publication 3 March 1969)

Unter den zahlreichen veröffentlichten Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid gibt es nur wenige, in denen die hydrierende Dehalogenierung von Arylhalogeniden untersucht worden ist. In diesen Untersuchungen hat man beobachtet, dass die Reaktivität der Arylhalogenide bedeutend geringer als die der Alkylhalogenide ist und die Reaktivität in der Reihenfolge Aryljodid, -bromid, -chlorid abnimmt (1-4). Im Fall der Arylchloride entstehen bei diesen Reaktionen nur geringe Ausbeuten. So haben Karabatsos und Shone (2) z.B. kürzlich mitgeteilt, dass im o- und p-Chlorbenzotrifluorid bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diglyme innerhalb von 24 Stunden 27% des Chlors durch Wasserstoff ersetzt wird, vom Chlorbenzol dagegen nur 4% reagieren und p-Chlor-toluol überhaupt nicht reagiert. Karabatsos, Shone und Scheppele (3) haben angegeben, dass nach 24stündigem Kochen von o-Chlorbenzoesäure mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran nur 3% des Chlors reagiert haben, während unter diesen Bedingungen das Chlor der m-Chlorbenzoesäure nicht umgesetzt wird. Es ist auch bekannt, dass das benzolische Chlor bei der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid in Äther unter den üblichen Bedingungen nicht ersetzt wird (4). Wir haben dagegen festgestellt, dass sich das Chlor in Chlorbenzolen vollständig durch Wasserstoff ersetzen lässt, wenn man die Reaktion mit einer Lösung von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran vornimmt. Im folgenden teilen wir kinetische Ergebnisse dieser Hydrogenolysen bei 25°C mit.

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden durch vergleichende Ver-

TABELLE I

Hydrogenolyse der Chlorbenzole mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran bei 25°C

Verbindung	$k_X/k_R^a$	R <sup>b</sup>	$10^4 k_{\text{tot}}^c$ l Mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	Produkte <sup>d</sup>
I Hexachlorbenzol	(229)	III	(3100)	48% II, 2% V
II Pentachlorbenzol	9,72	III	130	48% V, 2% VII
III 1.2.3.4-Tetrachlorbenzol	1,83	V	13	49% VII, 1% XI
IV 1.2.3.5-Tetrachlorbenzol	1,49	VI	8,0	26% VIII, 24% VII
V 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol	1,33	VI	7,2	45% VII, 5% XI
VI 1.2.3-Trichlorbenzol			5,38	30% X, 19% IX, 1% XII
VII 1.2.4-Trichlorbenzol	0,556	VI	3,0	34% XI, 9% IX, 7% X
VIII 1.3.5-Trichlorbenzol	0,233	IV	1,9	49% IX, 1% XII
IX 1.3-Dichlorbenzol	2,25	XII	0,23	42% XII, 9% Benzol
X 1.2-Dichlorbenzol	0,813	IX	0,18	41% XII, 9% Benzol
XI 1.4-Dichlorbenzol	0,483	IX	0,11	36% XII, 14% Benzol
XII Chlorbenzol	0,0541	VIII	0,10	50% Benzol

<sup>a</sup>Bei den vergleichenden Versuchen wurde die Gleichung  $k_X/k_R = \log([X]_t/[X]_0) / \log([R]_t/[R]_0)$  benutzt.

<sup>b</sup>Vergleichssubstanz. <sup>c</sup>Die Geschwindigkeitskonstante von 1.2.3-Trichlorbenzol,  $k_{\text{tot}} = 5,38 \cdot 10^{-4}$  l Mol<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>, wurde als Basis benutzt. <sup>d</sup>Produktenverhältnis nach Umsetzung von 50% des Ausgangsstoffes. Bei den Ausgangsstoffen I-VIII gaschromatographisch ermittelt, bei IX-XII aus den  $k_{\text{tot}}$  berechnet.

suche (5) bestimmt. Bei allen untersuchten Hydrogenolysen wardie Molarität des Hydrids doppelt so gross wie die der Halogenide. Im Fall des 1.2.3-Trichlorbenzols wurde die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung so bestimmt, dass der Verbrauch der Ausgangssubstanz gaschromatographisch verfolgt wurde. Aus dieser Geschwindigkeitskonstante wurde die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung durch Division mit der analytischen (6) Normalität des Lithiumaluminiumhydrids erhalten. Das Resultat,  $5,38 \cdot 10^{-4} \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , wurde als Basis bei der Berechnung der Werte der anderen Geschwindigkeitskonstanten benutzt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten und die Mengen der Produkte, wenn 50% des Ausgangsstoffes reagiert hatten, sind in Tabelle I zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass im Gegensatz zur allgemeinen Auffassung viele der untersuchten Reaktionen verhältnismässig schnell erfolgen.

Die Ergebnisse bei den Dichlorbenzolen zeigen, dass auf ein Chloratom bezogen die Reaktionsgeschwindigkeit des m-Derivats etwas grösser, aber die des o- und p-Derivats etwas kleiner als beim Chlorbenzol ist. Bei der durch Pd-C katalysierten hydrierenden Dehalogenierung mit Natriumborhydrid hat man auch beobachtet, dass +R,-I-Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamen (7). Die Abnahme der Reaktivität in der Folge m-, o-, p-Dichlorbenzol lässt sich auf Grund des induktiven Effekts und des durch den Resonanzeffekt induzierten induktiven Effekts erklären.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Tri- und Tetrachlorbenzole entsprechen in ihrer Reihenfolge dem induktiven Einfluss der Substituenten. Die Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit von Penta- und Hexachlorbenzol weist dagegen auf das Vorliegen eines zusätzlichen Effektes hin. Es ist möglich, dass die Wirkungsradien der benachbarten, in der gleichen Ebene befindlichen Chloratome schon im Grundzustand so stark überlappen, dass die bei der Ausbildung des Zwischenzustands erfolgende Hybridisationsänderung erleichtert wird. Der Angriff beim Pentachlorbenzol erfolgt an derselben Stelle wie bei den nukleophilen Reaktionen von Pentafluorbenzol (8).

Es ist ganz offenbar, dass der Substituenteneinfluss bei den Reaktionen

der Chlorbenzole nicht eine solche einfache Additivität befolgt wie der Einfluss der Methylgruppen bei den elektrophilen Substitutionsreaktionen von Methylbenzolen (9). Auch das ist eine Stütze für die Annahme, dass hier auch andere als elektronische Effekte vorliegen.

Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Substituenten und anderer Faktoren auf die Hydrogenolyse des aromatischen Chlors sind im Gang (5).

Die Verfasser sind der Staatlichen Kommission für die Naturwissenschaften für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

#### Literatur:

1. J.E. Johnson, R.H. Blizzard, und H.W. Carnhart, J. Am. Chem. Soc. 70, 3664 (1948); L.W. Trevoy, und W.G. Brown, ebenda 71, 1675 (1949); R.S.W. Braithwaite, P.F. Holt, und A.N. Hughes, J. Chem. Soc. 1958, 4073; D.J. Alsop, J. Burdon, und J.C. Tatlow, ebenda 1962, 1801.
2. G.J. Karabatsos, und R.L. Shone, J. Org. Chem. 33, 619 (1968).
3. G.J. Karabatsos, R.L. Shone, und S.E. Scheppele, Tetrahedron Letters 1964, 2113.
4. J.F. Corbett, und P.F. Holt, J. Chem. Soc. 1963, 2385.
5. P.O.I. Virtanen et al., unveröffentlichte Beobachtungen.
6. C.J. Lintner, R.H. Schleif, und T. Higuchi, Anal. Chem. 22, 534 (1950).
7. R.A. Egli, Helv. Chim. Acta 51, 2090 (1968).
8. G.M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, und J.C. Tatlow, J. Chem. Soc. 1960, 1768; P. Robson, T.A. Smith, R. Stephens, und J.C. Tatlow, ebenda 1963, 3692; J.M. Birchall, M. Green, R.N. Haszeldine, und A.D. Pitts, Chem. Comm. 1967, 338; R.J. De Pasquale, und C. Tamborski, J. Org. Chem. 32, 3163 (1967).
9. L.M. Stock, und R.C. Brown, Adv. Phys. Org. Chem. 1, 35 (1963), dort weitere Literatur.