

### 316. Georg Wittig, Utta Pockels und Hermann Dröge: Über die Austauschbarkeit von aromatisch gebundenem Wasserstoff gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums.

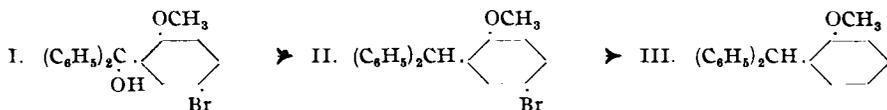
[Aus d. Chem. Instituten d. Techn. Hochschule Braunschweig u. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 26. Juli 1938.)

Für die Synthese gewisser Carbinole wurden einige Dicarbonsäureester mit *p*-Lithium-anisol umgesetzt, das nach Gilman und Mitarbeitern<sup>1)</sup> aus *p*-Brom-anisol und Lithium in absol. Äther bereitet wurde. Da die Reaktionen der lithium-organischen Verbindung im Gegensatz zu denen des Phenyl-lithiums<sup>2)</sup> einen unübersichtlichen Verlauf nahmen, und da Zweifel über die Zusammensetzung des Lithium-anisols auftauchten, wurde dieses mit Benzophenon entspr. dem einfachen Reaktionsgang:



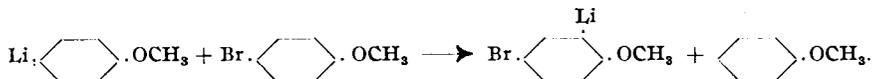
umgesetzt. Statt des zu erwartenden Diphenyl-anisyl-carbinols wurde ein bromhaltiges Carbinol gewonnen, dessen Konstitution I sich daraus ergab, daß es bei der Reaktion das Derivat II und dieses bei der nachfolgenden Zinkstaubdestillation das Diphenyl-*o*-anisyl-methan (III) lieferte:



Die Verbindung III war identisch mit dem auf bekanntem Wege<sup>3)</sup> erhaltenen Diphenyl-anisyl-methan, wie die Mischprobe der bei 114<sup>0</sup> schmelzenden Präparate bewies. Schließlich wurde aus *o*-Methoxy-benzoesäureester und Phenyl-magnesiumbromid das Diphenyl-*o*-anisyl-carbinol<sup>4)</sup> bereitet und dieses durch Bromieren in das Carbinol I verwandelt, womit dessen Struktur festgelegt ist<sup>5)</sup>.

Damit ist gleichzeitig bewiesen, daß sich bei der Einwirkung von Lithium auf *p*-Brom-anisol *o*-Lithium-*p*-brom-anisol bildet, das bei Zugabe von Benzophenon das Diphenyl-(2-methoxy-5-brom-phenyl)-carbinol (I) liefert.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Entstehung des Lithium-brom-anisols zu erklären ist. Wenn man von der unwahrscheinlichen unmittelbaren Substitution des zur Methoxylgruppe orthoständigen Wasserstoffs durch das Metall absieht<sup>6)</sup>, so ist die folgende Deutung naheliegend; das zunächst in normaler Reaktion entstehende *p*-Lithium-anisol setzt sich mit dem noch vorhandenen Bromanisol entspr. dem Vorgang um:



1) Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1957 [1932].

2) vergl. Wittig u. Leo, B. **64**, 2395 [1931].

3) Kauffmann u. Pannwitz, B. **45**, 770 [1912].

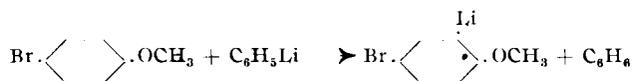
4) Baeyer, A. **354**, 168 [1907].

5) Die Methoxylgruppe des Carbinols I ließ sich nach der Methode von Zeisel — offenbar infolge sterischer Hinderung — nicht nachweisen!

6) Nach Schönberg u. Mitarb. (B. **66**, 233 [1933]) reagiert Thionaphthen unter milden Bedingungen mit metallischem Natrium.

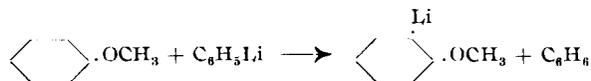
Eine Entscheidung zwischen beiden Reaktionsweisen konnte die Gehaltsbestimmung an *o*-Lithium-*p*-brom-anisol bei der Einwirkung von Lithium auf Bromanisol ergeben; bei der Einführung des Metalls auf dem Umwege über das Lithium-anisol würde die Maximalausbeute an *o*-Lithiumbrom-anisol nur 50% (des angewandten Bromanisols) betragen, da bei diesem Vorgang die restlichen 50% in Anisol verwandelt werden; bei unmittelbarer Einwirkung von Lithium auf Bromanisol war mit einer Ausbeute an Lithiumbrom-anisol zu rechnen, die über 50% liegt. Tatsächlich führte die Gehaltsbestimmung mittels Benzophenons zu einer Höchstaussbeute von 32.5% Diphenyl-[methoxy-brom-phenyl]-carbinol. Als Nebenprodukt wurde dabei das Diphenyl-*p*-anisyl-carbinol in Form seines Perchlorates isoliert, woraus folgt, daß auch *p*-Lithium-anisol bei der Einwirkung von Lithium auf Bromanisol entsteht.

Die naheliegende Annahme, daß auch andere lithium-organische Verbindungen das Brom-anisol in *o*-Lithium-*p*-brom-anisol verwandeln, konnte bestätigt werden. Fügt man zu einer Lösung von Phenyl-lithium in absol. Äther die äquivalente Menge *p*-Brom-anisol und läßt die Mischung 24 Stdn. stehen, dann ist die Umsetzung:

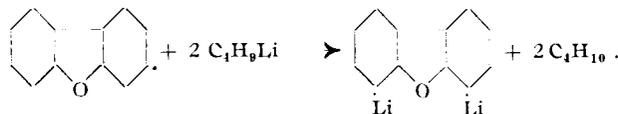


praktisch beendet; denn die nachfolgende Reaktion mit Benzophenon liefert neben 10% Triphenyl-carbinol 70% Diphenyl-[2-methoxy-5-brom-phenyl]-carbinol.

Eine Mischung äquivalenter Mengen an Phenyl-lithium und Anisol in Äther läßt nach 24-stdg. Stehenlassen keinerlei Anzeichen einer Umsetzung erkennen. Erst beim Erhitzen auf 100° beginnt eine merkliche Reaktion im Sinne des folgenden Schemas:



Nach 4-stdg. Erhitzen liefert das Reaktionsgemisch bei Zusatz von Benzophenon *o*-Methoxy-triphenyl-carbinol in einer Ausbeute von 68%. Bemerkenswert ist hierbei, daß das Lithium in das Anisol orthoständig zur Methoxyl-Gruppe eintritt. Dieser Befund entspricht ganz der Feststellung von Gilman und Young<sup>7)</sup>, wonach die Lithiumatome beim Erhitzen von Diphenylenoxyd mit Butyl-lithium in die 1.8-Stellung und nicht in die 3.6-Stellung eintreten:



Die Austauschbarkeit des aromatisch gebundenen Wasserstoffs gegen Lithium ist auf eine Polarisation der C—H-Bindungen durch Einführung

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1121 [1935].

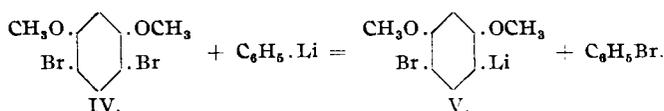
negativierender Substituenten wie  $\text{OCH}_3$  und Br zurückzuführen. Dieser „acidifizierende“ Effekt klingt mit zunehmender Entfernung vom Ort des Substituenten ab, so wie die Dissoziationskonstanten halogenierter Fettsäuren als zahlenmäßiger Ausdruck der Abspaltbarkeit der Wasserstoffionen mit zunehmendem Abstand des Halogens vom Carboxyl kleiner werden. Das Metallatom substituiert den orthoständigen Wasserstoff, da dieser „saurer“ als der paraständige ist. Es handelt sich hierbei um die Auswirkung des allgemeinen Effektes; denn auf Grund des alternierenden Effektes müßte die Austauschbarkeit des zur Methoxylgruppe orthoständigen Wasserstoffs gegen Lithium bei Einführung von paraständigem Brom erschwert und dürfte nicht — wie beobachtet — erheblich erleichtert werden.

Es ist daher zu erwarten, daß eine Häufung negativierender Substituenten im Benzolkern den Eintritt des elektropositiven Lithiums erleichtert, wobei sich die Stellung dieser Substituenten im Sinne des allgemeinen Effektes auswirkt. Während sich das Anisol in der Kälte mit Phenyl-lithium auch nach mehrtägigem Stehenlassen<sup>8)</sup> nicht umsetzt, ist der Austausch bei 60-stdg. Einwirkung von Phenyl-lithium auf Hydrochinon-dimethyläther in der Kälte nahezu beendet und beim Resorcin-dimethyläther praktisch vollständig erfolgt. Denn nach Zugabe von Benzophenon erhielt man im ersten Falle neben 12% Triphenyl-carbinol das Diphenyl-2,5-dimethoxy-phenyl-carbinol in einer Ausbeute von 65%, im zweiten Falle das zugehörige Diphenyl-2,4-dimethoxy-phenyl-carbinol in einer Ausbeute von 72%, ohne nebenher Triphenyl-carbinol nachweisen zu können. Es reagieren also die beiden Dimethoxybenzole sehr viel schneller als Anisol, ferner reagiert von den beiden Isomeren der Resorcin-dimethyläther rascher als der Hydrochinon-dimethyläther. Bemerkenswert ist, daß sich *p*-Brom-anisol erheblich schneller als der Hydrochinon-dimethyläther umsetzt, daß also dem Brom-Substituenten eine stärkere „acidifizierende“ Wirkung zuzuschreiben ist als dem Methoxyl, obwohl das Lithium die Orthostellung zum Methoxyl und nicht zum Brom aufsucht; offenbar wirkt hier die sterische Hinderung des voluminösen Bromliganden mit.

Schließlich wurde das Verhalten des Dibrom-resorcin-dimethyläthers (IV) gegen Phenyl-lithium untersucht, da in dieser Verbindung die Konstellation der negativierenden Gruppen des *p*-Brom-anisols gewissermaßen zweimal enthalten ist, und daher eine besonders große Reaktionsfreudigkeit erwartet wurde. Tatsächlich ist die Umsetzung dieses Äthers in wenigen Minuten beendet; aber sie hat hier einen anderen Verlauf genommen. Bei der Hydrolyse erhält man nicht den Dibrom-resorcin-dimethyläther zurück und die äquivalente Menge Benzol, sondern man gewinnt Monobrom-resorcin-dimethyläther (zu 97% Ausbeute) und angenähert äquivalent damit Brombenzol (zu 73% Ausbeute)<sup>9)</sup>. Es hat sich also die folgende jedem chemischen Gefühl widerstrebende Reaktion abgespielt:

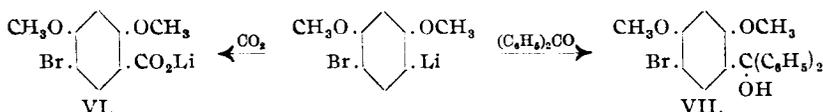
<sup>8)</sup> Nachweis in Spuren läßt sich nach Umsetzung mit Benzophenon auf Grund der unterschiedlichen Halochromien der entstandenen Carbinole führen.

<sup>9)</sup> Die Zusammensetzung des bereits bekannten Resorcin-Derivates (Rice, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 3128 [1926]) wurde damit sichergestellt, daß die nachfolgende Bromierung den Dibrom-resorcin-dimethyläther zurücklieferte. Das Brombenzol wurde durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit käuflichem Brombenzol identifiziert.



Daß Brom und das Alkalimetallatom statt der Vereinigung einen Austausch von Molekül zu Molekül vorziehen, ist u. W. bisher noch nicht beobachtet worden; aber das Ergebnis ist gesichert, da die Reaktion, die wiederholt angesetzt wurde, rasch und ohne nennenswerte Nebenproduktbildung erfolgt.

Den Ort des eintretenden Lithiumatoms bestimmte man durch Umsetzung der metallorganischen Verbindung V mit Kohlendioxyd. Hierbei isolierte man die 5-Brom-resorcyssäure (VI) vom Schmp. 194.5—195.5<sup>10)</sup> neben den Umsetzungsprodukten, die nachträglich aus dem Lithiumsalz der Brom-resorcyssäure durch Einwirkung des noch vorhandenen Lithium-brom-resorcin-dimethyläthers in bekannter Weise entstehen und noch nicht untersucht wurden. Ferner wurde das aus Dibrom-resorcin-dimethyläther und Phenyl-lithium gebildete Lithiumprodukt mit Benzophenon umgesetzt, wobei in einer Ausbeute von 96% Reinprodukt das Carbinol VII gewonnen wurde, dessen Schmelzpunkt 192.8—193.8<sup>0</sup> höher als der



in der Literatur angegebene mit 186<sup>0</sup> <sup>11)</sup> liegt. Die Untersuchung über diesen Austausch von Brom gegen Lithium wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Es interessierte weiterhin das Verhalten von Phenyl-magnesiumbromid gegen *p*-Brom-anisol und den genannten Dibrom-resorcin-dimethyläther. Im Gegensatz zum Phenyl-lithium bleibt die magnesiumorganische Verbindung auch nach 16-stdg. Erhitzen auf 100<sup>0</sup> ohne Einwirkung auf Bromanisol, wie die nachfolgende Umsetzung mit Benzophenon ergab, die in einer Ausbeute von 70% zum Triphenyl-carbinol führte; im verbleibenden Rückstand ließ sich das zu erwartende Diphenyl-[2-methoxy-5-brom-phenyl]-carbinol (I) nicht nachweisen, obwohl die intensiv grüne Halochromie des Carbinols sehr empfindlich ist. Ebenfalls negativ verlief das mehrstündige Erhitzen von Phenyl-magnesiumbromid mit Dibrom-resorcinäther; auch hier wurde nur das Triphenyl-carbinol (zu 75% Ausbeute) isoliert, ohne daß es gelang, das zu erwartende Carbinol VII mittels seiner kirschröten Färbung in konz. Schwefelsäure nachzuweisen. Die lithiumorganische und magnesiumorganische Verbindung zeigen also ein stark unterschiedliches Verhalten, das von dem einen von uns <sup>12)</sup> wiederholt beobachtet worden ist und damit erklärt wurde, daß die C—Li-Bindung polarer als die C—Mg-Bindung ist <sup>13)</sup>.

<sup>10)</sup> Rice, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 3126 [1926].

<sup>11)</sup> Kauffmann u. Pannwitz, B. 45, 775 [1912].

<sup>12)</sup> Wittig u. Mitarbb., B. 64, 2408 [1931]; 68, 925 [1935].

<sup>13)</sup> In einer bei der Niederschrift erschienenen Arbeit von Challenger u. Miller (Journ. chem. Soc. London 1938, 894) wurde festgestellt, daß erst bei mehrstündigem Erhitzen auf hohe Temperaturen (200<sup>0</sup>) aus Anisol und Äthyl-magnesiumbromid das *o*-Anisyl-magnesiumbromid entsteht.

Die Substituierbarkeit von aromatisch gebundenem Wasserstoff durch Lithium und zweifellos entsprechend durch Natrium oder Kalium<sup>7)</sup> stützt die sich durchsetzende Anschauung, wonach metallorganische Verbindungen<sup>14)</sup> bzw. deren Ionen<sup>15)</sup> als Zwischenprodukte bei alkalischen Kondensationen eine Rolle spielen. Zwischen der von uns beobachteten Bildung von *ortho*-Lithium-anisol und der bevorzugten Bildung von Orthoderivaten bei der Kolbeschen Salicylsäuresynthese und der Reimer-Tiemannschen Synthese besteht ein Zusammenhang. Ob die erste Stufe der Aldehydsynthese hiernach dem folgenden Vorgang entspricht:<sup>16)</sup>



oder ob eine andere reaktive Form des Natriumphenolates im Spiele ist, bleibe unerörtert.

In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß die bekannte Bildung von Äthylen aus Äthylbromid gerade mit alkoholischem Kali nach unseren Befunden zwanglos mit der intermediären Entstehung der kalium-organischen Verbindung entsprechend dem Schema:



zu deuten ist.

Für die freundliche Bewilligung eines Stipendiums spricht Fr. Dr. Pockels der Justus-Liebig-Gesellschaft ihren Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Zur Einwirkung von Lithium auf *p*-Brom-anisol. *o*-Lithium-*p*-brom-anisol.

In einem Kjeldahl-Kolben mit seitlichem Ansatzrohr und aufgesetztem Kühler löst man 37.5 g reines *p*-Brom-anisol (0.2 Mol) in 50 ccm absol. Äther und fügt 3 g frisch gepreßtes und in kleine Stücke zerschnittenes Lithium-Band hinzu (alle Operationen unter Stickstoff!). Nach wenigen Minuten setzt eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich das ursprünglich blanke Metall mit einer dunklen Kruste überzieht. Läßt die Reaktion nach, gibt man nochmals 3 g Lithium hinzu, wobei die Reaktion wieder lebhafter wird. Häufiges Schütteln ist günstig. Schließlich hält man das Reaktionsgut nach Zugabe von 50 ccm absol. Äther noch 40 Min. im Sieden und läßt erkalten.

Hierauf dekantiert man es im Stickstoffstrom in eine Vorratsbürette, aus der man eine abgemessene Probe zur Bestimmung des Gehaltes an lithium-organischer Substanz entnimmt. Die Titration der in Wasser gegossenen Probe

<sup>14)</sup> W. Hüchel, „Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie“, I. Bd., S. 210ff. [1934].

<sup>15)</sup> Arndt u. Eistert, B. **69**, 2381 [1936].

<sup>16)</sup> vergl. hierzu W. Dilthey, B. **71**, 1350 [1938].

mit 0.1-n. Salzsäure führt zu dem Ergebnis, daß in der Vorratsbürette 0.09 Mol lithium-organische Verbindung enthalten sind.

Dementsprechend löst man 16 g Benzophenon (0.09 Mol) in 50 ccm absol. Äther, läßt diese Lösung unter Stickstoff zu dem Büetteninhalt zufließen und läßt nach beendeter heftiger Reaktion noch 15 Min. stehen. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgehoben und das Lösungsmittel verjagt.

Den Rückstand verreibt man mit Petroläther und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Farblose Krystalle vom Schmp. 127—128°. Ausbeute an 2-Methoxy-5-brom-tritanol (I) 32.5%, bezogen auf die angewandte Menge *p*-Brom-anisol.

5.014 mg Sbst.: 11.980 mg CO<sub>2</sub>, 2.000 mg H<sub>2</sub>O. — 5.030 mg Sbst.: 2.610 mg AgBr.  
C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 65.0, H 4.6, Br 21.8. Gef. C 65.2, H 4.5, Br 22.1.

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe.

Die vereinigten Mutterlaugen von dem genannten Krystalliat wurden bei 13 mm destilliert. Hierbei gingen bei 43—45° 1.2 g Anisol, bei 93—98° 2.1 g *p*-Brom-anisol und bei 150—160° 0.3 g Benzophenon über. Anschließend destillierte man bei 0.7 mm weiter, wobei von 157—177° ein erstarrendes Öl überging, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol etwa 1 g Dianisyl vom Schmp. 174—176° lieferte; um 180° schließlich destillierte eine zähflüssige, gelbliche Masse, die in Eisessig aufgenommen und mit Überchlorsäure in Eisessig versetzt wurde. Nach 2-tägigem Stehenlassen hatten sich grünschillernde Nadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig + Essigsäureanhydrid rote Krystalle vom Schmp. 191—192.5° bildeten und als das Perchlorat des Diphenyl-*p*-anisyl-carbinols<sup>17)</sup> identifiziert wurden.

#### *o*-Benzhydryl-*p*-brom-anisol.

I) 1 g 2-Methoxy-5-brom-tritanol wird in 10 ccm HCl-haltigem Äthanol gelöst und gekocht, bis die anfänglich grüne Farbe der Lösung verschwunden ist (nach etwa 3 Min.). Das auskrystallisierende Reduktionsprodukt schmilzt nach dem Umlösen aus Äthanol bei 133°.

II) Eine Lösung von 1 g 2-Methoxy-5-brom-tritanol kocht man in HJ-haltigem Eisessig einige Minuten, reduziert das ausgeschiedene Jod mit einigen Tropfen schwefliger Säure und saugt das entstandene 2-Methoxy-5-brom-tritan ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol ebenfalls bei 133° schmilzt und mit der oben erhaltenen Verbindung identisch ist.

5.303 mg Sbst.: 13.220 mg CO<sub>2</sub>, 2.435 mg H<sub>2</sub>O. — 14.442 mg Sbst.: 7.760 mg AgBr.  
C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>OBr. Ber. C 68.0, H 4.9, Br 22.6. Gef. C 68.0, H 5.1, Br 22.9.

Diese Verbindung erteilt konz. Schwefelsäure keine Farbe.

#### *o*-Benzhydryl-anisol.

0.3 g *o*-Benzhydryl-*p*-brom-anisol werden mit 5 g Zinkstaub gut vermischt und im Säbelkolben im Vak. erhitzt, wobei sich in der Vorlage ein z. Tl. erstarrendes Öl ansammelt. Da dieses noch halogenhaltig ist, wird

<sup>17)</sup> Gomberg u. Cone, A. 370, 195 [1909].

es nochmals mit Zinkstaub destilliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 114°.

2.543 mg Sbst.: 8.170 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.6, H 6.6. Gef. C 87.6, H 6.8.

Das nach Kauffmann und Pannwitz<sup>3)</sup> dargestellte *o*-Benzhydril-anisol vom Schmp. 114° gibt mit dem oben dargestellten keine Schmelzpunktsdepression.

### Synthese des 2-Methoxy-5-brom-tritanols.

1.5 g 2-Methoxy-tritanol<sup>4)</sup> werden in Eisessig gelöst und 1 g Brom in Eisessig hinzugefügt. Nach kurzem Kochen scheidet sich das 2-Methoxy-5-brom-tritanol ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 127—128° schmilzt und mit dem oben (S. 1908) gewonnenen Carbinol keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

### B) Umsetzung von Phenyl-lithium mit Anisol und Derivaten.

#### 1) Umsetzung mit *p*-Brom-anisol.

Zu einer Lösung von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm absol. Äther gibt man 9.4 g *p*-Brom-anisol (0.05 Mol) unter Stickstoff, wobei sich das Reaktionsgemisch schwach erwärmt. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei 15—20° läßt man 9.1 g Benzophenon (0.05 Mol) in 25 ccm absol. Äther zutropfen, wobei bis zuletzt ein lebhaftes Reagieren beobachtet wird. Anschließend gießt man das Gemisch in Wasser, hebt die ätherische Schicht ab und läßt den Äther verdunsten. Man destilliert im Vak. das beigemengte Bromanisol und Benzophenon ab und krystallisiert den Rückstand aus Methanol um, wobei neben 1.3 g Tritanol rund 13 g 2-Methoxy-5-brom-tritanol vom Schmp. 127—128° erhalten werden.

Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen des äquimolekularen Gemisches von Phenyl-lithium und Bromanisol bei 15—20° und nach der gleichen Aufbereitung erhielt man 40% Tritanol und 35% 2-Methoxy-5-brom-tritanol.

#### 2) Umsetzung mit Anisol.

Zu einer Lösung von 0.075 Mol Phenyl-lithium in 75 ccm absol. Äther gibt man unter Stickstoff 0.075 Mol Anisol (8.1 g) und erhitzt das verschlossene Rohr 4 Stdn. auf 100°. Anschließend läßt man eine Lösung von 0.075 Mol Benzophenon (13.5 g) in 25 ccm absol. Äther zu der Reaktionsmischung tropfen; nach Zugabe von etwa  $\frac{5}{6}$  des Ketons kommt die lebhafteste Reaktion zum Stillstand, ein Zeichen dafür, daß die lithiumorganische Verbindung verbraucht ist. Der entstandene dicke Brei wird hydrolysiert, wobei aus der ätherischen Schicht das *o*-Methoxy-tritanol teilweise auskrystallisiert. Man saugt ab, trennt die ätherische Schicht vom Wasser und verjagt das Lösungsmittel. Bei 12 mm befreit man den Rückstand vom restlichen Anisol und Benzophenon und krystallisiert ihn dann aus Methanol um. Das gereinigte Methoxy-tritanol schmilzt bei 129° bis 129.8° und gibt mit dem nach Baeyer<sup>4)</sup> hergestellten keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 14.8 g.

*p*-Methoxy-tritanol wurde nicht gefunden.

Der gleiche Ansatz mit Phenyl-lithium und Anisol lieferte nach mehrstündigem Stehenlassen bei 15—20° und nach Zusatz der äquivalenten Menge Benzophenon bei entsprechender Aufarbeitung kein Methoxy-tritanol, sondern Tritanol vom Schmp. 161—162° in einer Ausbeute von 77%. Die vereinigten Mutterlaugen wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 12 mm vom Benzophenon (bei 150—160°). Bei der anschließenden Destillation bei 5 mm ging zwischen 100 und 160° ein erstarrendes Öl über, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 0.19 g eines farblosen Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 220—221° lieferte.

2.740 mg Sbst.: 9.48 mg CO<sub>2</sub>, 1.43 mg H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 94.36, H 5.83.

Die Konstitution der Verbindung wurde nicht ermittelt.

### 3) Umsetzung mit Hydrochinon-dimethyläther.

Ein Gemisch von 0.08 Mol Phenyl-lithium und 0.08 Mol Hydrochinon-dimethyläther in 90 ccm absol. Äther läßt man 60 Stdn. bei 15—20° (wie immer unter Stickstoff) stehen. Hierauf läßt man eine Lösung von 0.08 Mol Benzophenon in 25 ccm absol. Äther zutropfen, wobei unter lebhafter Reaktion das Lithium-carbinolat ausfällt. Beim Durchschütteln des Reaktionsgutes mit Wasser scheidet sich der größte Teil des 2.5-Dimethoxy-tritanols ab, das abgesaugt und mit dem Rückstand vereinigt wird, der beim Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibt. Nach dem Verreiben mit Petroläther und dann mit Methanol krystallisiert man ihn aus Äthanol um und gewinnt die reine Verbindung<sup>18)</sup> vom Schmp. 142—143.2° in einer Ausbeute von 65%. Aus den Mutterlaugen läßt sich das Tritanol in einer Ausbeute von 12% herausfraktionieren.

Ein gleicher Ansatz von Phenyl-lithium und Hydrochinon-dimethyläther, den man 5 Stdn. bei 15—20° stehen ließ, lieferte nach Zusatz der äquivalenten Menge Benzophenon und nach dem Aufarbeiten in der beschriebenen Weise ein Gemisch von Tritanol und 2.5-Dimethoxy-tritanol, das zum größten Teil (etwa 70%) aus Tritanol bestand.

### 4) Umsetzung mit Resorcin-dimethyläther.

Eine Mischung von 0.08 Mol Phenyl-lithium und 0.08 Mol Resorcin-dimethyläther in 90 ccm absol. Äther läßt man 60 Stdn. bei 15—20° stehen. Es scheiden sich wasserklare, glänzende Krystalle des Lithium-resorcin-dimethyläthers ab, die bei der nachfolgenden Umsetzung mit 0.08 Mol Benzophenon in 25 ccm absol. Äther aufgezehrt werden. Nach einigem Stehenlassen wird das mit einem farblosen Niederschlag durchsetzte Reaktionsgut mit Wasser durchgeschüttelt, das abgeschiedene 2.4-Dimethoxy-tritanol abgesaugt und mit dem Rückstand vereinigt, der nach dem Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibt. Nach dem Verreiben mit Petroläther und dann mit Methanol krystallisiert man das Carbinol aus Äthanol um. Schmp. 134.5—136°<sup>19)</sup>. Ausb. 18.5 g (72% d. Th.).

<sup>18)</sup> Kauffmann u. Grombach, B. **38**, 800 [1905].

<sup>19)</sup> Kauffmann u. Pannwitz, B. **43**, 1211 [1910].

Der gleiche Ansatz lieferte nach 5-stdg. Stehenlassen bei 15—20<sup>0</sup> und nach der oben beschriebenen Behandlung 9.5 g 2.4-Dimethoxy-tritanol (=37%) vom Schmp. 134.5—136<sup>0</sup>. Bei diesem Ansatz konnte im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Tritanol isoliert werden.

C) Umsetzung von Phenyl-lithium mit 4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther.

4-Brom-resorcin-dimethyläther.

Zu einer Lösung von 0.08 Mol Phenyl-lithium (= 6.7 g) in 88 ccu absol. Äther (diese Lösung wurde in der üblichen Weise durch Umsetzung von Brombenzol mit Lithiumschnitzeln unter Stickstoff bereitet, wobei laut Titration einer Probe Phenyl-lithium in einer Ausbeute von 91.5%, bezogen auf die angewandte Menge Brombenzol, entstanden war) gibt man unter Stickstoff 0.08 Mol 4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther<sup>20</sup>) (= 23.7 g). Nach einigen Minuten ist die Substanz unter schwacher Erwärmung gelöst. Nach 10 Min. Reaktionsdauer gießt man den Röhreninhalt in Wasser, äthert aus und schüttelt die vereinigten Ätherauszüge mit Essigsäure, dann mit Wasser durch. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Äther verjagt und der Rückstand bei 12 mm destilliert. Es gingen über: bei 41—45<sup>0</sup> 10.3 g Brombenzol, bei 138—141<sup>0</sup> 16.9 g Monobrom-resorcin-dimethyläther, Rückstand 0.9 g.

Das Brombenzol, das nicht weiter fraktioniert wurde, schmolz wie das zur Darstellung von Phenyl-lithium verwendete unscharf um —30<sup>0</sup> und zeigte in äquimolekularer Mischung mit diesem keine Schmelzpunktsdepression. Brombestimmung dieser Fraktion:

18.479 mg Sbst.: 21.685 mg AgBr.  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br. Ber. Br 50.9. Gef. Br 50.0.

Zieht man von der gefundenen Menge Brombenzol (10.3 g) die von der Phenyl-lithium-Lösung mitgeführte Menge Brombenzol (zu 1.16 g errechnet) ab, so erhält man die aus der Umsetzung von Phenyl-lithium mit Dibrom-resorcin-dimethyläther gewonnene Menge Brombenzol mit 9.14 g entsprechend einer Ausbeute von 73% d. Th.

Der 4-Brom-resorcin-dimethyläther<sup>21</sup>) erstarrt in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung und schmilzt ohne weitere Reinigung bei 24—26<sup>0</sup> <sup>21</sup>).

11.197 mg Sbst.: 9.550 mg AgBr.  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 36.8. Gef. Br 36.3.

Zum Konstitutionsbeweis wurde er bromiert. Zu einer Lösung von 2.16 g des gewonnenen Brom-resorcin-dimethyläthers in Eisessig läßt man bei Zimmertemperatur 1.6 g Brom in Eisessig tropfen. Die abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 138—140<sup>0</sup> und ergeben im Mischschmelzpunkt mit 4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther keine Depression. Ausb. 2.8 g (95% d. Th.).

Der bei der oben beschriebenen Vakuumdestillation erhaltene Rückstand erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 169.5<sup>0</sup> bis

<sup>20</sup>) Hönig, B. 11, 1041 [1878].

<sup>21</sup>) Rice (Journ. Amer. chem. Soc. 48, 3128 [1926]) beschreibt ihn als ein Öl.

170.5°. Wegen Substanzmangels wurde die Verbindung nicht weiter untersucht; der tiefvioletten Halochromie mit konz. Schwefelsäure nach zu urteilen, handelt es sich anscheinend um ein Tritanolderivat.

#### 5-Brom-resorcylsäure.

Zu einer Lösung von 0.04 Mol Phenyl-lithium in 100 ccm absol. Äther fügt man 0.04 Mol 4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther und läßt die Mischung bei 15—20° 15 Min. stehen. In diese Lösung leitet man trocknes, sauerstoff-freies Kohlendioxyd ein. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag, der anfänglich beim Umschütteln wieder verschwindet. (Das Lithiumsalz der Carbonsäure reagiert mit der überschüssigen metallorganischen Verbindung.) Sobald nichts mehr ausfällt, wird die breiige Masse in Wasser gegossen, der sich abscheidende Niederschlag abgesaugt und die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt. Es wird nochmals ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 1.2 g einer öligen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Der Niederschlag (5.8 g) läßt sich durch Krystallisation in zwei Verbindungen zerlegen, von denen die leichter lösliche vom Schmp. um 240° schon in Eisessig eine tiefblaue Halochromie liefert, während die schwerer lösliche vom Schmp. 225—227° konz. Schwefelsäure gelb färbt. Offenbar ist die erstere Verbindung das Tris-[2.4-dimethoxy-5-brom-phenyl]-carbinol und die zweite Verbindung das Bis-[2.4-dimethoxy-5-brom-phenyl]-keton. Die Untersuchung dieser beiden Substanzen ist noch nicht abgeschlossen.

Die beim Ausäthern erhaltene wäßrige Schicht wird angesäuert, wobei sich ein erstarrendes Öl abscheidet, das auf Ton getrocknet wird. Nach dem Digerieren mit wenig warmem Aceton und nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol schmilzt die reine 5-Brom-resorcylsäure bei 194.5—195.5°. Nach Literaturangabe<sup>10)</sup> Schmp. 193°.

#### 2.4-Dimethoxy-5-brom-tritanol.

Eine Mischung von 0.06 Mol Phenyl-lithium und 0.06 Mol 4.6-Dibrom-resorcin-dimethyläther (= 17.8 g) in 60 ccm absol. Äther läßt man unter Stickstoff 10 Min. stehen. Hierzu läßt man eine Lösung von 0.06 Mol Benzophenon (= 10.9 g) in 20 ccm absol. Äther tropfen. Der entstehende dicke Brei wird gut durchgeschüttelt und dann in Wasser gegossen. Nach längerem Umschütteln saugt man das hydrolysierte Carbinol ab; die ätherisch-wäßrige Mutterlauge kann man verwerfen, da sie zur Hauptmenge Brombenzol enthält. Einmaliges Umkrystallisieren des fast reinen 2.4-Dimethoxy-5-brom-tritanols aus Eisessig liefert farblose Krystalle vom Schmp. 192.8—193.8°. Ausb. 96%<sup>11)</sup>.

3.631 mg Sbst.: 1.690 mg AgBr.

$C_{21}H_{19}O_3Br$ . Ber. Br 20.0. Gef. Br 19.8.

Das Carbinol erteilt konz. Schwefelsäure eine kirschrote Farbe.