

acetylierter Ester. Durch Verseifung mit alkohol. Kali entsteht aus dem Gemisch *p*-Mononitro-oxysäure Ia neben der stark gelb gefärbten α -[*p*-Nitro-benzal]- β -benzal-propionsäure. Durch Stehenlassen des Verseifungsproduktes mit Eisessig-Schwefelsäure geht die Nitro-oxysäure wieder in das Lacton über und kann mit Äther und Sodalösung von der gelben Säure getrennt werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 212—213.5° schmilzt.

10.718 mg Sbst.: 0.421 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ (295.20). Ber. N 4.75. Gef. N 4.53.

Die Säure gibt keine Schmp.-Depression mit α -[*p*-Nitro-benzal]- β -benzal-propionsäure. Zum Vergleich wurde diese Säure nach Thiele¹¹⁾ hergestellt: 1.3 g Phenyl-iso-crotonsäure werden mit 0.425 g wasserfreier Soda durch Lösen in etwas Methanol neutralisiert. Das bei 120° getrocknete Natriumsalz wird dann mit 1.3 g *p*-Nitro-benzaldehyd durch 1-stdg. Erhitzen mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid im Ölbad auf 130 bis 140° kondensiert. Nach dem Zerlegen mit Wasser wird mit Äther und Soda aufgenommen. Die aus der Sodalösung in guter Ausbeute erhaltene Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 216° und gibt keine Schmp.-Depression mit der obigen, aus *p*-Mononitro-oxysäure-Ia-methylester erhaltenen Säure vom Schmp. 212—213.5°.

5.650 mg Sbst.: 0.246 ccm N (23°, 764 mm). — 6.741 mg Sbst.: 0.275 ccm N (20°, 764 mm).

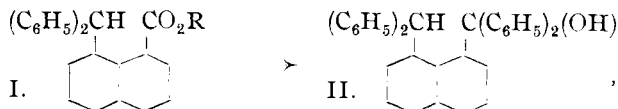
$C_{17}H_{13}O_4N$ (295.2). Ber. N 4.75. Gef. N 5.05, 4.78.

180. G. Wittig und H. Petri: Zwei Fälle sterischer Hinderung und deren Überwindung.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. April 1935.)

E. P. Kohler¹⁾ hat beobachtet, daß der Diäthylester der Benzhydryl-malonsäure eine äußerst reaktions-träge Verbindung ist, die bei der Einwirkung der üblichen Verseifungsmittel und selbst der Grignard-Verbindungen, wie Phenyl-magnesiumbromid, unverändert bleibt. Die gleiche Resistenz konnten wir bei dem 8-Benzhydryl-naphthoesäure-ester (I) feststellen, der von Phenyl-magnesiumbromid auch nach vielstündigem Kochen nicht angegriffen wird.

Ersetzt man das Grignard-Reagens durch Phenyl-lithium, so wird der Naphthoesäure-ester I unter stürmischer Reaktion in das gewünschte Carbinol II verwandelt:



das sich als Lithiumalkoholat in kristallisierter Form abscheidet. Die Häufung der Phenylgruppen am Reaktionsort dürfte die Ursache dafür sein, daß

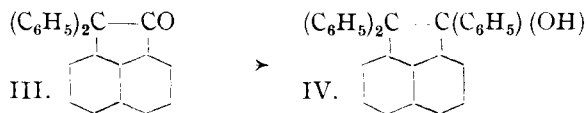
¹¹⁾ A. **306**, 154 [1899]; vergl. Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **141**, 299 [1934].

1) Amer. chem. Journ **34**, 132 [1905].

sich die magnesium-organische Verbindung an die Carboxylgruppe nicht anlagert. Diese Blockierung, bei der es dahingestellt bleibe, ob es sich um eine Wirkung des hindernden Substituenten durch den Raum (Verkleinerung der Aktions-Konstanten²⁾) oder um eine Wirkung durch die Kohlenstoffkette (Vergrößerung der Aktivierungs-Energie²⁾) oder um beides handelt, wird durch das Phenyl-lithium überwunden, da es sich vermöge seines größeren Bindungs-Momentes (zwischen Metallrest und Phenyl) leichter an die Carboxylgruppe addiert³⁾.

Das erhaltene Carbinol II zeigt trotz der Nachbarschaft des Benzhydrylrestes die normale Reaktions-Bereitschaft eines Triaryl-carbinols. So läßt es sich nach der Methode von Wanscheid und Moldavski⁴⁾ mittels Zinnchlorür-Jodwasserstoffs in Eisessig spielend leicht zum 1.8-Dibenzhydryl-naphthalin reduzieren. Ebenso glatt erfolgt die Verätherung des Carbinols in HCl-haltigem Methanol, und dieser Methyläther wird nach dem Vorgange von Ziegler mit einer Kalium-Natrium-Legierung unter Bildung der zugehörigen kalium-organischen Verbindung (II) (K statt OH) aufgespalten, die bei der Alkoholyse das oben erhaltene 1.8-Dibenzhydryl-naphthalin liefert.

Daß Phenyl-lithium hinsichtlich seiner Additions-Fähigkeit der entsprechenden magnesium-organischen Verbindung überlegen ist, beweist auch das Verhalten des 9.9-Diphenyl-acenaphthenons-(10) (III) gegenüber beiden Reagenzien. Während Phenyl-magnesiumbromid ohne Einwirkung bleibt⁵⁾, liefert Phenyl-lithium in lebhafter Reaktion das Carbinol IV, das als Methyläther und Chlorid charakterisiert wurde:



Beschreibung der Versuche.

1-Benzhydryl-8-naphthoesäure-methylester.

1-Benzhydryl-8-naphthoesäure⁶⁾ kocht man kurze Zeit in überschüssigem Thionylchlorid, um die Säure in ihr Chlorid zu verwandeln, und anschließend destilliert man das unverbrauchte Thionylchlorid ab. Nach Zusatz von Methanol wird das Reaktionsgemisch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Umlösen aus verd. Eisessig führt zu farblosen Krystallen vom Schmp. 168°. Zum gleichen Ester vom Schmp. 168° führt das Methylieren einer Suspension der Benzhydryl-naphthoesäure in absol. Äther mittels Diazo-methans.

0.0982 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0491 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₂. Ber. C 85.2, H 5.7. Gef. C 85.1, H 5.6.

²⁾ Näheres s. Wittig, „Stereochemie“, S. 351 u. 356ff. [1930].

³⁾ Wittig u. Mitarb., B. **64**, 2408 [1931]; auf Grund dieser wiederholt festgestellten Überlegenheit der lithium-organischen Verbindung glauben wir zu der Aussage berechtigt zu sein, daß diese das empfindlichste Reagens auf Carbonylgruppen ist, das wir kennen.

⁴⁾ B. **64**, 917 [1931].

⁵⁾ Auch Phosphorpentachlorid läßt die Carbonylgruppe intakt.

⁶⁾ E. Besckke, A. **369**, 202 [1909].

1-Benzhydryl-8-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin.

Man trägt den obenstehenden (fein gepulverten) Ester (1 Mol) in eine ätherische Lösung von Phenyl-lithium (3—4 Mole) ein, wobei jener unter lebhafter Reaktion in Lösung geht. Allmählich färbt sich die Lösung intensiv rot, und das entstandene Carbinol krystallisiert als Lithiumalkoholat aus. Nach 2 Stdn. gießt man das Reaktionsgut in Wasser, hebt die ätherische Schicht ab und läßt das Solvens verdunsten. Es verbleibt ein zähes Öl, das beim Verreiben mit Benzol (Sdp. 30—50°) erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Benzol erhält man in 60-proz. Ausbeute das Carbinol vom Schmp. 200—201°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blaugrüner Farbe.

0.0613 g Sbst.: 0.2030 g CO₂, 0.0326 g H₂O.

C₃₆H₂₈O. Ber. C 90.75, H 5.9. Gef. C 90.3, H 6.0.

Methyläther

des 1-Benzhydryl-8-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalins.

Die Mutterlaugen des obenstehenden Carbinols läßt man zweckmäßig verdunsten, löst den öligen Rückstand in wenig warmem Benzol und fügt die 5-fache Menge absol. Methanols hinzu, das etwas HCl enthält. Nach einigem Stehen krystallisiert der Methyläther vom Schmp. 247—248° (unter Verfärbung) aus. Er ist identisch mit dem auf gleichem Wege aus reinem Carbinol gewonnenen Methyläther. Es konnte so die Ausbeute an dem voranstehend dargestellten Carbinol auf etwa 90% d. Th. gesteigert werden.

0.1001 g Sbst. (nach Zeisel, Pyridin-Methode): 1.97 ccm *n*₁₀-AgNO₃.

C₃₇H₃₀O. Ber. OCH₃ 6.3. Gef. OCH₃ 6.1.

1-Benzhydryl-8-[diphenyl-chlor-methyl]-naphthalin.

Eine Lösung von 1-Benzhydryl-8-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin in Chloroform sättigt man mit Salzsäure-Gas unter nachträglichem Zusatz von etwas Acetylchlorid. Nach dem Eindunsten im Vakuum über konz. Schwefelsäure verbleibt ein grüner Lack, der, aus Benzol + Petroläther (unter Zusatz von wenig Acetylchlorid) umgelöst, grünliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 140—142° liefert.

0.2480, 0.6286 g Sbst.: 0.0708, 0.1754 g AgCl.

C₃₈H₂₇Cl. Ber. Cl 7.1. Gef. Cl 7.1, 6.9.

Das Chlorid ist sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit; beim Kochen mit Natriumacetat in 80-proz. Essigsäure wird das Carbinol zurückgebildet.

1.8-Dibenzhydryl-naphthalin.

I) 1 g Methyläther des 1-Benzhydryl-8-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalins in 25 ccm absol. Äther und 0.5 g einer Kalium-Natrium-Legierung (3:1) werden im Schlenk-Rohr unter Stickstoff geschüttelt. Allmählich färbt sich die Lösung grün, und nach 48 Stdn. haben sich tiefgrüne, kantharidenglänzende Krystalle abgeschieden. Nach dem Zersetzen des Röhren-Inhaltes mit Methanol schüttelt man die ätherische Schicht mit Wasser durch und engt sie ein, wobei sich ein farbloses Krystallpulver abscheidet. Einmaliges Umlösen aus Benzol + Alkohol führt zu kleinen Blättchen vom Schmp. 243°.

II) 1 g 1-Benzhydryl-8-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin wird in 25 ccm heißem Eisessig gelöst und tropfenweise zu einer kalten Lösung von 2 g Zinnchlorür in 25 ccm mit HCl gesättigtem und eine Spur HJ enthaltendem Eisessig zugegeben. Die grüne Halochromie verschwindet augenblicklich. Nach dem Eingießen in 200 ccm verd. Salzsäure (4-n.) fällt ein gelbliches Pulver aus, das mehrmals aus Benzol + Alkohol umkrystallisiert wird und dann bei 243° schmilzt. Ausbeute 0.6 g. Konz. Schwefelsäure erteilt dem Kohlenwasserstoff keine Färbung.

0.0502 g Sbst.: 0.1720 g CO₂, 0.0272 g H₂O.

C₃₆H₂₈. Ber. 93.85, H 6.15. Gef. C 93.5, H 6.1.

9.9.10-Triphenyl-10-oxy-acenaphthen.

In eine ätherische Phenyl-lithium-Lösung (2 Mole) trägt man 4 g 9.9-Diphenyl-acenaphthenon-(10)⁷⁾ ein, wobei sich die Lösung unter lebhafter Reaktion blaugrün färbt. Nach 2 Stdn. gießt man das Reaktionsgut in Wasser und hebt die ätherische Schicht ab. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das beim Verreiben mit Benzin (Sdp. 30—50°) fest wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther schmilzt das Carbinol bei 169—170°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blaugrüner Farbe.

0.0910 g Sbst.: 0.3012 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₃₀H₂₂O. Ber. C 90.4, H 5.6. Gef. C 90.3, H 5.5.

Methyläther des 9.9.10-Triphenyl-10-oxy-acenaphthens: Man löst das Carbinol in wenig warmem Dioxan und fügt die 10-fache Menge schwach HCl-haltigen Methanols hinzu. Der sich abscheidende Methyläther bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Methanol derbe Blättchen vom Schmp. 174—175°.

0.4360 g Sbst. (nach Zeisel, Vieböck u. Schwappach): 12.7 ccm n₂₀-Na₂S₂O₃.

C₃₁H₂₄O. Ber. OCH₃ 7.5. Gef. OCH₃ 7.5.

9.9.10-Triphenyl-10-chlor-acenaphthen.

Das Chlorid aus dem obenstehenden Carbinol wird durch Sättigen der Lösung in Chloroform mit HCl-Gas unter nachträglichem Zusatz von etwas Acetylchlorid dargestellt. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum über konz. Schwefelsäure verbleibt eine grüne Masse, die beim Umlösen aus Benzol + Petroläther (unter Zusatz von wenig Acetylchlorid) ein farbloses Pulver vom Zers.-Pkt. 165° liefert.

0.3196 g Sbst.: 0.1092 g AgCl. — C₃₀H₂₁Cl. Ber. Cl 8.5. Gef. Cl 8.4.

⁷⁾ Beschke, l. c.