

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°.

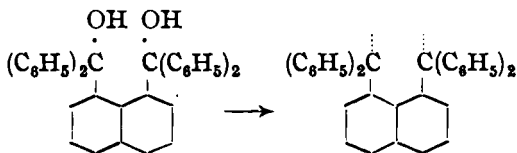
Bei der Spaltung der Borsäure-ester (XI → XII) mit überschüssigem Kalium-Natrium unter Stickstoff in Dioxan verhalten sich beide Ester völlig gleichartig. Beim Schütteln der Schlenk-Röhre tritt eine grün-blaue Farbe auf, die bald darauf in ein Dunkelrot umschlägt. Nach mehrtägigem Stehen amalgamierte 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]-naphthalin¹⁾ zu gewinnen:



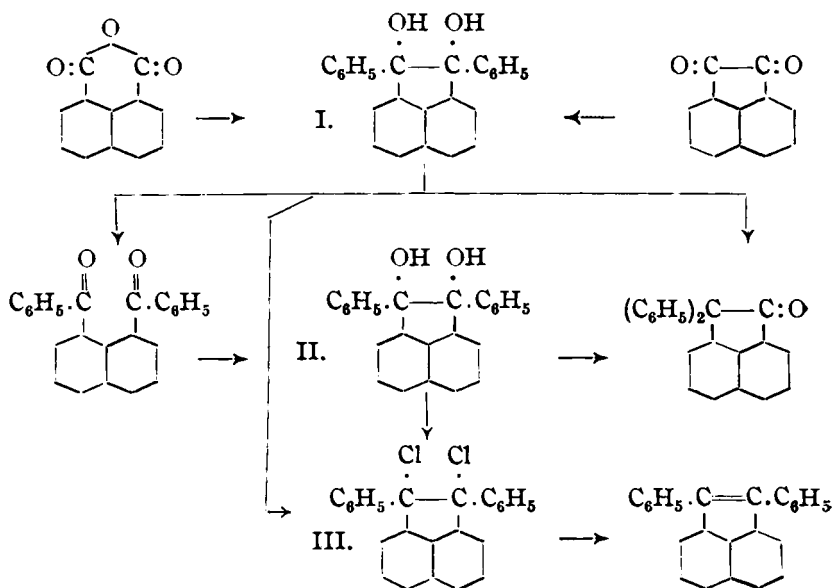
Wenn auch dieses Endziel vorläufig nicht erreicht ist²⁾, da die Darstellung des Glykols bereits auf Schwierigkeiten stieß, so seien doch die hierzu durchgeführten Versuche mitgeteilt, die einen bemerkenswerten Gegensatz in der Wirkungsweise des Phenyl-magnesiumbromids und des Phenyl-lithiums erkennen 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. Beschke³⁾ aus

¹⁾ vergl. G. Wittig u. A. Wiemer, A. 483, 144 [1930].

²⁾ Die Untersuchung wird fortgesetzt. ³⁾ A. 369, 201 [1909].

Acenaphthenchinon und Phenyl-magnesiumbromid gewonnenen Glykol identisch ist⁴⁾:



Es hat sich also gleichzeitig mit der Addition zweier Moleküle Phenyl-magnesiumbromid an das Naphthalsäure-anhydrid-Molekül eine Reduktion vollzogen, bei der das Brücken-Sauerstoffatom aus dem Molekül herausgenommen wurde. Wie diese zusammengesetzte Reaktion in ihren einzelnen Phasen verläuft, und welche Rolle dabei das mit dem Phenyl-magnesiumbromid im Gleichgewicht stehende Diphenylmagnesium⁵⁾ spielt, bleibe dahingestellt.

Die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das bereits bekannte 1.8-Dibenzoyl-naphthalin führt nicht etwa zu dem zu erwartenden 1.8-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin, sondern zu dem 9.10-Diphenyl-acenaphthylenglykol II vom Schmp. 171–173°, das mit dem Glykol I die gleiche Struktur besitzt. Also auch hier zeigt das Grignard-Reagens statt der normalen Anlagerung an die Carbonylgruppen eine reduktive Wirkung.

Die naheliegende Annahme, daß in den beiden Glykolen stereoisomere Verbindungen⁶⁾ vorliegen, deren Verschiedenheit durch die *cis*- und *trans*-Stellung der Phenyl- bzw. Hydroxylgruppen gegeben ist, konnte man damit beweisen, daß die bei der Pinakolin-Umlagerung entstehenden Ketone

⁴⁾ Die Möglichkeit, daß dem Naphthalsäure-anhydrid etwa Acenaphthenchinon beigemengt war, dem die Glykol-Bildung zuzuschreiben wäre, wurde durch eine sorgfältige, im exper. Teil beschriebene Reinigung des Naphthalsäure-anhydrids ausgeschlossen.

⁵⁾ W. Schlenk u. W. Schlenk jun., B. 62, 920 [1929].

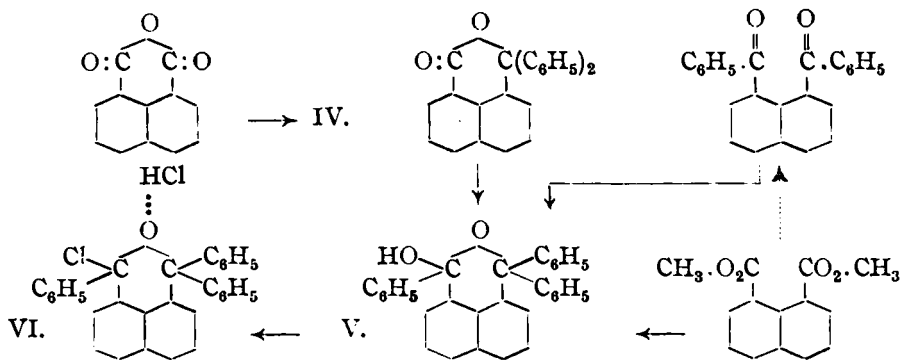
⁶⁾ Nach Tschitschibabin u. Ssergejeff, B. 59, 658 [1926], entstehen ebenfalls diastereomere Glykole bei der Umsetzung von Phenyl-magnesiumbromid mit Phenanthrenchinon und *o,o'*-Dibenzoyl-diphenyl.

identisch waren. Beide Glykole lieferten in einer siedenden Eisessig-Salzsäure-Lösung das in der Literatur bekannte 9,9-Diphenyl-acenaphthenon⁷⁾, dessen Keton-Natur sichergestellt ist. Bedeutungsvoll ist die weitere Beobachtung, daß die Pinakolin-Umlagerung ausbleibt, wenn man die in Chloroform gelösten Diphenyl-acenaphthylenglykole in der Kälte mit Salzsäuregas behandelt. Unter diesen Bedingungen entsteht aus beiden Pinakonen ein und dasselbe 9,10-Diphenyl-acenaphthylendichlorid III, das recht stabil ist⁸⁾.

Das Dichlorid gibt unter der Einwirkung von Kupferpulver seine beiden Halogenatome ab und geht dabei in das in orangefarbenen Nadeln kristallisierende 9,10-Diphenyl-acenaphthylen über, das an der Luft beständig ist und konz. Schwefelsäure tiefblau färbt.

Da mit Hilfe von Phenyl-magnesiumbromid weder das Naphthalsäure-anhydrid, noch der Naphthalsäure-dimethylester, noch das 1,8-Dibenzoyl-naphthalin in das 1,8-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin verwandelt werden konnte, versuchte man, das geplante Glykol durch Einwirkung von Phenyl-lithium auf die drei genannten Naphthalin-Derivate zu synthetisieren, da man mit diesem Reagens als Ersatzmittel für Phenyl-magnesiumbromid die besten Erfahrungen⁹⁾ gemacht hatte.

Während die Umsetzung von 4 Mol. (bzw. überschüssigem) Phenyl-lithium mit 1 Mol. Naphthalsäure-anhydrid zu unerfreulichen Harzen führte, konnte man bei der Einwirkung von zwei Mol. Phenyl-lithium eine wohldefinierte Verbindung gewinnen, die ihren Eigenschaften nach als das Lacton der 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-8-naphthalin-carbonsäure (IV) anzusprechen ist. Das reine Lacton vermag ein weiteres Molekül Phenyl-



lithium zu addieren, wobei eine Verbindung entsteht, die als 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-8-benzoyl-naphthalin oder als dessen „Halbacetal“ V

⁷⁾ E. Beschke, l. c.

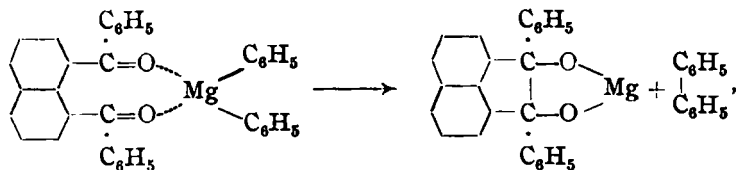
⁸⁾ Diese Verhältnisse erinnern an die Beckmannsche Umlagerung insofern, als die Hydroxylgruppe im Oxim unter dem katalysierenden Einfluß von Säuren, Phosphor-pentachlorid u. a. an das Nachbar-Kohlenstoffatom wandern kann; sowie sie aber durch Chlor ersetzt ist, stabilisiert sich das Molekül, wie die nicht mehr umlagerungs-fähigen Chlorimide (s. Wittig, Stereochemie, S. 187) zeigen; vergl. ferner E. Bergmann u. W. Schuchardt, A. 487, 234 [1931].

⁹⁾ s. die voranstehende Arbeit S. 2395.

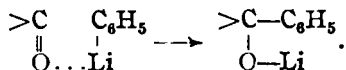
zu formulieren ist. Wir möchten der zweiten Formulierung den Vorzug geben, da die Substanz nicht mehr imstande ist, ein weiteres Molekül Phenyl-lithium aufzunehmen; als Keton dagegen müßte sie mit diesem empfindlichsten Reagens auf Carbonylgruppen in Reaktion treten¹⁰⁾.

Das gleiche Halbacetal entsteht bei der Umsetzung von überschüssigem Phenyl-lithium mit Naphthalsäure-dimethylester und mit 1.8-Dibenzoyl-naphthalin, ohne daß ein Weiterreagieren unter Bildung des gesuchten 1.8-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalins zu beobachten wäre. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Eisessig tauscht die Verbindung V ihr Hydroxyl gegen Chlor aus und addiert gleichzeitig ein zweites Molekül Salzsäure unter Bildung orangefarbiger Krystalle von der Zusammensetzung VI. Luft-Feuchtigkeit entfärbt die Oxoniumsalze unter Rückbildung des Halbacetals.

Die hier zutage tretenden Unterschiede im Verhalten des Phenyl-magnesiumbromids (bzw. Diphenylmagnesiums) und Phenyl-lithiums finden ihre Erklärung darin, daß der Bindungs-Zustand zwischen Metall und dem Phenyl beim Aryl-lithium polarer als beim Aryl-magnesium ist. Die erste Reaktionsphase, Bildung einer Molekülverbindung, die bei der Einwirkung von Diphenylmagnesium auf das Dibenzoyl-naphthalin zur Abspaltung von Diphenyl und Entstehung des Magnesium-lykolates führt:



wird bei der Umsetzung des Dibenzoyl-naphthalins mit Phenyl-lithium rasch durchschritten, da das polarer konstituierte Aryl-lithium sich leichter an den Dipol der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung addiert:



Eine weitere Steigerung der Anlagerungs-Fähigkeit ist von dem Phenyl-natrium¹¹⁾ zu erwarten, dessen „Salzcharakter“ schon in der Unlöslichkeit in Benzol angedeutet ist. Die Umsetzung der nach Schlenk dargestellten Verbindung mit 1.8-Dibenzoyl-naphthalin vollzieht sich rasch und liefert das Halbacetal des 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-8-benzoyl-naphthalins, das aus dem oben angeführten Grunde kein weiteres Molekül Phenyl-natrium mehr aufnehmen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farbenindustrie A.-G. sind wir für ihre Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

¹⁰⁾ vergl. hierzu das als Keto-carbinol formulierte *o*-[Diphenyl-oxy-methyl]-*o'*-benzoyl-diphenyl nach Tschitschibabin u. Sergejeff, B. 59, 654, 658 [1926].

¹¹⁾ W. Schlenk u. J. Holtz, B. 50, 268 [1917].

Beschreibung der Versuche¹³⁾.

9.10-Diphenyl-acenaphthylenglykol (I) (W.).

In eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid aus 17 g Brombenzol und 3 g Magnesium in absol. Äther trägt man 4 g Naphthalsäureanhydrid¹³⁾ ein, erhitzt nach der anfänglich lebhaften Reaktion mehrere Stdn. auf dem Wasserbade und zersetzt den Kolben-Inhalt mit verd. Essigsäure. Die ätherische Schicht schüttelt man mit Natronlauge und anschließend mit Wasser durch und läßt sie verdunsten. Den beim Anreiben mit Benzol krystallisierenden Rückstand reinigt man durch Umlösen aus Benzol-Petroläther. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 155–156⁰, das mit dem nach E. Beschke¹⁴⁾ dargestellten 9.10-Diphenyl-acenaphthylenglykol keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

9.10-Diphenyl-acenaphthylenglykol (II) (W.).

Zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid aus 15 g Brombenzol und 2.5 g Magnesium fügt man 5 g 1.8-Dibenzoylnaphthalin¹⁵⁾, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt und die Lösung blutrot gefärbt wird. Nach 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt man die Grignard-Lösung mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung, wäscht die ätherische Schicht mit Wasser und läßt den Äther verdunsten. Der schmierige Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit Benzol und liefert nach dem Umlösen aus Chloroform-Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 171–173⁰. Ausbeute 4 g.

4.995 mg Sbst.: 15.510 mg CO₂, 2.46 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₂. Ber. C 85.2, H 5.4. Gef. C 84.7, H 5.5.

Bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure zu einer siedenden Lösung des Glykols vom Schmp. 171–173⁰ erhält man das 9.9-Diphenyl-acenaphthenon, das mit dem aus dem stereoisomeren Glykol 155–156⁰ gewonnenen¹⁵⁾ identisch ist.

9.10-Diphenyl-acenaphthylendichlorid (III) (W.).

Durch eine Lösung von 0.4 g 9.10-Diphenyl-acenaphthylenglykol vom Schmp. 155–156⁰ oder 171–173⁰ in Chloroform leitet man 1/2 Stde. Chlorwasserstoff hindurch, wobei man für gute Kühlung sorgt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Benzol auf und fällt mit Petroläther aus. Farblose Krystalle vom Schmp. 185⁰ unt. Zers. Ausbeute 0.25 g. Mit konz. Schwefelsäure intensiv blaue Farbe.

3.220 mg Sbst.: 0.611 mg Cl. — C₂₄H₁₆Cl₂. Ber. Cl 18.9. Gef. Cl 19.1.

9.10-Diphenyl-acenaphthylen (W.).

Eine Lösung von 0.2 g 9.10-Diphenyl-acenaphthylendichlorid in trockenem Benzol schüttelt man 2 Tage mit 0.2 g Naturkupfer C. Die orange-

¹³⁾ Die Arbeits-Anteile der HHrn. Leo und Wiemer sind durch die Buchstaben L und W hervorgehoben.

¹⁴⁾ Das aus Essigsäure umkrystallisierte Anhydrid wurde zur völligen Reinigung in Natronlauge gelöst, aus der man die Naphthalsäure mit Mineralsäure abschied. Nach Zurückverwandlung in das Anhydrid durch Erhitzen im Ölbad krystallisierte man dieses noch mehrere Male um.

¹⁵⁾ A. 369, 201 [1909].

¹⁶⁾ E. Beschke, l. c.

rote Lösung filtriert man und versetzt sie mit Petroläther, wobei der Kohlenwasserstoff als hellrotes Pulver ausfällt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig und Methylalkohol gewinnt man orangefarbene, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 159,5—161°. Mit konz. Schwefelsäure blaviolette Halochromie.

4.835 mg Sbst.: 16.765 mg CO₂, 2.33 mg H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.7, H 5.3. Gef. C 94.6, H 5.4.

Lacton der 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-8-naphthalin-carbonsäure
(IV) (L.).

Zu einer ätherischen Suspension von 3 g Naphthalsäure-anhydrid fügt man allmählich 2 Mol. Phenyl-lithium¹⁰⁾ unter Kühlung im Stickstoffstrom. Nach dem Stehenlassen über Nacht und dem Eingießen in Wasser läßt man den Äther verdunsten. Das entstandene Lacton bildet beim Verreiben mit Äther ein weißes Pulver, das aus siedendem Eisessig lange, seidig glänzende Nadeln vom Schmp. 203—204° liefert. Ausbeute 70%.

0.1008 g Sbst.: 0.3169 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₂. Ber. C 85.7, H 4.8. Gef. C 85.8, H 5.0.

Das Lacton bildet mit Überchlorsäure kein Perchlorat; ferner entwickelt es mit Methyl-magnesiumjodid kein Methan (zur Prüfung auf Hydroxyl).

Halbacetal des 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-8-benzoyl-naphthalins
(V) (L.).

I. 0.5 g des obenstehenden Lactons in 10 ccm absol. Äther versetzt man mit einer ätherischen Lösung von 3 Mol. Phenyl-lithium unter Kühlung im Stickstoffstrom, wobei eine braune Lösung entsteht, die jedoch nach kurzer Zeit einen dicken, grünlich-gelben Niederschlag absetzt. Nach dem Eingießen in Wasser und dem Verdunsten des Äthers gewinnt man durch Umlösen aus Chloroform-Petroläther das Halbacetal als farbloses Krystallpulver vom Schmp. 202—203.5°. Schmelzpunkts-Depression mit dem bei 203—204° schmelzenden Lacton IV.

4.812 mg Sbst.: 15.315 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.9, H 5.4. Gef. C 86.8, H 5.6.

II. Beste Darstellungsweise: 1 g 1.8-Dibenzoyl-naphthalin in 25 ccm absol. Äther werden mit überschüssigem (3 Mol.) Phenyl-lithium unter Stickstoff und Kühlung umgesetzt und 1 Tag sich selbst überlassen. Aus der klaren Lösung erhält man beim Zersetzen mit Wasser und nach dem Verdunsten des Äthers ein Öl, das beim Verreiben mit Petroläther erstarrt. Aus Chloroform-Petroläther Schmp. 202—203°. Ausbeute 70%.

III. Das gleiche Ergebnis wird durch Umsetzen von 1 g Naphthalsäure-dimethylester unter den üblichen Bedingungen mit 4 und mit 6 Mol. Phenyl-lithium erzielt. Hier beobachtete man wieder das Auftreten des grünen Niederschlages. Ausbeute schlecht.

Einwirkung von Chlorwasserstoff: 1.5 g Halbacetal des 1-[Diphenyl-oxy-methyl]-8-benzoyl-naphthalins werden in 15 ccm Eisessig suspendiert und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Lösung gebracht; nach Zugabe einiger Tropfen Acetylchlorid läßt man die Lösung einige Stunden stehen, wobei sich prismatische, gelbrote Krystalle

¹⁰⁾ Über die Arbeitsweise mit Phenyl-lithium s. voranstehende Mitteilung.



Fig. 1.
Heptacetyl- β -methyl-cellobiosid.

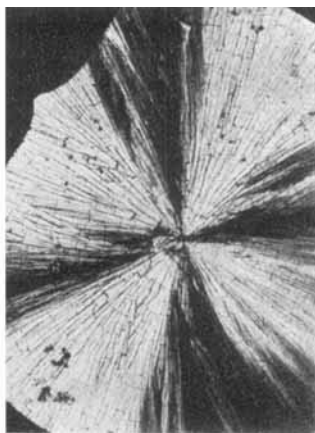


Fig. 2.
Synthetisches Heptacetyl- β -methyl-cellobiosid.

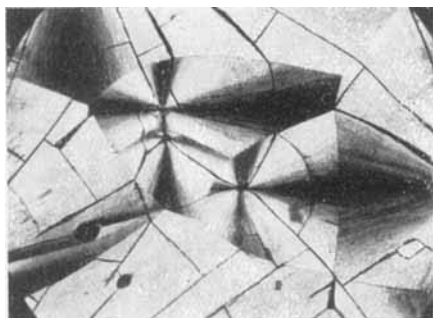


Fig. 3.
Oktacetyl-iso-trehalose.

ausscheiden. Unter Luftfeuchtigkeits-Ausschluß saugt man ab, wäscht mit Petroläther und trocknet das Oxoniumsalz VI im Vakuum bei 100°. Schmp. 153—155°.

Zur Analyse wird die Substanz in ein Wägegöläschen gebracht, das man unter mit Äther überschichtetem Wasser öffnet.

0.3632 g Subst.: 15.00 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{30}H_{42}OCl_2$. Bef. Cl 51.1. Gef. Cl 14.7.

Mit Überchlorsäure bildet das Halbacetal ein orangefarbenes Perchlorat, das gegen Feuchtigkeit nicht so unbeständig ist wie das Chlorid. Versuche, mit Pyridin oder in siedendem Xylol das oxonium-artig gebundene Molekül Chlorwasserstoff aus VI herauszunehmen, mißlingen. Der oxonium-artig gebundene Chlorwasserstoff läßt sich zwar auf diese Weise z. B. als Pyridin-Hydrochlorid nachweisen, aber man gewinnt keinen einbeitlichen Rückstand, der das Carboniumchlorid des Halbacetals enthalten muß.

390. Burckhardt Helferich und Hellmut Bredereck: Zucker-Synthesen, X. Mitteil.¹⁾: Darstellung des 2.3.6-Triacetyl- β -methyl-*d*-glucosids und seine Verwendung zur Synthese eines Cellobiose-Derivates.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

In einer früheren Arbeit war an dem 2.3.4-Triacetyl- β -methylglucosid (I) eine Acylwanderung beschrieben, die entsprechend den damaligen Annahmen²⁾ sich inzwischen³⁾ als eine Wanderung des 4-Acetylnach 6 hat sicherstellen lassen. Die Isolierung dieses 2.3.6-Triacetyl- β -methyl-*d*-glucosids (II) aus dem bei der Acylwanderung stets entstehenden Gemisch war seiner Zeit nur durch sehr verlustreiches Umkrystallisieren möglich gewesen. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die in sehr viel besserer Ausbeute und sehr glatt die Abtrennung des 2.3.6-Triacetyl- β -methyl-*d*-glucosids ermöglicht:

Läßt man auf das Gemisch der beiden Acetate, so wie es aus der teilweisen Acylwanderung des einen entsteht, einen Überschuß von Tritylchlorid in Pyridin einwirken, so wird nur die Substanz mit freiem primärem 6-Hydroxyl, d. h. also das Ausgangsmaterial, trityliert und damit in Wasser unlöslich (Trityl-triacetyl- β -methylglucosid⁴⁾), das Umlagerungsprodukt, das 2.3.6-Triacetyl- β -methylglucosid (II), läßt sich auf Grund seiner, wenn auch nur geringen, Wasser-Löslichkeit von der Tritylverbindung des Ausgangsmaterials und des Tritanols und überschüssigem Tritylchlorid ohne Schwierigkeiten trennen und dann rein und in brauchbarer Ausbeute isolieren.

Damit ist dieses Glucose-Derivat mit freiem 4-Hydroxyl so zugänglich geworden, daß Kupplungsversuche zu Disaccharid-Derivaten versucht werden können. Von vornherein war bei der Trägheit des sekundären 4-Hydroxyls

¹⁾ IX. Mitteil.: B. 64, 109 [1931]; VIII. Mitteil.: A. 465, 166 [1928].

²⁾ Helferich, Bredereck, Schneidmüller, A. 458, 111.

³⁾ Helferich, A. Müller, B. 63, 2142 [1930].

⁴⁾ Helferich, Schneidmüller, B. 60, 2002 [1927].