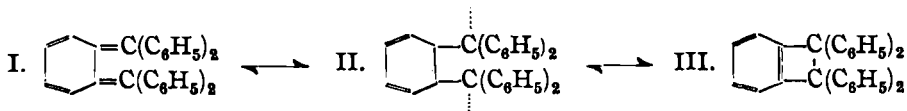


388. G. Wittig und M. Leo: Über das Tetraphenyl-*o*-xylylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 11. August 1931.)

Im Rahmen unsrer Arbeiten über „Ringspannung und Radikalbildung“<sup>1)</sup> und über „Valenz-Tautomerie ungesättigter Systeme“<sup>2)</sup> interessierte das Verhalten des Tetraphenyl-*o*-xylylens (I), da es vermutlich mit dem Biradikal II ein Gleichgewicht bildet, das möglicherweise noch die valenz-tautomere Form III in sich einschließt:



Während das Tetraphenyl-*p*-xylylen<sup>3)</sup> und das Tetraphenyl-*m*-xylylen<sup>4)</sup>, von denen jenes die Eigenschaften eines Chinons und dieses die eines Biradikals besitzt, bekannt sind, stieß die Darstellung des Ortho-Isomeren bislang auf Schwierigkeiten. Die Versuche von Schlenk<sup>5)</sup>, aus dem *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol (IV) über das *o*-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-benzol das Tetraphenyl-*o*-xylylen zu gewinnen, scheiterten, da das *o*-Xylylenglykol unter der Einwirkung von Salzsäure Wasser abspaltet und in das Tetraphenyl-phthalan (X) übergeht.

Im Zusammenhang mit den oben angedeuteten Problemen erschien das Studium des Tetraphenyl-*o*-xylylens so erstrebenswert, daß wir bei der Wiederaufnahme der Darstellungsversuche auch größeren experimentellen Schwierigkeiten nicht auswichen. Die Bildung des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols (IV), das nach Schlenk nur auf Umwegen über das *o*-Dibenzoyl-benzol durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid zu erhalten ist, vollzieht sich überraschend glatt, wenn man das neuerdings leicht zugängliche Phenyl-lithium<sup>6)</sup> mit dem *o*-Phthalsäure-dimethylester in Reaktion bringt. Die Umsetzung führt in wenigen Minuten und in nahezu theoretischer Ausbeute zu dem kristallisierten Lithiumglykolat, das sich beim Eingießen in Wasser zu dem freien Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol hydrolysiert<sup>7)</sup>. Dank der gegenüber den magnesiumorganischen Verbindungen gesteigerten Reaktionsfähigkeit der Lithiumkohlenwasserstoffe sind auch andere ditertiäre Glykole aus Dicarbonsäureestern jetzt bequem zugänglich geworden, wie die im experimentellen Teil beschriebenen Umsetzungen mit dem Diphenylsäure-dimethylester<sup>8)</sup> und dem *o*, *o*'-Dimethoxy-diphenylsäure-dimethylester belegen mögen.

<sup>1)</sup> G. Wittig u. M. Leo, B. **62**, 1405 [1929].

<sup>2)</sup> G. Wittig u. W. Wiemer, A. **488**, 144 [1930].

<sup>3)</sup> J. Thiele, B. **37**, 1463 [1904].

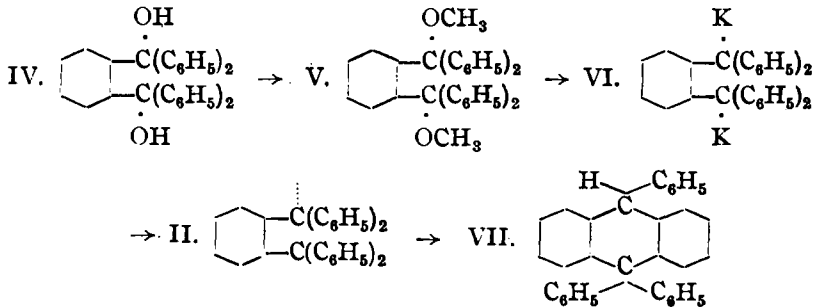
<sup>4)</sup> O. Stark, B. **47**, 125 [1914]; W. Schlenk u. M. Brauns, B. **48**, 661, 716 [1915].  
<sup>5)</sup> l. c.

<sup>6)</sup> W. Schlenk jun., Dissertat., Berlin 1929; K. Ziegler u. H. Colonius, A. **479**, 135 [1930].

<sup>7)</sup> Phthalsäure-anhydrid lieferte mit Phenyl-lithium ein uneinheitliches Produkt, aus dem sich bemerkenswerter Weise das Triphenyl-carbinol isolieren ließ.

<sup>8)</sup> vergl. hierzu die Versuche von A. E. Tschitschibabin u. P. G. Ssergejeff, B. **59**, 654 [1926].

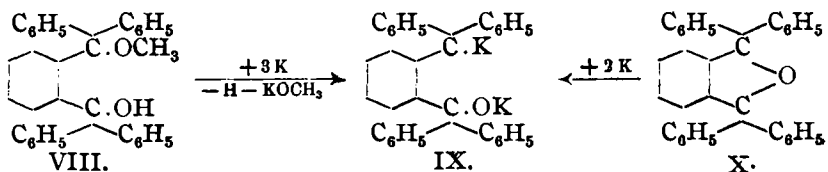
Zur Darstellung des Tetraphenyl-*o*-xylylens wurde der durch die Etappen IV  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  VI  $\rightarrow$  II gekennzeichnete Weg beschriftet:



Alle Versuche, den Dimethyläther V aus dem *o*-Xylylenglykol IV durch Einwirkung salzsäure-haltigen Methylalkohols in der Kälte zu gewinnen, verliefen ergebnislos, da die Anhydrierung zum Tetraphenylphthalan X der Verätherung zuvorkommt. Die enorme Empfindlichkeit des Glykols gegenüber Spuren von Säuren zwang dazu, die Verätherung in alkalischen Medien vorzunehmen, in denen das Glykol — auch in der Hitze — beständig ist. Von der Verwendung des aus *o*-Phthalester und Phenyl-lithium direkt erhältlichen, wohldefinierten Lithium-glykolates mußte Abstand genommen werden, da es bei der Einwirkung von Methyljodid selbst nach tagelangem Erhitzen auf 100° unverändert bleibt und bei Temperatur-Steigerungen auf 160° bzw. 120° in das Tetraphenyl-phthalan übergeht.

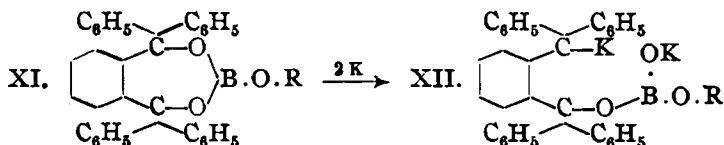
Um an Stelle des Lithium-glykolates das reaktionsfähigere Kalium-glykolat zur Verätherung heranzuziehen, ließ man auf das in Dioxan gelöste *o*-Xylylenglykol (IV) metallisches Kalium einwirken; in der Siedehitze entstand unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung die in derben Krystallen sich abscheidende Monokalium-Verbindung, die wegen ihrer Unlöslichkeit nicht weiterreagierte. Die Verwandlung dieser in den Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol-monomethyläther (VIII) durch Behandlung mit Methyljodid bot keine Schwierigkeiten.

Um weiterhin den Monoäther in den Dimethyläther überzuführen, behandelte man jenen mit methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte, wobei jedoch das Tetraphenyl-phthalan unter Abspaltung von Methylalkohol entstand. Der nächstliegende Schritt zur Darstellung des Dimethyläthers war nun die Substitution des Wasserstoffs der noch freien Hydroxylgruppe durch Kalium und die anschließende Umsetzung mit Methyljodid. Als man den Monoäther VIII mit dem Kalium in Reaktion brachte, stellte sich heraus, daß der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs und die Metall-Spaltung der Methyläther-Gruppe im Molekül nebeneinander verlaufen, so daß schließlich — beim Arbeiten unter Stickstoff — die leuchtend rote Dikalium-Verbindung IX gebildet wird:



Die gleiche Verbindung IX entsteht auch beim Schütteln des in Dioxan gelösten Tetraphenyl-phthalans X mit einer Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff. Bei Zusatz von Alkohol entfärbt sich das Dikalium-Derivat und verwandelt sich in das bereits bekannte 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-2-[diphenyl-methyl]-benzol<sup>9)</sup>, das in Übereinstimmung mit der Feststellung von Haller und Guyot<sup>9)</sup> in siedendem Eisessig bei Zugabe eines Tropfens rauchender Salzsäure unter vorübergehender Orangefärbung (Halochromie!) in das 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen (VII) übergeführt werden kann.

Da nach diesen Versuchen der Zugang zu dem Dimethyläther des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols (IV) verschlossen erschien, schritt man zur Darstellung solcher Glykol-ester, die sich leicht aus den Estern anderer Alkohole durch Umesterung bilden können. Während sich das Glykol IV in einer siedenden Lösung von Isoamylnitrit oder Orthokieselsäure-methylester nicht verändert, verdrängt es aus dem Äthylester bzw. Butylester der Borsäure<sup>10)</sup> die alkoholische Komponente, die man abdestillieren läßt, und es entstehen die kristallisierten und scharf schmelzenden Borsäure-ester des Tetraphenyl-*o*-xylylenglykols von der Zusammensetzung XI ( $R = C_2H_5$  oder  $C_4H_9$ ):



Beide Ester lieferten beim Aufkochen ihrer Lösungen in Dioxan unter Wasser-Zusatz ein und denselben partiell verseiften Borsäure-ester ( $R = H$ ), der bei der Weiterbehandlung mit Natronlauge völlig verseift wurde und das ursprüngliche Glykol IV zurückbildete. Bei der Verseifung der Borsäure-ester mit Mineralsäure anhydriert sich das zunächst entstehende Glykol zum Tetraphenyl-phthalan.

Es wurde nun geprüft, ob die wohlcharakterisierten Borsäure-ester der Konstitution XI mit einer Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff in ähnlicher Weise wie die Methyläther arylierter Carbinole nach dem Schema:  $R.O.R' + 2K \rightarrow R.K + K.O.R'$  aufgespalten werden<sup>11)</sup>. Beide Borsäure-ester zeigten beim Schütteln ihrer Lösungen in Dioxan mit der Alkalimetall-Legierung die gleichen Erscheinungen: zunächst trat eine grünblaue Färbung auf, die rasch in ein Dunkelrot umschlug. Nach dem Amalgamieren des überschüssigen Metalls titrierte man mit einer Alkohol-Dioxan-

<sup>9)</sup> A. Haller u. A. Guyot, Bull. Soc. chim. France [3] 31, 984 [1904]. Die beiden Autoren, die das gleiche Carbinol durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *o*-Benzhydryl-benzoesäure-methylester und Umkrystallisieren aus Methylalkohol gewonnen haben, sprechen jenes irrtümlich als den Methyläther des Carbinols an. Die Verätherung erfolgt aber erst in salzsäure-haltigem Methanol (s. experim. Teil) und liefert den bei 160—161° schmelzenden Methyläther, der wie das freie Carbinol in siedendem, salzsäure-haltigem Eisessig das 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen (VII) bildet, aber im Gegensatz zum freien Carbinol mit Methyl-magnesiumjodid kein Methan entwickelt.

<sup>10)</sup> Wir folgten hierbei einer Anregung von Hrn. Dr. Burneleit-Marburg.

<sup>11)</sup> vergl. K. Ziegler u. B. Schnell, A. 437, 227ff. [1924].

Lösung bis zur Entfärbung, wobei 1.5 Mol. Alkohol auf ein Mol. des gespaltenen Borsäure-esters verbraucht wurden; ein Hinweis darauf, daß die Borsäure-ester-Spaltung zu einem Gemisch von den metallorganischen Verbindungen XII und VI geführt hat. Die Aufarbeitung nach der Alkohololyse lieferte eine grünlich fluoreszierende, feste Masse, aus der nach dem Aufkochen in Eisessig-Salzsäure das wiederholt erwähnte 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen isoliert und identifiziert werden konnte. Diese Feststellung steht mit dem Titrations-Ergebnis im Einklang, da das Anthracen-Derivat nur aus dem 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-2-[diphenyl-methyl]-benzol entstanden sein kann, des seinerseits bei der Alkohololyse aus dem Dikalium-Produkt XII gebildet wurde. Mit der unvollständigen Metallspaltung der Borsäure-ester, die auf die Schwerlöslichkeit und die gallertartige Geschaffenheit des Reaktionsproduktes XII zurückzuführen ist, finden die Versuche zur Darstellung der Dikalium-Verbindung VI aus den Borsäure-estern ihren Abschluß.

Wir näherten uns wieder dem ursprünglichen Plane, der Metallspaltung des Dimethyläthers des o-Xylylenglykols (V  $\rightarrow$  VI). Den Schlüssel für den Zugang zu diesen Versuchen bildet das Dikalium-glykolat aus IV. Maßgebend für die Darstellung dieses Glykolates war die Beobachtung, daß metallorganische Verbindungen durchweg reaktionsfähiger als die Metalle selbst sind, wobei wohl der Verteilungszustand des Reagens die entscheidende Rolle spielt<sup>12)</sup>. Nach dem Reaktionsschema:  $R(OH)_2 + 2 R'.K \rightarrow R(OK)_2 + 2 R'.H$  ließ man das Triphenyl-methyl-kalium, ferner das Phenyl-biphenyl-keton-kalium auf das Glykol IV in Dioxan (stets unter Stickstoff!) einwirken, ohne allerdings über die Bildung des oben beschriebenen Monokalium-glykolats hinauszukommen. Erst die Verwendung des in Äther löslichen 2-Phenyl-isopropyl-kaliums, das nach Ziegler<sup>13)</sup> bei der Metallspaltung des 2-Phenyl-isopropyl-methyläthers entsteht, führte endlich zu dem gewünschten Dikalium-glykolat. Da die 2-Phenyl-isopropyl-kalium-Bildung aus dem 2-Phenyl-isopropyl-methyläther auch in Gegenwart des Glykols IV erfolgte — wie die tiefrote Färbung des Lösungsmittels ankündigte —, konnte man die Darstellung des Dikalium-glykolates dahingehend vereinfachen, daß man die Bildung des Phenyl-isopropyl-kaliums und die darauffolgende Umformung des Glykols zum Dikalium-glykolat in einer Reaktion zusammenfaßte.

Die anschließende Methylierung des Glykolates, dessen Isolierung man umging, mit Methyljodid machte keine Schwierigkeiten und führte zu dem Dimethyläther des o-Xylylenglykols (V). Während sich das freie Glykol und sein Monomethyläther VIII unveränderlich aufbewahren lassen, ist der Dimethyläther bemerkenswerterweise recht zersetzlich. Schon nach mehrstündigem Stehen sinkt der Schmelzpunkt der letztgenannten Verbindung um mehrere Grade; ein Zersetzungsprozeß, der auf den Säure-Gehalt der Laboratoriums-Luft zurückzuführen ist, da der Dimethyläther in einer Salzsäure-Atmosphäre binnen kurzem in das Tetraphenyl-phthalan übergeht.

<sup>12)</sup> So wurden von uns dargestellte Kalium-kohlenwasserstoffe (vergl. G. Wittig u. von Lupin, B. 61, 1627ff. [1928]; G. Wittig, B. 64, 437ff. [1931]) bei Zugabe von Alkohol oder Tetramethyl-äthylenbromid usw. entfärbt, bevor eine nennenswerte Reaktion mit dem gleichzeitig anwesenden Metallstaub einsetzte.

<sup>13)</sup> K. Ziegler u. K. Bähr, B. 61, 253 [1928].

Der unmittelbar nach seiner Reinigung verwendete Dimethyläther tritt beim Schütteln mit einer Kalium-Natrium-Legierung (unter Stickstoff) in Benzol gar nicht, in absol. Äther nach einigen Tagen und in absol. Dioxan nach wenigen Sekunden in Reaktion, wobei das braungefärbte *o*-Bis-[diphenyl-kalium-methyl]-benzol (VI) neben dem Kalium-methylat als zweitem Spaltprodukt gebildet wird. Diese Äther-Spaltung verläuft quantitativ, wie die nachfolgende Titration mit Alkohol bis zur Entfärbung bewies, bei der der zugehörige Kohlenwasserstoff, das Tetraphenyl-*o*-xylool, in guter Ausbeute entstand.

Der letzte Schritt, die Eliminierung des Kaliums zur Darstellung des Tetraphenyl-*o*-xylylens (VI  $\rightarrow$  II) wurde nach dem Vorgange von Ziegler<sup>14)</sup> mittels Tetramethyl-äthylendibromids durchgeführt. Hierbei entfärbte sich die Dikalium-Verbindung VI augenblicklich, auch bei Temperaturen bis zu  $-50^{\circ}$ , ohne daß eine neue Farbe auftrat. Das neugebildete Produkt konnte als das bereits bekannte 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen (VII) identifiziert werden. Es isomerisiert sich also das Biradikal (II  $\rightarrow$  VII) in statu nascendi und entzieht sich damit jeder Weiteruntersuchung.

Bei der Einwirkung von trockenem Sauerstoff auf die Dikalium-Verbindung VI entsteht nicht etwa das cyclische Tetraphenyl-*o*-xylylenperoxyd (wie z. B. aus dem 1.4-Dikalium-1.1'.4.4'-tetraphenyl-butan<sup>15)</sup>), sondern ein Gemisch, das aus Jodwasserstoff kein Jod freimacht (Peroxyd-Reaktion!), und als isolierbare Beimengung das 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen enthält.

Wir sind dabei, die hier ausgearbeiteten Methoden zur Darstellung von Biradikalen auf den Diphensäure-ester und seine *ortho*-Substitutions-Derivate zu übertragen, um die Eigenschaften der möglicherweise entstehenden Biradikale im Zusammenhang mit der Ringspannung zu studieren, und bitten, das Arbeitsgebiet — soweit es sich um die angedeuteten Teilprobleme handelt — uns für einige Zeit zu überlassen. Gleichzeitig sprechen wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farbenindustrie A.-G. für bereitgestellte Mittel unsern ergebenen Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### Zur Arbeitsweise mit Phenyl-lithium.

Hinsichtlich der Darstellung des Phenyl-lithiums hielt man sich an die Arbeitsvorschrift von Ziegler und Colonius<sup>16)</sup>, die hier noch mit einigen praktischen Winken ergänzt sei. Das zur Verwendung gelangende Lithium preßt man in kleinen Stücken durch den Spalt einer Natriumpresse hindurch und erhält auf diese Weise ein breites, silberglänzendes Metallband, das sich unter absol. Äther unverändert aufbewahren läßt. Die Umsetzung des Lithiums mit Brom-benzol in absol. Äther, ferner die Reaktionen des entstandenen Phenyl-lithiums mit den unten beschriebenen Dicarbonsäure-estern müssen unter Stickstoff durchgeführt werden, der aus einer Bombe entnommen und (lediglich zur Trocknung) durch einen Chlorcalcium-Turm und eine Phosphorperoxyd-Röhre geschickt wurde. Zweckmäßig stellt man sich in einem größeren Ansatz einen Vorrat der Phenyl-lithium-Lösung her, wobei auf gute Kühlung und häufiges Umschütteln zu achten ist. Nach beendeter Umsetzung gießt man die Lösung aus dem

<sup>14)</sup> A. 497, 232 (1924).

<sup>15)</sup> Dissert. Appenrodt, Jena [1916]; G. Wittig u. von Lupin, B. 61, 1630 [1928].

<sup>16)</sup> A. 479, 148 [1930].

Reaktionsgefäß (geräumige Schlenk-Röhre) unter Stickstoff durch ein Glaswoll-Filter in ein Vorratsgefäß mit seitlich angesetzter Bürette, mit deren Hilfe man den Wertgehalt der Lösung bestimmt und die für die nachfolgenden Umsetzungen nötigen Mengen an Phenyl-lithium dosiert.

*o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol (IV).

Zu einer aus 100 ccm Äther, 10 ccm Brom-benzol und 1.5 g Lithium bereiteten Phenyl-lithium-Lösung, von der 5 ccm nach dem Zersetzen mit Wasser und dem Verdunsten des Äthers ca. 40 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure verbrauchen sollen, werden unter guter Eiskühlung und kräftigem Schütteln im Stickstoffstrom 3 g *o*-Phthalsäure-dimethylester in einer Lösung von 10 ccm absol. Äther tropfenweise zugegeben. Obwohl die Umsetzung praktisch momentan erfolgt, ließ man die entstandene, trübe Flüssigkeit über Nacht stehen, wobei sich das Dilithium-glykolat des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols in derben Krystallen abscheidet.

Zur Analyse wurde es unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet:

0.7958 g Sbst.: 35.0 ccm  $n_{10}$ -HCl.

$C_{22}H_{24}O_2Li_2$ . Ber. Li 3.05. Gef. Li 3.05.

Zur Gewinnung des freien Glykols wird die oben erhaltene ätherische Suspension mitsamt der Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Glykol saugt man ab, wäscht es mit Wasser und Äther und trocknet es auf dem Wasserbade. Schmp. scharf bei 203.5°. Aus der ätherischen Mutterlauge lassen sich weitere Mengen gewinnen, die durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther gereinigt werden. Ausbeute 90% der Theorie<sup>17)</sup>.

Bei der Umsetzung von 4 Mol. Phenyl-lithium mit 1 Mol. Phthalsäure-anhydrid in ätherischer Suspension entsteht unter lebhafter Reaktion eine dunkelfarbige Lösung, die nach dem Zersetzen mit Wasser und dem Verdunsten des Äthers eine braune Schmiere liefert. Behandlung mit Methylalkohol führt zu Krystallen vom Schmp. 161—162°, die in der Mischprobe mit Triphenyl-carbinol keine Schmelzpunkts-Depression geben.

*o, o'*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl.

Zu einer Lösung von Phenyl-lithium aus 2.3 g Lithium und 15 ccm Brom-benzol in 150 ccm Äther fügt man unter guter Eiskühlung 7 g Diphenylsäure-dimethylester<sup>18)</sup>. Über Nacht scheiden sich aus der trüben Lösung lange Prismen des Dilithium-glykolates aus. Nach dem Eingießen des Reaktionsgutes in Wasser und dem Verdunsten des Äthers saugt man das *o, o'*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl ab und krystallisiert es aus Benzol-Petroläther um. Schmp. 252—253°. Ausbeute mindestens 9 g<sup>19)</sup>.

*o, o'*-Dimethoxy-*o''*, *o'''*-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl (XIII).

I. In eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid (bereitet aus 0.8 g Magnesium und 3.2 ccm Brom-benzol in 15 ccm Äther) werden 0.8 g

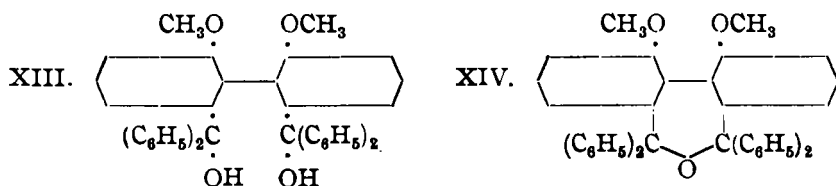
<sup>17)</sup> vergl. Schlenk u. Brauns, B. 48, 727 [1915].

<sup>18)</sup> G. Schultz, A. 208, 98 [1880].

<sup>19)</sup> vergl. Tschitschibabin u. Ssergejeff, B. 59, 659—660 [1926].

*o*, *o'*-Dimethoxy-diphensäure-dimethylester<sup>20)</sup> eingetragen. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade und nach dem Stehenlassen über Nacht zersetzt man die grünlich fluoreszierende Flüssigkeit mit einer Ammoniumchlorid-Lösung. Der verdunstende Äther hinterläßt ein mit Krystallen durchsetztes Harz, dessen Verarbeitung auf das gewünschte Glykol hin nicht gelang.

II. Zu einer Lösung von Phenyl-lithium aus 0.2 g Lithium und 1.3 ccm Brom-benzol in 15 ccm Äther fügt man unter guter Kühlung 0.4 g *o*, *o'*-Dimethoxy-diphensäure-dimethylester und läßt sie über Nacht stehen, wobei das Dilithium-glykolat des *o*, *o'*-Dimethoxy-*o''*, *o'''*-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls in rhomboedrischen Krystallen abgeschieden wird. Nach dem Eingießen in Wasser und dem Verdunsten



des Äthers verbleibt die krystalline Masse des freien Glykols, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 278–280° liefert. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1445 g Sbst.: 0.4395 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 83.0, H 5.9. Gef. C 83.0, H 6.0.

In siedendem Eisessig löst sich das Glykol nur wenig und verwandelt sich dabei nach einiger Zeit in das

Anhydrid des *o*, *o'*-Dimethoxy-*o''*, *o'''*-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls (XIV).

Aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 314–316°.

4.912 mg Sbst.: 15.395 mg CO<sub>2</sub>, 2.67 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 85.7, H 5.8. Gef. C 85.5, H 6.1.

Monomethyläther des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols (VIII).

In einem Schlenk-Rohr von 150 ccm Fassungsvermögen werden 3 g *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol in 25 ccm absol. Dioxan gelöst und im Stickstoff-Strom mit überschüssigem Kalium (ca. 1 g) bis zum Sieden der Dioxan-Lösung erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Monokalium-glykolat in glitzernden Kryställchen ab. Wenn die Wasserstoff-Entwicklung nur noch träge vor sich geht, läßt man die Lösung erkalten und hebt das verbliebene, auf der Flüssigkeit schwimmende Kalium mit einem passend geformten Glaslöffel heraus. Das über dem Niederschlag befindliche Dioxan wird mit einem Capillarrohr herausgesaugt, und die letzten Tropfen werden durch Erhitzen des Gefäßes im Paraffinbade vertrieben. Ein Teil des zurückbleibenden Monokalium-glykolates wurde mit Salzsäure titriert.

0.1350 g Sbst.: 2.8 ccm *n*<sub>10</sub>-HCl. — 0.3970 g Sbst.: 8.4 ccm *n*<sub>10</sub>-HCl.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>K. Ber. K 8.1. Gef. K 8.1, 8.3.

<sup>20)</sup> J. Kenner u. H. Turner, Journ. chem. Soc. London 1928, 2340.

Zu der vom Dioxan befreiten Kaliumverbindung fügt man 4 ccm Methyljodid und schmilzt die Röhre unter guter Kühlung (Eis-Kochsalz-Kältemischung) zu, um eine Zersetzung des Methyljodids an den heißen Abschmelzstellen zu verhüten. Nach 4-tägigem Erhitzen im Wasserbade hat sich der Monomethyläther des Tetraphenyl-*o*-xylylenglykols in großen, farblosen Krystallen an der Gefäßwand abgeschieden. Kocht man den Röhren-Inhalt mit ca. 10 ccm Chloroform aus und versetzt die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol, so erhält man ein Krystallpulver, das nach wiederholtem Umlösen aus Chloroform-Methylalkohol bei 195–196° schmilzt.

0.2002 g Sbst.: 11.6 ccm CH<sub>4</sub> (16.5°, 754.6 mm) (nach Zerewitinoff).  
C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. OH 3.7. Gef. OH 4.1.

1-[Diphenyl-oxy-methyl]-2-benzhydryl-benzol (vergl. IX).

I. Eine Lösung von 1 g Monomethyläther des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols in 20 ccm Dioxan schüttelt man unter Stickstoff mit einer Kalium-Natrium-Legierung. Nach kurzer Zeit (ca. 2 Min.) beginnt eine braune Färbung aufzutreten, und ein brauner Niederschlag scheidet sich ab, der sich nach 1-tägigem Schütteln nicht weiter anreichert. Man amalgamiert das überschüssige Metall mit 10 ccm Quecksilber und entfärbt den Röhren-Inhalt mit einer 10-proz. Lösung von Alkohol in Dioxan, wobei 0.5 ccm, entsprechend 0.05 g Alkohol, verbraucht werden. Nach Zugabe weiterer Mengen Alkohol zur Zersetzung des nicht amalgamierten Alkalimetalls filtrierte man, setzt Wasser hinzu und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther gewinnt man das 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-2-benzhydryl-benzol<sup>21)</sup> als farbloses Krystallpulver vom Schmp. 216.5–217°.

0.1154 g Sbst.: 0.3801 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 90.1, H 6.2. Gef. C 89.9, H 6.4.

II. 1 g 1.1'.4.4'-Tetraphenyl-dihydro-benzofuran (X) vom Schmp. 174–175° wird unter den gleichen Bedingungen wie der eben beschriebene Monomethyläther mit einer Kalium-Natrium-Legierung behandelt. Die Reaktion setzt momentan ein und liefert im Gegensatz zum Monomethyläther eine dunkelblutrot gefärbte Lösung. Die Verbindung, die bei Zugabe von 1 Mol. Alkohol und nach der Aufarbeitung des Röhren-Inhaltes (wie oben) gewonnen wird, ist reiner als die nach I dargestellte und schmilzt bei 217–219°. Die Identität beider folgt aus dem Misch-Schmelzpunkt, der keine Depression zeigt.

Setzt man zu einer Lösung des 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-2-benzhydryl benzols in siedendem Eisessig einen Tropfen konz. Salzsäure, so scheidet sich nach einer momentanen Orangefärbung das 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen in farblosen Krystallen vom Schmp. 226 bis 227° aus.

Eine Lösung des 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-2-benzhydryl-benzols in Dioxan, der das doppelte Volumen einer 1.5-proz. Lösung von Salzsäuregas in Methylalkohol zugefügt ist, scheidet nach längerem Stehen in der Kälte den Methyläther des Carbinols ab. Derbe, glänzende Prismen

<sup>21)</sup> Haller u. Guyot, Bull. Soc. chim. France [3] 31, 984 [1904].



vom Schmp. 160—161°. Mit Methyl-magnesiumjodid keine Methan-Entwicklung; in siedendem, salzsäure-haltigem Eisessig unter vorübergehender Orangefärbung Bildung des 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracens.

#### Dimethyläther des o-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols (V).

In einer Schlenk-Röhre von 250 ccm Inhalt werden 2 g o-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol und 1.8 g 2-Phenyl-isopropyl-methyläther<sup>22)</sup> mit 1.3 g Kalium-Natrium-Legierung (5:1) in 100 ccm absol. Diäthyläther unter Stickstoff eingeschmolzen und 1 Tag geschüttelt. Man verdampft im Paraffinbade bei 80° die Hauptmenge des Lösungsmittels (unter Stickstoff) und fügt zu dem gut gekühlten Röhren-Inhalt 8 ccm Methyljodid. Nach dem Abschmelzen der Röhre erhitzt man sie 4—5 Tage im siedenden Wasserbade, läßt erkalten und gießt Wasser in die Röhre, wobei 2 Schichten entstehen. Nach dem Abheben der ätherischen Schicht läßt man das Lösungsmittel im Luftstrom rasch verdunsten, wobei ein krystallisierendes Öl zur Abscheidung gelangt. Den Krystallkuchen streicht man auf Ton und trocknet 2 Stdn. im evakuierten Exsiccator über Ätzkalk. Darauf löst man den Dimethyläther des Glykols zu seiner Reinigung in 12 ccm Dioxan und fällt mit 3 ccm Methylalkohol aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Dioxan-Methylalkohol bleibt der Schmp. konstant: 179.5—180.5°. Ausbeute 0.6 g.

Der reine Dimethyläther des Glykols entwickelt mit Methyl-magnesiumjodid kein Methan. Beim Stehen in salzsäure-haltiger Luft geht er in das Tetraphenyl-phthalan (X) vom Schmp. 174—176° über.

#### o-Bis-[diphenyl-kalium-methyl]-benzol (VI).

0.3 g Dimethyläther des o-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols werden (sofort nach seiner Darstellung!) mit 0.3 g einer Kalium-Natrium-Legierung in 10 ccm Dioxan unter Stickstoff geschüttelt. Augenblicklich tritt eine Rotbraunfärbung der Lösung ein, die nach dem Stehen über Nacht einen gallert-artigen Niederschlag der gleichen Farbe abscheidet. Zum Amalgamieren des überschüssigen Alkalimetalls fügt man ca. 5 ccm Quecksilber hinzu und schüttelt einige Stunden. Mit dem so präparierten Röhren-Inhalt führte man die im folgenden beschriebenen Reaktionen durch.

#### o-Bis-[diphenyl-methyl]-benzol.

Zu der Suspension der Dikalium-Verbindung setzt man unter Stickstoff Alkohol zu, wobei sich der Röhren-Inhalt entfärbt und das nicht amalgamierte Alkalimetall in Lösung geht. Nach dem Filtrieren und dem Zuspritzen von Wasser zu dem Filtrat fällt ein krystalliner Niederschlag aus, der durch Umlösen aus Eisessig gereinigt wird. Glänzende Nadelchen vom Schmp. 146.5°. Leicht löslich in Benzol, mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

4.625 mg Sbst.: 15.885 mg CO<sub>2</sub>, 2.68 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 93.7, H 6.3. Gef. C 93.7, H 6.5.

<sup>22)</sup> Darstellung nach Ziegler, A. 473, 18 [1929]. Hr. Prof. Ziegler stellte freundlicher Weise den Äther zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

## 9.9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen (X).

1 Mol. der Dikalium-Verbindung verbraucht zur Entfärbung 1 Mol. Tetramethyl-äthylendibromid, das in einer Lösung von Dioxan unter Stickstoff zugefügt wird. Nach dem Filtrieren unter Feuchtigkeits-Ausschluß erhält man eine gelbe, grünlich fluoreszierende Flüssigkeit, die bei Zusatz von Wasser das Triphenyl-dihydro-anthracen abscheidet. Um-lösen aus Dioxan-Methylalkohol führt zu den farblosen Krystallen vom Schmp. 224–226.5°.

Beim Einleiten von trockenem und kohlendioxyd-freiem Sauerstoff in die Suspension der Dikalium-Verbindung trat nach ca. 5 Min. Entfärbung ein. Die unter Feuchtigkeits-Ausschluß filtrierte, fluoreszierende Lösung lieferte nach der Zugabe von Wasser ein gelbliches Harz, das beim Verreiben mit Aceton das Triphenyl-dihydro-anthracen zurückließ.

Borsäure-monoäthyl-ester des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols (XI).

1 g *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol erhitzt man mit 15 ccm reinem Borsäure-äthylester unter Feuchtigkeits-Ausschluß in einem Fraktionierkölbchen 1 Stde. auf 120°, wobei das Glykol in Lösung geht und ein großer Teil des überschüssigen Borsäure-esters mit dem gebildeten Äthylalkohol abdestilliert. Die nach dem Erkalten ausfallenden, farblos schillernden Blättchen saugt man ab, wäscht sie mit absol. Äther aus und trocknet sie im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium-Absorptionskohle. Ausbeute 1.05 g. Schmp. 201–202.5° nach vorhergehendem Sintern.

Zur Bor-Bestimmung wurden der Analysensubstanz 20 ccm Glycerin und 20 ccm Alkohol zugesetzt; Titration mit Phenol-phthalein als Indicator: 0.1209 g Sbst.: 2.64 ccm  $n_{10}$ -NaOH. — 0.1436 g Sbst.: 0.4306 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>B. Ber. C 82.25, H 5.9, B 2.2. Gef. C 81.8, H 5.95, B 2.35.

Borsäure-monobutyl-ester des *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzols (XI).

5 g *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol werden unter Feuchtigkeits-Ausschluß im Fraktionierkolben mit 40 ccm Borsäure-butylester 3 Stdn. auf 140° und dieselbe Zeitdauer auf 200° erhitzt. In der Vorlage sammelt sich der verdrängte *n*-Butylalkohol, und aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen nahezu quantitativ die strahlenförmig gruppierten, glänzend weißen Nadelchen des gemischten Borsäure-esters ab. Nach mehrmaligem Waschen des abgesaugten Esters mit absol. Äther und längerem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium-Absorptionskohle schmilzt er scharf bei 161–162°.

Zur Bor-Bestimmung wurden der Analysensubstanz 20 ccm Glycerin und 20 ccm Alkohol zugesetzt; Titration mit Phenol-phthalein als Indicator: 0.1488 g Sbst.: 3.40 ccm  $n_{10}$ -NaOH. — 0.1080 g Sbst.: 0.3248 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>B. Ber. C 82.4, H 6.35, B 2.1. Gef. C 82.05, H 6.6, B 2.4.

Die Verseifung der beiden Borsäure-ester (XI) liefert die gleichen Endprodukte. Zur Hydrolyse wurden die Ester-Proben in Dioxan gelöst und gaben: 1. beim Aufkochen mit Wasser krystalline Blättchen, die bei 145° unter Gasentwicklung sintern und bei ca. 248° (je nach der Geschwindigkeit des Anheizens) unter Zersetzung schmelzen; 2. beim Aufkochen mit Natron-

lauge das *o*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol vom Schmp. 202—203°, Mischprobe; 3. beim Aufkochen mit Salzsäure das Tetraphenyl-phthalan vom Schmp. 174—175°.

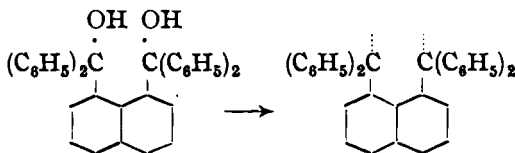
Bei der Spaltung der Borsäure-ester (XI → XII) mit überschüssigem Kalium-Natrium unter Stickstoff in Dioxan verhalten sich beide Ester völlig gleichartig. Beim Schütteln der Schlenk-Röhre tritt eine grün-blaue Farbe auf, die bald darauf in ein Dunkelrot umschlägt. Nach mehrtägigem Stehen amalgamierte man das überschüssige Alkalimetall und fügte (stets unter Stickstoff) eine 10-proz. Alkohol-Dioxan-Lösung bis zur Entfärbung des Röhren-Inhaltes hinzu, wobei 1,5 Mol. Alkohol auf ein Mol. des zugesetzten Borsäure-esters verbraucht wurden. Die filtrierte Lösung scheidet beim Zuspitzen von Wasser ein grünlich fluoreszierendes Öl ab, das beim Verreiben mit Methylalkohol erstarrt. Da wiederholtes Reinigen aus Eisessig-Alkohol in weiten Intervallen schmelzende Produkte lieferte, kochte man schließlich in einer salzsäure-haltigen Eisessig-Lösung auf, aus der das reine 9,9'.10-Triphenyl-dihydro-anthracen auskristallisierte; Mischprobe.

### 389. G. Wittig, M. Leo und W. Wiemer: Über die unterschiedliche Reaktionsweise von Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-lithium gegenüber Naphthalsäure-Derivaten.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.)

(Eingegangen am 11. August 1931.)

In Fortsetzung der Arbeiten über „Ringspannung und Radikalbildung“ stellten wir uns die Aufgabe, das 1,8-Bis-[diphenyl-methylen]-naphthalin aus dem 1,8-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin<sup>1)</sup> zu gewinnen:



Wenn auch dieses Endziel vorläufig nicht erreicht ist<sup>2)</sup>, da die Darstellung des Glykols bereits auf Schwierigkeiten stieß, so seien doch die hierzu durchgeführten Versuche mitgeteilt, die einen bemerkenswerten Gegensatz in der Wirkungsweise des Phenyl-magnesiumbromids und des Phenyl-lithiums erkennen lassen.

Während die Einwirkung von überschüssigem (mehr als 4 Mol.) Phenyl-magnesiumbromid auf den Naphthalsäure-dimethylester zu undefinierbaren Gemischen führte, entstand unter den gleichen Bedingungen aus dem Naphthalsäure-anhydrid das 9,10-Diphenyl-acenaphthylenglykol I vom Schmp. 155—156°, das mit dem von E. Beschke<sup>3)</sup> aus

<sup>1)</sup> vergl. G. Wittig u. A. Wiemer, A. 483, 144 [1930].

<sup>2)</sup> Die Untersuchung wird fortgesetzt. <sup>3)</sup> A. 369, 201 [1909].