

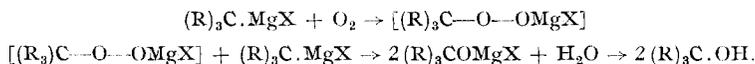
48. Eugen Müller und Tim Töpel: Zur Kenntnis des reaktiven Verhaltens der Organolithiumverbindungen.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Jena.]
(Eingegangen am 9. Januar 1939.)

Infolge der steigenden Bedeutung der Organolithiumverbindungen für synthetisch präparative Zwecke sind in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen dieser Metallverbindungen von verschiedenen Arbeitskreisen¹⁾ durchgeführt worden. Für die Darstellung der Lithiumverbindungen ist das Arbeiten unter reinem Stickstoff erforderlich, da Kohlensäure, Wasser und Sauerstoff mit diesen Stoffen leicht in Reaktion treten. Während die Einwirkung von Kohlendioxyd und Wasser auf diese Metallverbindungen schon lange gut untersucht worden ist²⁾, fehlen dagegen nähere Angaben über die Reaktion des Sauerstoffs mit Organolithiumverbindungen. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur fanden wir nur eine kurze Angabe von H. Gilman³⁾, der über das Auftreten von Chemiluminescenz bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Phenyl-lithium berichtet. Die gleiche Erscheinung ist auch bei den entsprechenden Grignard-Verbindungen beobachtet worden. Wir wandten uns daher zunächst einer genauen Untersuchung der Reaktion des Sauerstoffs mit Organolithiumverbindungen zu und berichten im folgenden über unsere Ergebnisse.

Die Einwirkung von Sauerstoff auf Organolithiumverbindungen.

Wegen der in mancher Hinsicht hervortretenden Analogie im reaktiven Verhalten von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen sollte man auch ein ähnliches Verhalten dieser beiden Klassen von Metallverbindungen hinsichtlich ihrer Reaktion mit Sauerstoff erwarten. Alkylmagnesiumverbindungen geben mit Sauerstoff vielfach in guten Ausbeuten die entsprechenden Alkohole⁴⁾, z. B.:



Die Einwirkung des Luftsauerstoffs soll dabei nach H. Wuyts⁵⁾ über ein hypothetisches Peroxyd zum Carbinol führen.

Man wird daher bei der Sauerstoffreaktion mit einer Alkyl-lithiumverbindung ebenfalls das Auftreten eines Alkohols erwarten können. In der Tat erhält man aus der im Versuchsteil näher beschriebenen, heftigen Reaktion von Sauerstoff mit Butyl-lithium in sehr guten Ausbeuten Butylalkohol. Um den Reaktionsweg näher kennenzulernen, setzten wir ein aliphatisches Peroxyd mit einer lithiumorganischen Verbindung um. Als Reaktionspartner

¹⁾ K. Ziegler, A. **479**, 145 [1932] und H. Gilman, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1265 [1933].

²⁾ vgl. z. B. W. Schlenk, A. **463**, 134 [1928] und W. E. Bachmann u. L. H. Pence, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2339 [1937], und I. F. Walker u. N. D. Scott, ebenda **60**, 951 [1938].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1957 [1932].

⁴⁾ D. Iwanow, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 47 [1926] (C. **1926**, I, 2679); Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 1051 [1903] (C. **1903**, II, 1437).

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 930 [1909] (C. **1909**, I, 1855).

mit den entsprechenden Alkylverbindungen sich in gleicher Weise abspielt. Beide Male entstehen die OH-Verbindungen, im einen Fall die Carbinole, bei den Arylverbindungen die Phenole.

Unter Berücksichtigung des gleichen Verhaltens von Alkylmagnesium- und -lithiumverbindungen gegen Sauerstoff sollte man daher auch bei den aromatischen Lithiumverbindungen einen ähnlichen Reaktionsablauf wie bei den aromatischen Magnesiumverbindungen erwarten.

Überraschenderweise ist dies aber keineswegs der Fall. Bei der Umsetzung von Phenyl-lithium mit Sauerstoff entsteht vielmehr in etwa 65-proz. Ausbeute Diphenyl — bezogen auf das Ausgangsmaterial Brombenzol — neben nur 18% Phenol. Weiterhin entstehen durch die Teilnahme des Lösungsmittels noch etwa 6% Phenylmethylcarbinol ganz entsprechend den Befunden bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid und Sauerstoff in ätherischer Lösung¹⁰). Da die Ansätze nicht quantitativ durchgeführt wurden, ist der Verlust von rd. 10% des angesetzten Materials verständlich, zumal sich nebenher auch etwas Benzol durch Ätherzersetzung gebildet haben kann. Andere Produkte als die genannten haben wir nicht gefunden. Man könnte nun einwenden, daß das Diphenyl nicht erst durch die Sauerstoffreaktion entstanden ist, sondern schon bei der Darstellung des Lithiumphenyls zum mindestens in erheblichem Anteil bereits vorhanden war. Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter Ansatz zur Darstellung von Lithiumphenyl lieferte nach dem Zersetzen mit Wasser aber nur 4% Diphenyl. Demnach ist an der Richtigkeit unserer Ergebnisse nicht zu zweifeln. Lithiumphenyl liefert mit Sauerstoff ganz überwiegend Diphenyl.

Es lag nahe, diesen Sauerstoffversuch auch mit Lithiumdiphenyl auszuführen, wobei in glatter Reaktion Quaterphenyl entstehen mußte. Zur Darstellung der Lithiumverbindung ging man bisher von dem schwer zugänglichen *p*-Bromdiphenyl aus. Wir zeigen im Versuchsteil, daß man diese Lithiumverbindung leicht und in guten Ausbeuten aus dem heute technisch hergestellten *p*-Chlor-diphenyl erhalten kann. Die Umsetzung einer ätherischen Lithiumdiphenyl-Lösung mit Sauerstoff führt nun in über 85-proz. Ausbeute zum Quaterphenyl, das sich während des Einleitens von Sauerstoff als pulveriger Niederschlag abscheidet. Daneben entstehen etwa 3% *p*-Oxy-diphenyl, und aus der Ätherzersetzung gehen noch etwa 7% Diphenyl hervor¹¹). Selbstverständlich haben wir uns auch hier davon überzeugt, daß bei der Herstellung der Lithiumverbindung nur untergeordnete Mengen Quaterphenyl (1%) entstehen. Die Angabe von Wittig¹²), daß bei der Darstellung von Lithiumdiphenyl aus unreinem 4-Brom-diphenyl erhebliche Mengen von Quaterphenyl entstehen, muß offenbar in der hier gezeigten Weise gedeutet werden. Es besteht die Möglichkeit, daß z. B. eine wie Sauerstoff reagierende Verunreinigung des *p*-Brom-diphenyls die Quaterphenylbildung hervorgerufen hat.

Diese neue Methode zur Darstellung des Quaterphenyls übertrifft wegen der leichten Beschaffung des Ausgangsstoffes und der kurzen Arbeitszeit auch die mit sehr guten Ausbeuten verlaufende Ullmann-Reaktion mit *p*-Jod-diphenyl und Kupferpulver bei weitem.

¹⁰) a. a. O.

¹¹) Versuche zum Nachweis des unter Beteiligung von Äther entstehenden Xcnylmethylcarbinols wurden in Anbetracht der zu erwartenden sehr geringen Mengen nicht durchgeführt.

¹²) G. Wittig u. H. Kröhne, A. 529, 156 [1937].

Da diese Sauerstoffreaktion am Lithiumphenyl und -diphenyl in so guten Ausbeuten die dimeren Verbindungen liefert, versuchten wir auch eine Übertragung der Reaktion auf andere Aryllithiumverbindungen. Dabei zeigte es sich, daß die Ausbeute an den dimeren Stoffen sinken. Andererseits lassen diese Versuche eine Deutung des Reaktionsweges zu, so daß ihre Besprechung wesentlich ist.

Zunächst untersuchten wir die stellungsisomeren Lithiumtolyl-Verbindungen. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

	Dimeres	Kresol	(<i>p</i>)(<i>m</i>)(<i>o</i>)-Tolyl- methylcarbinol	Toluol
<i>p</i> -Li-tolyl	35 %	37 %	11 %	8 %
<i>m</i> -Li-tolyl	17 %	31 %	22 %	12 %
<i>o</i> -Li-tolyl	5 %	54 %	28 %	10 %

Die Ausbeuten an der dimeren Verbindung sind hier in allen Fällen beträchtlich geringer als beim Lithiumphenyl oder -diphenyl. Insbesondere sinkt die Ausbeute an Ditolyl beim *o*-Tolyl-lithium sehr stark ab, vermutlich infolge einer sterischen Behinderung durch die orthoständige Methylgruppe. Im umgekehrten Verhältnis zu diesem Absinken der Dimeren steht die steigende Ausbeute an den entsprechenden Kresolen. Daneben findet infolge Beteiligung des Lösungsmittels auch die Bildung von Tolylmethylcarbinolen statt, die ebenfalls mit sinkender Ausbeute an Dimeren ansteigt. Der durch Ätherzersetzung verlorengegangene Anteil der Lithiumverbindung ist dagegen in allen drei Fällen ziemlich gleichbleibend klein.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß durch den Ersatz eines Benzolwasserstoffatoms durch eine Methylgruppe die Dimerisation bei der Reaktion der Lithiumverbindung erheblich zurückgedrängt wird. Daneben spielen offenbar sterische Verhältnisse für die Ausbeute bei dieser Reaktion eine beträchtliche Rolle. An Stelle der Dimerisation tritt nun die bei Aryl-magnesiumverbindungen bekannte Phenolbildung in steigendem Maße ein. In gleichem Umfang tritt auch die durch Beteiligung des Äthers (Oxydation der Lösungsmittels) hervorgerufene Tolyl-methyl-carbinol-Bildung in den Vordergrund.

Weiterhin untersuchten wir die Einwirkung von Sauerstoff auf das *p*-Anisyl-lithium. Hierbei entstehen etwa 26 % *p,p'*-Dianisyl, etwa 35 % Hydrochinon-monomethyläther und etwa 36 % Anisol. Auch hier gehen die Ausbeuten an dem dimeren Stoff im Verhältnis zum Lithiumdiphenyl sehr stark zurück. Dafür tritt wieder die Phenolbildung in den Vordergrund¹³⁾. Das Anisyl-lithium ist hiernach in bekannter Weise gebildet worden und hat mit dem Sauerstoff ebenso wie die Tolyl-lithium-Verbindungen reagiert.

Wir waren daher sehr überrascht, daß nach neueren Angaben von Wittig¹⁴⁾ bei der Einwirkung von Lithium auf *p*-Brom-anisol nicht *p*-Anisyl-lithium, sondern *p*-Brom-*o*-lithium-anisol entstehen soll. Diese Beobachtungen von Wittig, die übrigens mit magnesiumorganischen Verbindungen schon vorher durch Challenger und Miller¹⁵⁾ gemacht worden sind, konnten wir in darauf angesetzten Versuchen bestätigen. Führt man aber die Dar-

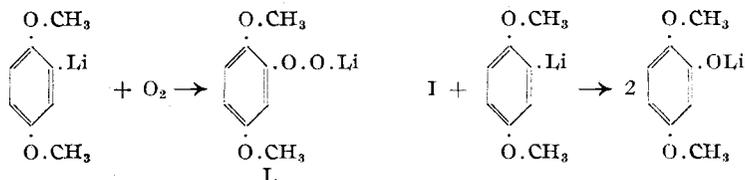
¹³⁾ Nach dem möglicherweise vorhandenen *p*-Anisyl-methyl-carbinol wurde nicht gesucht.

¹⁴⁾ B. 71, 1903 [1938].

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London, 894 [1938].

stellung der Organometallverbindung unter den von uns angegebenen milderen Bedingungen durch, so erhält man sehr wohl *p*-Anisyl-lithium. Unter den von Wittig benutzten, verschärften Darstellungsbedingungen entsteht dann allerdings aus dem primär gebildeten *p*-Anisyl-lithium durch Folgereaktion mit noch nicht umgesetztem Bromanisol das *p*-Brom-*o*-lithium-anisol. Zur Prüfung der vorliegenden Verhältnisse setzten wir das nach unseren Angaben dargestellte *p*-Anisyl-lithium mit Benzophenon um. Dabei erhielten wir das Diphenyl-anisyl-carbinol in 45-proz. Ausbeute. Das Carbinol führten wir zur sicheren Identifizierung in das Chlorid über. Aus der Mutterlauge dieses Chlorids ließen sich nach der Verseifung noch 4% des Diphenyl-[2-methoxy-5-brom-phenyl]-carbinols von Wittig isolieren, ein Zeichen dafür, daß die Wittigsche Reaktion in unserem Falle nur in ganz geringem Ausmaß stattgefunden hat. Wir untersuchten daraufhin noch einmal unsere Sauerstoffreaktion mit *p*-Anisyl-lithium und konnten auch in dem Hydrochinon-monomethyläther eine halogenhaltige Substanz aber nur in Spuren feststellen. Der Hauptreaktionsweg bleibt also hier entsprechend den obigen Darlegungen bestehen.

Die Wittigsche Reaktion machten wir uns für die Darstellung einer Dimethoxyphenyl-lithium-Verbindung zunutze. Die aus Hydrochinon-dimethyläther und Lithiumphenyl bereitete Lithiumverbindung des Hydrochinon-dimethyläthers liefert bei der Sauerstoffumsetzung neben 60% des Ausgangsstoffes das entsprechende Phenol, den Oxyhydrochinon-dimethyläther in einer Ausbeute von etwa 40%. Eine dimere Verbindung haben wir nicht gefunden.



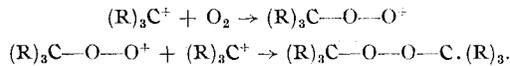
Die Phenolausbeute tritt auch bei einigen anderen von uns untersuchten Lithiumverbindungen in den Vordergrund. So liefert das in schlechter Ausbeute zugängliche α -Naphthyl-lithium mit Sauerstoff nur α -Naphthol. In geringen Mengen ist noch Dinaphthyl nachzuweisen, dessen Bildung aber, wie besondere Versuche zeigen, auf die Würtz-Fittigsche Reaktion bei der Darstellung der Lithiumverbindung zurückgeführt werden muß. Auch das Tetrahydro-*ar*- α -brom-naphthalin liefert über seine Lithiumverbindung mit Sauerstoff nur das *ar*- α -Tetralol.

Das Styryl-lithium gibt bei der Sauerstoffreaktion ein polymeres, sauerstoffhaltiges Produkt, das wir nicht weiter charakterisiert haben. Diphenylbutadien entsteht bei dieser Reaktion nicht. Sehr wahrscheinlich bildet sich beim Einleiten des Sauerstoffs in die ätherische Styryl-lithium-Lösung das Carbinol, das als Vinylverbindung unter der Einwirkung des noch vorhandenen Alkalimetalls eine Polymerisation eingeht.

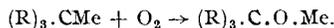
Schließlich setzten wir das Benzyl-lithium mit Sauerstoff um. Dabei entsteht als Hauptprodukt, wie zu erwarten, der Benzylalkohol.

Aus diesen Versuchen folgt, daß Lithiumphenyl und Lithiumdiphenyl bei der Sauerstoffreaktion eine Sonderstellung gegenüber den anderen untersuchten Lithiumarylverbindungen einnehmen. Wie kann man sich diesen Befund auf Grund des vorhandenen Tatsachenmaterials erklären?

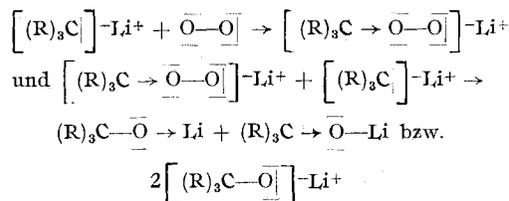
Hierzu kann man das unterschiedliche Verhalten von Trityl-alkalimetall-Verbindungen und Trityl selbst gegen Sauerstoff heranziehen. Das freie Radikal liefert bekanntlich mit Sauerstoff das Peroxyd, wobei nach den Untersuchungen von K. Ziegler¹⁶⁾ sich der Reaktionsweg über eine Radikalkette abspielt (x = Einzelelektron, Radikalstelle):



Im Gegensatz hierzu entsteht aus einer Tritylalkalimetallverbindung nicht das Peroxyd, sondern das Tritylcarbinol¹⁷⁾:

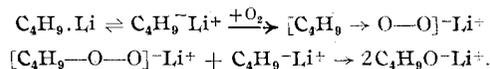


Da die Tritylalkaliverbindung als salzartige, ionische Verbindung aufgefaßt werden kann, ist die Reaktion in der Sprache der Elektronentheorie als Umsetzung des Carbeniat-Anions mit der polaren Grenzformel der Sauerstoffmolekel¹⁸⁾ zu formulieren:



(1 Strich = 1 Elektronenpaar, 1 Querstrich = 1 einsames Elektronenpaar, \rightarrow = bindendes Elektronenpaar, die Pfeilrichtung deutet an, von welchem Atom das bindende Elektronenpaar herrührt.)

Ganz entsprechend ist die Reaktion von Butyl-lithium mit Sauerstoff zu Butanol als Umsetzung des Butyl-Anions mit polarisiertem Sauerstoff zu formulieren (vereinfachte Schreibweise, alle einsamen Elektronenpaare sind fortgelassen):



Die Carbinolbildung findet nur dann statt, wenn sich die Lithiumverbindung „kryptoionisch“ verhält, d. h. wenn sie in Form ihrer Ionen, Lithium-Kation und Carbeniat-Anion, reagiert.

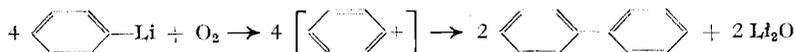
Im Gegensatz hierzu verhalten sich Phenyl-lithium und Diphenyl-lithium bei der Reaktion mit Sauerstoff so, als ob sie nicht in Form ihrer Ionen, sondern als freies Phenyl- bzw. Diphenyl-Radikal und Lithiumatom die Umsetzung eingingen.

¹⁶⁾ A. 504, 162 [1933].

¹⁷⁾ Vgl. W. E. Bachmann u. F. Y. Wiselogle, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1943 [1936]. Nach eigenen Versuchen liefert auch Trityl-lithium mit O₂ nicht Peroxyd, sondern Carbinol.

¹⁸⁾ Vgl. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke, Stuttgart 1938, S. 151.

Da wir keine eingehenden Untersuchungen des Reaktionsablaufs durchgeführt haben, können wir den Vorgang nur summarisch folgendermaßen darstellen:



Das Lithium wird bei dieser Reaktion in Li_2O und nicht in Li_2O_2 übergeführt. Wir haben sehr sorgfältig in allen Versuchen nach dem Peroxyd gefahndet, ohne auch nur in einem Falle andeutungsweise dessen Bildung nachweisen zu können. Dies spricht ebenfalls für die gegebene Formulierung der Sauerstoffreaktion, da Lithiummetall mit Sauerstoff immer nur das normale Oxyd liefert.

Im Anisyl-lithium ist wieder die Carbinolbildung bevorzugt, die Verbindung reagiert über ihre Ionen mit Sauerstoff. Das Auftreten der Carbeniat-formel ist hier gegenüber den Verhältnissen beim unsubstituierten Phenyl-lithium bevorzugt; denn die OCH_3 -Gruppe hat eine elektronenabstoßende Wirkung. Darüber hinaus ist sie ein Substituent mit +E-Effekt¹⁹⁾, d. h. sie stellt für die Mesomerie des Benzolkerns ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung. Die Dissoziation des *p*-Anisyl-lithiums in Anisyl-Anion und Lithium-Kation ist also gegenüber dem Zerfall in Lithiumatom und Anisylradikal bevorzugt. Man erhält deshalb mit Sauerstoff neben dem durch Radikalreaktion entstehenden Dimeren überwiegend die OH-Verbindung, hier Hydrochinon-monomethyläther.

Bei den Tolyllithium-Verbindungen wirken keine elektromeren Effekte mit. Die CH_3 -Gruppe besitzt ja kein einsames Elektronenpaar; aber sie wirkt gleichwohl elektronenabstoßend²⁰⁾. Deshalb liefern alle Tollythium-Verbindungen mit Sauerstoff neben den nach dem Radikal-Chemismus gebildeten Dimeren auch die über Carbeniat-Anionen entstehenden Kresole. Da die hier ausschließlich wirkenden induktiven Effekte schwächer sind als die elektromeren (z. B. beim OCH_3), ist die Ausbeute an Dimeren beim *p*-Tollythium größer als beim *p*-Anisyl-lithium.

Die Bildung der Dimeren, also die Radikalreaktion, ist beim Dimethoxyphenyl-lithium noch stärker, d. h. praktisch vollständig unterdrückt, so daß der Lithium-hydrochinon-dimethyläther mit Sauerstoff fast ausschließlich das betreffende Phenol liefert.

Lithiumdiphenyl und Lithium-hydrochinon-dimethyläther nehmen in der Reihe der von uns untersuchten Aryllithium-Verbindungen daher eine entgegengesetzte Stellung ein. Grundsätzlich ist in allen Aryllithium-Verbindungen infolge der Mesomerie eine Carbeniat-Anordnung möglich. Sie ist am geringsten beim Lithiumdiphenyl und wird durch Einführung von elektronenabstoßenden Gruppen wie CH_3 oder von Gruppen mit +E-Effekt, die ein π -Elektronenpaar zur Verfügung stellen können (OCH_3) beträchtlich gesteigert. Dementsprechend steigt die über Carbeniat-Anordnungen erfolgende Phenolbildung vom Lithiumdiphenyl zum Lithium-hydrochinon-dimethyläther und ebenso die Bildung der durch Ätherbeteiligung zustandekommenden Arylmethylcarbinol-Bildung stark an. In demselben Maße findet ein Ab-

¹⁹⁾ vergl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, S. 89.

²⁰⁾ B. Eistert, l. c., S. 35.

sinken der über radikalische Zwischenstufen sich vollziehenden Bildung des Dimeren statt.

Das Lithiumdiphenyl und -phenyl heben sich durch ihr besonderes Verhalten gegen Sauerstoff somit von allen anderen Lithiumverbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe hervor.

Mit dieser Sonderstellung des Lithiumphenyls stehen auch die Ergebnisse von F. Hein²¹⁾ über das Verhalten der „Alkaliakyle in Metallalkylen als Lösungsmittel“ in Einklang. So ist die molare Leitfähigkeit beim Lithiumphenyl von allen untersuchten Lithiumverbindungen am kleinsten, d. h. die Elektronenaffinität von Lithium und Phenyl ist ungefähr gleich. Dies ist ja die Vorbedingung dafür, daß eine Verbindung nicht kryptoionisch, sondern in Form ihrer radikalischen bzw. atomaren Bruchstücke reagiert. Da die Elektronenaffinität des Lithiums gegen Wasserstoff -3.02 Volt beträgt, wäre die des Phenylradikals zu rd. -3 Volt abzuschätzen. In diesem Falle ist also der elektrochemische Charakter des organischen Restes für die Frage, ob Radikalbildung erfolgt oder nicht, ausschlaggebend. Für die Radikalspaltung symmetrischer Äthane besteht ein solcher Zusammenhang natürlich nicht²²⁾. Da in den von uns angewandten ätherischen Lösungen möglicherweise komplizierte Solvate vorliegen, ist es zur Zeit noch nicht möglich, aus diesen Beobachtungen einen sicheren Schluß auf den Bindungszustand der Metallkohlenstoffbindung im Lithiumphenyl zu ziehen. Immerhin sprechen die von uns aufgefundenen Tatsachen dafür, daß infolge des Bestrebens zur Erhaltung des rein aromatischen Systems im Lithiumphenyl und -diphenyl die Ausbildung polarer Gebilde (Carbeniat-Anordnung) im Gegensatz zu den anderen Organolithiumverbindungen unterdrückt ist.

Natriumphenyl haben wir in ätherischer Suspension nicht mit Sauerstoff in Reaktion bringen können. Offensichtlich ist das Natriumphenyl mit einer schützenden Oberflächenschicht umhüllt und so dem Angriff des Sauerstoffs entzogen. Abgesehen hiervon ist wegen der anderen Elektronenaffinität des Natriums auch ein anderes Verhalten als bei den Lithiumverbindungen zu erwarten.

Nebenreaktionen bei der Darstellung lithiumorganischer Verbindungen.

Um auch weitere Aryl-lithiumverbindungen in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, bemühten wir uns um die Darstellung von 9-Anthryllithium und 9-Phenanthryllithium.

Versucht man 9-Brom-anthracen mit Lithiumschnitzeln in ätherischer Lösung umzusetzen, so tritt rasch lebhaftere Reaktion ein. Die Umgebung der Lithiumschnitzel färbt sich intensiv purpurrot, das Lithium beginnt zu „bluten“. Beim Umschütteln nimmt die Lösung dunkelolivgrünen Farbton an, der nach kurzer Zeit in ein Purpurrot übergeht, zugleich scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Es ist die Dilithium-Additionsverbindung des Anthracens entstanden. Nach 30 Minuten langem Schütteln enthält die Lösung kein Brom mehr. Das zunächst gebildete 9-Anthryllithium zersetzt demnach sofort den Äther unter Anthracenbildung, worauf in üblicher Weise — hier

²¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **141**, 169 [1924].

²²⁾ vergl. K. Ziegler, A. **479**, 116 [1930], E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 827 [1937] und B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, S. 149.

besonders leicht — die Metalladdition einsetzt. Versucht man durch Einleiten von Sauerstoff während der Reaktion das intermediär auftretende Anthryl-lithium abzufangen, so erhält man sofort einen aus Anthracen bestehenden Niederschlag. Das 9.10-Dihydro-anthracen-dilithium gibt sein Metall an Sauerstoff unter Rückbildung des Anthracens ab. Die vor kurzem erschienene Mitteilung von W. E. Bachmann über die Darstellung und Reaktion des 9-Anthryl-magnesiumbromids²³⁾ enthält auch eine kurze Angabe über die Bildung von 9-Anthryl-lithium. Auch in diesem Versuch entsteht nicht die Organometallverbindung. Wie eine Nacharbeitung der Bachmannschen Versuche ergeben hat, besteht der bei der Reaktion sich bildende gelbe Niederschlag aus Anthracen. Der Lithiumdraht nimmt an den Schnittflächen vorübergehend eine Rotfärbung an, ein Zeichen für die beginnende Addition. Da die Bedingungen zur Metalladdition hier ungünstig sind, bleibt die Reaktion auf der Anthracenstufe stehen. Zur weiteren Nachprüfung wurde die nach Bachmann dargestellte „Anthryl-lithium-Lösung“ mit Benzophenon umgesetzt. Eine Reaktion trat, wie zu erwarten war, nicht ein. Zur Charakterisierung der Metalladdition haben wir noch einige weitere Versuche ausgeführt:

Die aus 9-Brom-anthracen und Lithium gebildete Dihydro-Additionsverbindung lieferte, mit Monoäthylanilin umgesetzt, das 9.10-Dihydro-anthracen²⁴⁾ mit Kohlendioxyd die 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonensäure²⁵⁾. Wählt man zur Reaktion des 9-Brom-anthracens mit Lithium als Lösungsmittel den Glykol-dimethyläther²⁶⁾, so bildet sich ebenfalls nur die Additionsverbindung. Anthryl-lithium ließ sich nicht nachweisen.

Aus 9.10-Dibrom-anthracen entsteht mit Lithium über eine grüne Zwischenstufe ebenfalls eine purpurfarbene Lösung, offenbar die Metall-Additionsverbindung enthaltend.

Auch das 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-9-brom-anthracen reagiert mit Lithium unter rascher Oktahydroanthracen-Bildung, ohne daß es uns gelang die Reaktion auf der gesuchten Zwischenstufe aufzuhalten.

Das 9-Brom-phenanthren reagiert mit Lithiumschnitzeln in ätherischer Lösung recht langsam. Nach Abscheiden eines farblosen Niederschlages tritt bei längerer Schütteldauer eine intensiv schwarzblaue Färbung ein²⁷⁾. Auch hier hat die gebildete Lithiumverbindung sofort den Äther zersetzt, und das entstandene Phenanthren hat in üblicher Weise an den 9.10-Stellen zwei Alkalimetallatome aufgenommen.

Eine Ätherzersetzung durch die intermediär gebildete Organometallverbindung beobachteten wir auch beim *p*-Brom-diphenyläther.

Bei der Herstellung der α -Naphthyl- und *p*-Diphenyl-lithium-Verbindungen entstehen durch Ätherzersetzung, besonders beim α -Brom-naphthalin, beträchtliche Mengen der Kohlenwasserstoffe. Diese addieren ihrerseits wieder metallisches Lithium unter Bildung der Dihydroverbindungen. Der Vorgang ist leicht an den Farbumschlägen zu erkennen.

α -Naphthyl-lithium: braunrot \rightarrow purpurfarben

p-Diphenyl-lithium: braun \rightarrow dunkelgrün.

²³⁾ W. E. Bachmann u. M. C. Kloetzel, Journ. org. Chem. **3**, 55 [1938]

²⁴⁾ W. Schlenk, B. **47**, 480 [1914].

²⁵⁾ W. Schlenk, l. c.

²⁶⁾ vergl. Scott, Walker u. Hansley. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2442 [1936].

²⁷⁾ W. Schlenk, A. **463**, 86 [1928].

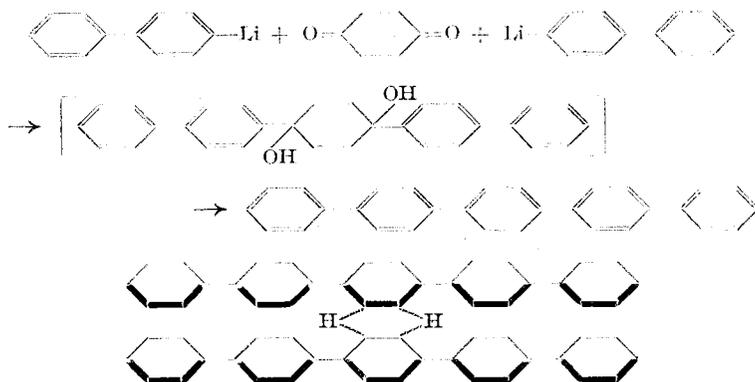
Zur Gewinnung der Organolithiumverbindungen muß daher die Reaktion sofort bei diesem Farbumschlag abgebrochen werden. Da vielfach die Ausbeuten an Organolithiumverbindungen durch Säuretitation bestimmt werden²⁸⁾, ist nach unseren Ergebnissen infolge der Anwesenheit störender, ebenfalls Alkali liefernder Stoffe, eine einwandfreie Gehaltsbestimmung so nicht durchzuführen. Es dürfte sich empfehlen, durch Umsetzung mit Ketonen oder mit Butylbromid²⁹⁾ den Gehalt an Organolithiumverbindungen zu ermitteln.

Der Verwendung von Aryllithiumverbindungen sind daher durch ihre große Reaktionsfähigkeit gegen Äther und Glykoldimethyläther gewisse Grenzen gesetzt. Da andererseits die Organolithiumverbindungen steigende Bedeutung für das präparative Arbeiten erlangen, dürfte es sich empfehlen, nach einem geeigneten Lösungsmittel für die Darstellung dieser Verbindungen zu suchen oder aber ohne jedes Lösungsmittel überhaupt zu arbeiten.

Umsetzungen von Organolithiumverbindungen mit alicyclischen *p*-Diketonen.

Cyclohexan-dion-(1.4) und Lithiumdiphenyl; Quinquiphenyl-darstellung.

Die Verwendung von Cyclohexan-dion (1.4) zum Aufbau von Terphenyl durch Umsetzung mit Lithiumphenyl hatten vor einiger Zeit Eugen Müller und Guido Sok³⁰⁾ beschrieben. Da uns an einer bequemeren Darstellung des Quinquiphenyls lag, haben wir das Cyclohexan-dion (1.4) mit Lithiumdiphenyl umgesetzt. Das hierbei entstehende Carbinol spaltet während der Reaktion bereits 2 Mol Wasser ab, und man erhält das Dihydro-quinquiphenyl. Bei der Aufarbeitung wird ein Teil des Dihydro-quinquiphenyls durch Luftsauerstoff zum Quinquiphenyl oxydiert, so daß schließlich ein citronengelbes Chinhydron aus Dihydro-quinquiphenyl und Quinquiphenyl gebildet wird.



Den Zusammenhalt der beiden Phenylketten denken wir uns wie beim Chinhydron selbst durch Wasserstoffbrücken hergestellt.

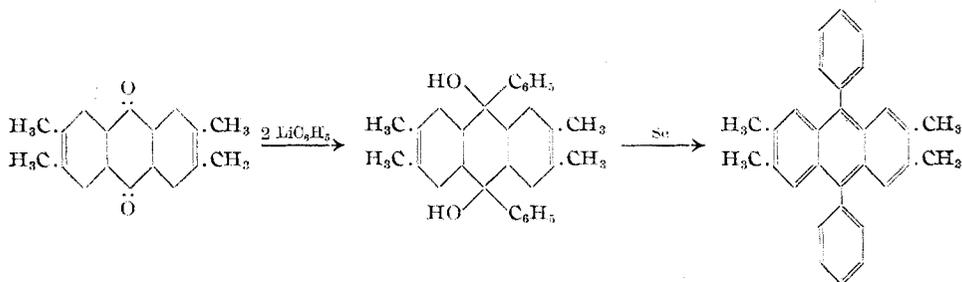
Durch Selendehydrierung erhielten wir schließlich das reine Quinquiphenyl.

²⁸⁾ H. Gilman u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1061 [1935].

²⁹⁾ K. Ziegler, A. **473**, 21 [1929]. ³⁰⁾ B. **70**, 1990 [1937].

Darstellung von 2.3.6.7-Tetramethyl-9.10-diphenyl-anthracen.

Durch Umsetzung des Bis-dimethyl-butadienchinons mit Lithiumphenyl entsteht in glatter Reaktion das entsprechende Dicarbinol. Die Dehydrierung mit Selen bei 270° liefert einen gelblichen kristallisierten Stoff, den wir seiner Bildungsweise gemäß als 2.3.6.7-Tetramethyl-9.10-diphenyl-anthracen auffassen.



Die Übertragung dieser Reaktion zur Darstellung von Sexiphenyl aus *p,p'*-Diketo-dicyclohexyl und Lithiumdiphenyl sowie auch ähnliche Reaktionen sind von uns in Angriff genommen.

Der Carl-Zeiß-Stiftung Jena danken wir ergebenst für die Gewährung eines Versuchskredits zur Durchführung dieser Arbeiten. Ferner sind wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, insbesondere Hrn. Dr. O. Bayer zu besonderem Dank für die Überlassung von Chemikalien verpflichtet. Die Osram Gesellschaft Berlin unterstützte uns wiederum durch Übersendung von Reinstickstoff, wofür wir ebenfalls unseren Dank sagen.

Beschreibung der Versuche.

Lithiumbutyl und Sauerstoff.

Eine Lithiumbutyl-Lösung, die aus 0.1 Mol *n*-Butylchlorid bereitet worden war, wurde unter Stickstoff in ein Schlenk-Rohr filtriert. Durch ein Glasrohr, das bis zum Boden des Reaktionsgefäßes reichte, wurde zur Vermeidung einer allzu heftigen Reaktion ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff eingeleitet, und das Schlenk-Rohr mit Wasser gekühlt. Die Umsetzung verlief unter starker Wärmetönung. Das Einleiten von Sauerstoff wurde bis zum Abklingen der Reaktion fortgesetzt. Zur Aufarbeitung zersetzte man die Benzol-Lösung mit Wasser und Säure, trocknete sie über geglühtem Natriumsulfat und fraktionierte. Bei 115–120° gingen 5.5 g Butylalkohol über (75% d. Th.).

Zur Identifizierung wurde der 3.5-Dinitro-benzoesäure-ester³¹⁾ dargestellt. Schmp. 62–64°. Mischschmelzpunkt mit einem aus reinem *n*-Butylalkohol dargestellten Ester ergab keine Depression.

Tetralinperoxyd und Lithiumphenyl.

$\frac{1}{20}$ Mol (8.2 g) Tetralinperoxyd, dargestellt nach H. Hock und W. Susemihl³²⁾, wurde in ätherischer Lösung unter Stickstoff tropfenweise mit einer ätherischen Lithiumphenyl-Lösung versetzt. Zur Salzbildung

³¹⁾ T. Reichstein, Helv. chim. Acta 9, 799 [1926].

³²⁾ B. 66, 61 [1933].

wurde $\frac{1}{20}$ Mol Lithiumphenyl benötigt. Die Reaktion trat unter starker Wärmetönung ein, so daß das Reaktionsgefäß gekühlt werden mußte. Die weitere Umsetzung mit $\frac{1}{20}$ Mol Lithiumphenyl verlief ebenfalls sehr heftig.

Die Lösung wurde mit Wasser zersetzt. Aus der alkalischen Lösung konnten 4.8 g Phenol isoliert werden (96% d. Th.), die als Tribromphenol nachgewiesen wurden. Die vom Phenol befreite ätherische Lösung wurde mit Säure geschüttelt und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein helles Öl zurück, das zwischen 127 und 137^o/16 mm überging. Da wir vermuteten, daß es sich um Tetralol handelte und auch der Siedepunkt damit übereinstimmte, setzten wir es zur Identifizierung mit der berechneten Menge Phenylisocyanat um. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. war das Öl erstarrt. Der entstandene Ester wurde aus Ligroin umkristallisiert. Sein Schmelzpunkt lag bei 121—122^o und stimmte mit dem von Hartmann und Seiberth³³⁾ für den des Phenylcarbamidsäure-esters von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(1) überein. Die Ausbeute an Tetralol betrug 7.4 g, was einer vollständigen Umsetzung entspricht.

Lithiumphenyl und Sauerstoff.

Aus $\frac{1}{20}$ Mol Brombenzol (7.9 g) wurde eine Lithiumphenyl-Lösung nach den Angaben von K. Ziegler und H. Colonius³⁴⁾ bereitet. Dann leitete man unter Stickstoff in diese ätherische Lösung einen mäßigen Strom trocknen Sauerstoffs mit Hilfe eines bis zum Boden des Reaktionsgefäßes reichenden Glasrohres ein. Die Reaktion fand unter starker Wärmetönung statt. Der Äther begann zu sieden und mußte gelegentlich durch frischen ersetzt werden. Bei größeren Ansätzen arbeitete man am besten mit einem Rückflußkühler. Die braune Lösung der Organolithiumverbindung nahm eine graue Farbe an. Die Umsetzung dauerte etwa 20 Minuten. Nach Abklingen der Reaktion ließ man noch einige Zeit Sauerstoff durch die Lösung perlen, zersetzte sie dann mit Wasser und arbeitete mit Alkali und Säure zur Trennung der neutralen und phenolischen Bestandteile auf. Ausb. 850 mg Phenol (18% d. Th.) (identifiziert als Tribromverbindung). Aus dem Neutralteil erhielt man neben einem bei 200^o siedenden Öl 2.5 g Diphenyl (64% d. Th.). Der Mischschmelzpunkt mit Diphenyl zeigte keine Depression (69—70^o).

Das Öl, das bei einer nochmaligen Destillation den Sdp. 202—204^o zeigte, stellt das Phenylmethylcarbinol dar. Ausb. 700 mg (6% d. Th.). Es wurde als Urethan identifiziert. Schmp. 84—85^o.

5.248 mg Sbst.: 14.385 mg CO₂, 3.000 mg H₂O.

C₁₅H₁₅O₂N (Mol. = 241). Ber. C 74.6, H 6.5. Gef. C 74.8, H 6.4.

p-Lithium-diphenyl und Sauerstoff, Darstellung von Quaterphenyl.

a) *p*-Lithium-diphenyl aus *p*-Brom-diphenyl.

2.3 g *p*-Brom-diphenyl ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden in 30 ccm absol. Äther gelöst und unter trockenem Stickstoff in einem Schlenk-Rohr mit 250 mg Lithium-Schnitzeln beschickt. Nach Zugabe der benötigten Menge Metall zur ätherischen *p*-Brom-diphenyl-Lösung begann sich die Lösung zu trüben. Man gab noch einige Glasperlen zu und schmolz das Schlenk-Rohr unter Stickstoff zu. Nach kurzem Schütteln mit der Hand war die ganze Lösung

³³⁾ Helv. chim. Acta **15**, 1390 [1932].

³⁴⁾ A. **479**, 145 [1930].

milchig getrübt und begann alsbald unter Erwärmung braun zu werden. Die Reaktion hielt 5—8 Min. an. Inzwischen war die Lösung dunkelbraun geworden, und die Wärmetönung ließ nach. Unterbrach man einen Augenblick das Schütteln, so erschienen auf den Schnittflächen des Lithiums grüne Punkte, die sich rasch vergrößerten. In diesem Augenblick mußte die Reaktion unterbrochen werden, da sonst die Ätherzersetzung und die damit beginnende Metalladdition einsetzte. Man öffnete das Schlenk-Rohr unter Stickstoff und setzte mit trockenem Sauerstoff um. Unter Aufsieden des Äthers verschwand die braune Farbe, und es fiel ein hellgrauer Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion zersetzte man mit Wasser und Alkali, schüttelte gut und saugte das gebildete, in Äther unlösliche Quaterphenyl ab; Ausb. 1.3 g (86% d. Th.). Aus Nitrobenzol oder Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert oder im Hochvakuum sublimiert: Schmp. 310°.

3.262 mg Sbst.: 11.205 mg CO₂, 1.825 mg H₂O.

C₂₄H₁₈ (306.1). Ber. C 94.1, H 5.9. Gef. C 93.7, H 6.3.

Die ätherische Lösung enthielt noch 100 mg Diphenyl (7% d. Th.), das durch Ätherzersetzung der Organometallverbindung entstanden war.

Aus der alkalischen Lösung ließen sich 50 mg *p*-Oxy-diphenyl (3% d. Th.) erhalten. Schmp. 163—164°. Durch Methylierung mit Diazomethan wurde das *p*-Phenyl-anisol erhalten. Schmp. 88—90°.

Eine in gleicher Weise dargestellte *p*-Lithium-diphenyl-Lösung wurde mit Wasser zersetzt. Dabei wurden 15 mg Quaterphenyl (1% d. Th.) erhalten.

Ist das zur Reaktion verwandte *p*-Brom-diphenyl oder der Äther nicht ganz rein, so ist es möglich, daß sich das Einsetzen der Reaktion verzögert. Die Wärmetönung ist geringer, und die Braunfärbung des Äthers geht nur langsam vonstatten. In diesem Fall schüttelt man das Schlenk-Rohr am besten auf einer Maschine, bis die braune Lösung einen etwas grünen Farbton angenommen hat. Läßt man nun Sauerstoff einwirken, so erhält man Quaterphenyl noch in einer Ausbeute von 60—75%.

b) *p*-Lithium-diphenyl aus *p*-Chlor-diphenyl.

Da *p*-Brom-diphenyl ein nicht sehr leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial ist, versuchten wir das technisch leicht zugängliche *p*-Chlor-diphenyl mit Lithium in Reaktion zu bringen. Wir machten die Erfahrung, daß es sich nur in verhältnismäßig konzentrierter ätherischer Lösung zur Organometallverbindung umsetzen läßt. Arbeitet man in verdünnter Lösung, so entsteht ohne die braune Zwischenfarbe sofort eine Grünfärbung, die von der Metall-Additionsverbindung herrührt.

$\frac{1}{10}$ Mol *p*-Chlor-diphenyl (18.85 g) werden in 70 ccm absol. Äther gelöst und in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff mit 1.8 g Lithium-Schnitzeln und einigen Glasperlen versehen. Die zugeschmolzene Röhre wird mit der Maschine geschüttelt, bis die Wärmetönung vorüber ist, die ungefähr 1 Stde. dauert. Man erhält so eine tiefbraunrot gefärbte Lösung. Die Reaktion kann auch hier, wie im vorigen Versuch erwähnt, eine Verzögerung erfahren. Man schüttelt dann 2—3 Stdn. Wir haben gefunden, daß eine etwas längere Schütteldauer die Ausbeuten an Organolithiumverbindung hier nicht erheblich beeinträchtigt.

Es wurde, wie unter a) beschrieben, Sauerstoff eingeleitet und aufgearbeitet. Im Durchschnitt wurde so eine Rohausbeute von 7.3 g (48% d. Th.) an Quaterphenyl erzielt.

p-Lithium-tolyl und Sauerstoff.

$\frac{1}{10}$ Mol *p*-Brom-toluol (17.1 g) werden in 100—120 ccm absol. Äther gelöst und in einem Schlenk-Rohr mit 1.6 g Lithium-Schnitzeln in Reaktion gebracht. Man bereitet die Organometallverbindung am besten so, daß man die abgewogene Menge Bromtoluol in das mit Stickstoff gefüllte Schlenk-Rohr gibt und mit Äther überschichtet. Man kann jetzt das Lithium hineinschnitzeln, ohne daß Reaktion eintritt. Ist sämtliches Metall eingetragen, so schüttelt man um, und nach wenigen Augenblicken setzt die Reaktion ein. Der Äther beginnt zu sieden und wird durch gelegentliches Kühlen der Röhre mit Wasser in gelindem Sieden gehalten. Hat das Sieden des Äthers aufgehört, so läßt man noch 10 Min. stehen. Sodann leitet man einen mäßigen Sauerstoff-Strom in die ätherische Lösung ein. Der Äther beginnt wiederum zu sieden. Sollte hierbei das Lösungsmittel stark abnehmen, so kann man etwas Äther nachgeben. Nach dem Erkalten setzt man das Durchleiten des Sauerstoffs noch 15 Min. fort. Aus der ätherischen Lösung entfernt man zunächst die noch verbliebenen Metallstücke und führt eine Trennung der alkalilöslichen und neutralen Bestandteile in üblicher Weise durch. Man erhält 4 g (37% d. Th.) eines phenolischen Stoffes. Zur Identifizierung wird er mit Phenylisocyanat in den entspr. Phenylcarbamidsäure-ester übergeführt, der bei 111—112° schmilzt. Er ist identisch mit dem aus *p*-Kresol und Phenylisocyanat dargestellten Ester (Mischschmelzpunkt).

Aus dem Neutralteil krystallisieren beim Erkalten 2.5 g *p,p'*-Ditolyl aus. Schmp. 121°. Mischschmp. 120—121°.

Die Destillation des Neutralteils ergibt 700 mg Toluol (8%), 1.4 g *p*-Tolyl-methyl-carbinol (11%) und nochmals 750 mg *p,p'*-Ditolyl, so daß im ganzen 3.2 g *p,p'*-Ditolyl erhalten werden (35% d. Th.).

Das *p*-Tolyl-methyl-carbinol wird ebenfalls als Urethan identifiziert. Schmp. 92°.

5.131 mg Sbst. (mehrfach im Hochvakuum dest.): 14.145 mg CO₂, 3.070 mg H₂O.
C₁₆H₁₇O₂N (255). Ber. C 75.4, H 6.67. Gef. C 75.2, H 6.67.

m-Lithium-tolyl und Sauerstoff.

Die Organolithiumverbindung wurde ebenso, wie beim *p*-Lithium-tolyl beschrieben, dargestellt.

Der alkalilösliche Teil, der in diesem Versuch aus 5 g bestand, konnte als *m*-Kresol durch Überführung in den bekannten Phenylcarbamidsäure-ester vom Schmp. 121—122° identifiziert werden. Der als Öl angefallene Teil der Neutralstoffe wurde fraktioniert destilliert. Es wurden isoliert: 700 mg Toluol (13%) (Sdp. 100—120°); 2.7 g *m*-Tolyl-methyl-carbinol (22%) (Sdp. 210—230°) und 1.5 g (17%) eines zwischen 270—290° übergehenden Stoffes. Die Hauptfraktion des letzten Stoffes ging zwischen 280—284° über. Es stellte *m,m'*-Ditolyl dar.

4.863 mg Sbst.: 16.425 mg CO₂, 3.420 mg H₂O.
C₁₄H₁₄ (168). Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.1, H 7.9.

Um das *m*-Tolyl-methyl-carbinol zu identifizieren, wurde es mit Phenylisocyanat umgesetzt. Der Ester wurde mehrere Male im Hochvakuum destilliert. Krystalle aus Alkohol.

5.020 mg Sbst.: 13.790 mg CO₂, 3.010 mg H₂O.
C₁₆H₁₇O₂N (255). Ber. C 75.4, H 6.67. Gef. C 74.9, H 6.71.

o-Lithium-tolyl und Sauerstoff.

o-Tolyl-lithium wird analog der beim *p*-Tolyl-lithium angegebenen Versuchsbedingungen dargestellt.

Die Aufarbeitung eines 0.1 Mol-Versuches ergab folgendes Bild. Aus dem alkalilöslichen Teil konnten 5 g (54%) *o*-Kresol isoliert werden, das zum Nachweis wieder in den bekannten Carbamidsäureester übergeführt wurde. Schmp. 142—143°. Der Neutralstoff wurde fraktioniert. Zwischen 100—120° gingen 900 mg Toluol (10%) über, zwischen 210—230° 3.5 g *o*-Tolyl-methyl-carbinol (28%) und zwischen 250—260° 450 mg eines Öles, das nicht näher untersucht wurde, aber nach allen Eigenschaften das *o,o'*-Ditolyl darstellte.

Zur Identifizierung wurde das *o*-Tolyl-methyl-carbinol mit Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt. Der Ester schmolz bei 79—80° (Krystalle aus Alkohol).

5.343 mg Sbst.: 11.410 mg CO₂, 2.080 mg H₂O. -- 2.947 mg Sbst.: 0.238 ccm N (22.5°, 749 mm).

C₁₆H₁₄O₆N₂ (330.1). Ber. C 58.24, H 4.36, N 8.57. Gef. C 58.16, H 4.27, N 9.19.

p-Anisyl-lithium und Sauerstoff.

p-Anisyl-lithium wurde nach den beim *p*-Tolyl-lithium dargelegten Bedingungen hergestellt. Die Umsetzung mit Sauerstoff glich derjenigen der Tolye. Aus einem 0.1 Mol-Versuch ließen sich aus dem Neutralteil 3.2 g *p*-Brom-anisol zurückgewinnen. Zur Berechnung der Ausbeuten wurde die Menge vom Ausgangsmaterial abgezogen, da sie sich der Reaktion mit Sauerstoff entzog. Es wurden erhalten: 3.2 g Anisol (36%) und 2.3 g *p,p'*-Dianisyl (26%) vom Schmp. 170—172°, dessen Mischschmelzpunkt mit *p,p'*-Dianisyl keine Depression zeigte.

Der alkalilösliche Körper erwies sich als Hydrochinon-monomethyläther, da er mit demselben keine Schmelzpunktsdepression ergab. Schmp. 53°. Ausb. 3.5 g (34% d. Th.).

p-Lithium-anisyl und Benzophenon, Diphenyl-anisyl-carbinol.

Das nach unserer Vorschrift bereitete *p*-Lithium-anisyl setzten wir mit 16 g Benzophenon (0.09 Mol) in Äther um. Die ätherische Lösung wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung mit Wasser und verd. Schwefelsäure wurde die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 1—2 mm destilliert. Nach dem Vorlauf destillierte bei 200° ein gelbes zähes Öl über. Dieses zeigte mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Carbinolreaktion. Ausb. 13 g (45% d. Th.).

1.3 g des Carbinols wurden mit der 2—3-fachen Menge Acetylchlorid in ätherischer Lösung durch Erwärmung in das Chlorid übergeführt³⁵⁾. Es wurden 0.97 g Chlorid (75% d. Th.) vom Schmp. 122° erhalten. Die Mutterlauge wurde mit wäbrigem Alkali verseift und daraus 180 mg Carbinol isoliert. Dieses zeigte mit konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne Halochromie, wie sie von G. Wittig³⁶⁾ für das Diphenyl-[2-methoxy-5-brom-phenyl]-

³⁵⁾ G. Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 217 [1923].

³⁶⁾ B. **71**, 1903 [1938].

carbinol beschrieben wurde. Aus dem öligen Carbinol schieden sich im Tiefkühlschrank 50 mg fester Stoff aus, der sich durch Mischschmelzpunkt mit dem von uns nach G. Wittig dargestellten Diphenyl-[2-methoxy-5-bromphenyl]-carbinol identisch erwies. Schmp. 127—128°. Das nach unserem Verfahren dargestellte Carbinol enthielt also etwa 4% des Diphenyl-[2-methoxy-5-bromphenyl]-carbinols.

Lithium-hydrochinon-dimethyläther und Sauerstoff.

Diese Organolithiumverbindung stellten wir nach G. Wittig³⁶⁾ dar. Wir setzten 13.8 g (0.1 Mol.) Hydrochinon-dimethyläther in ätherischer Lösung mit der entspr. Menge Lithiumphenyl um. Nach 60-stdg. Stehenlassen wurde das Schlenk-Rohr unter Stickstoff geöffnet und in die Lösung Sauerstoff eingeleitet. Die Umsetzung ging unter Wärmetönung vor sich. Es wurde wie üblich aufgearbeitet: In dem Neutralbestandteil wurden neben wenig Diphenyl 7.5 g Hydrochinon-dimethyläther (54%) gefunden. Die aus der alkalischen Lösung isolierte Komponente bestand neben wenig Phenol aus einer bei 208—210° siedenden Substanz. Ausb. 6 g (ungefähr 40% d. Th.). Es mußte sich nach unserer Erfahrung um den Oxyhydrochinon-dimethyläther handeln. Zur Identifizierung wurde der Dinitrobenzoesäure-ester dargestellt. Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 138—139°. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte noch etwas des farblosen Dinitrobenzoesäure-esters des Phenols isoliert werden. Schmp. 145° in Übereinstimmung mit M. Phillips und Keenan³⁷⁾.

Analyse des Dinitrobenzoesäure-esters des Oxyhydrochinon-dimethyläthers:

+787 mg Sbst.: 9.130 mg CO₂, 1.480 mg H₂O.

C₁₅H₁₂O₈N₂ (348). Ber. C 51.73, H 3.45. Gef. C 52.01, 3.46.

α-Naphthyl-lithium und Sauerstoff.

Da α-Naphthyl-lithium sehr rasch den Äther zersetzt, und zwar schneller als *p*-Lithium-diphenyl, ist es wichtig, die Reaktion genau zu überwachen und den Versuch im rechten Augenblick zu unterbrechen.

0.1 Mol. (20.7 g) α-Brom-naphthalin wurden, wie es beim *p*-Lithium-diphenyl genau beschrieben wurde, in ein mit Stickstoff gefülltes Schlenk-Rohr gegeben und mit 80 ccm Äther überschichtet. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde ein Überschuß an Metall, und zwar 2.5 g, angewandt. Als alles Lithium als Schnitzel eingetragen war, schüttelte man um. Die Reaktion setzte augenblicklich ein, und die Lösung wurde braunrot. Ab und zu kühlte man das Reaktionsgefäß mit Wasser. Nach einigen Min. war die Reaktion beendet. Man bemerkte jetzt, daß die Lithiumschnitzel der Lösung eine purpurrote Farbe mitgeteilt hatten. Dann leitete man Sauerstoff ein. Unter Wärmeentwicklung begann sich die Lösung zu entfärben. Die die Lithiumstücke umgebende Lösung wurde immer wieder angefärbt.

Es wurde wie üblich aufgearbeitet. Der alkalilösliche Teil bestand aus 4 g (28%) α-Naphthol (Misch-Schmp. 96°).

Aus der ätherischen Lösung, die die Neutralteile enthielt, wurden 8.9 g Substanz erhalten. Mittels Alkohols ließen sich daraus 600 mg α,α'-Dinaphthyl (5%) vom Schmp. 153—154° isolieren. Der Misch-Schmelzpunkt mit α,α'-Dinaphthyl zeigte keine Erniedrigung.

³⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1924 [1931].

Der Rest wurde im Vak. destilliert und daraus 7.5 g (59%) Naphthalin erhalten.

Aus einer auf gleiche Weise dargestellten α -Naphthyl-Lösung wurde beim Zersetzen mit Wasser statt mit Sauerstoff ebenfalls α, α' -Dinaphthyl gefunden. Ausb. 500 mg (4%). Das Dinaphthyl entstand daher bereits während der Darstellung der Organometallverbindung.

Lithium-tetrahydronaphthyl und Sauerstoff.

$1/100$ Mol Tetrahydro-*ar*- α -brom-naphthalin (2.1 g) wurden nach Cook und Lawrence³⁸⁾ in die Organometallverbindung übergeführt. In die braune Lösung wurde ein mäßiger Sauerstoff-Strom eingeleitet. Es trat Wärmeentwicklung ein, und der Äther begann zu siedeln. Der Rückstand wurde nach dem Zersetzen mit Wasser und Säure im Hochvakuum sublimiert. Dabei erhielten wir ein gut krystallisiertes Sublimat. Schmp. 68—69°. Ausb. 700 mg (47% d. Th.). Nach Eigenschaften und Analyse war es *ar*-Tetraol.

4.900 mg Sbst.: 14.600 mg CO₂, 3.610 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O (148.1). Ber. C 81.08, H 8.24. Gef. C 81.26, H 8.17.

Lithium-benzyl und Sauerstoff.

Lithium-benzyl wurde nach der Vorschrift von W. Schlenk jun.³⁹⁾ bereitet. Die ätherische Lösung wurde mit Sauerstoff umgesetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers wurden aus einem 0.1 Mol-Versuch 6 g Öl erhalten. Dieses wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Vorlauf, der zwischen 125 und 138° überging, bestand aus 750 mg Benzylchlorid (10%). Der Hauptlauf destillierte zwischen 195 und 210° über und bestand aus 3 g Benzylalkohol (28%), das als Carbanilsäurebenzylester vom Schmp. 78° identifiziert wurde. Es zeigte mit dem Urethan aus reinem Benzylalkohol keine Schmelzpunktsdepression. Der Nachlauf (Siedegrenzen 275—290°) bestand aus 1.3 g Dibenzyl (14%) vom Schmp. 51—52°. Der Mischschmelzpunkt mit Dibenzyl zeigte keine Erniedrigung.

Chinhydron aus Quinquiphenyl-dihydroquinquiphenyl.

Zu einer Benzol-Lösung von 1.1 g ($1/100$ Mol) *p*-Cyclohexandion wurde unter Stickstoff eine ätherische Lösung von *p*-Lithium-diphenyl gegeben. Die metallorganische Verbindung wurde nach der oben angegebenen Methode aus $3/100$ Mol. *p*-Bromdiphenyl hergestellt und von unverbrauchten Lithiumschnitzeln abgegossen. Unter Trübung der Lösung trat eine geringe Wärmetönung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde auf einem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit hatte sich im Reaktionsgefäß eine feste Masse abgeschieden. Der Äther wurde nach Zugabe von trockenem Benzol abdestilliert, um die Temperatur bis zum Kochpunkt des Benzols steigern zu können. Die Benzol-Lösung wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbad im Sieden gehalten und hierauf mit Wasser zersetzt. Das abgesaugte graue

³⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **138**, 1431 [1936].

³⁹⁾ Beiträge zur Kenntnis der lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen. Dissertat., Techn. Hochschule Berlin, S. 19 und S. 43 [1929]. Vergl. auch K. Ziegler u. F. Dersch, B. **64**, 450 [1931].

Pulver wurde an der Luft leuchtend citronengelb. Ausb. 3.3 g (87% d. Th.). Es wurde durch Umkrystallisieren, aus Chinolin oder durch Hochvakuum-sublimation gereinigt. Schmp. 362—363°.

4.387 mg Sbst.: 15.115 mg CO₂, 2.350 mg H₂O.

C₃₀H₂₈ (383.18). Ber. C 93.95, H 6.05. Gef. C 94.00, H 6.00.

Quinquiphenyl.

500 mg Quinquiphenyl - dihydroquinquiphenyl - chinhydron wurden mit der gleichen Menge Selen vermischt und im Metallbad auf etwa 300° erhitzt. Nach 3 Stdn. war die Dehydrierung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chinolin ausgekocht. Zur vollständigen Trennung von Selen wurde der Kohlenwasserstoff im Hochvakuum sublimiert. Ausb. 400 mg (80% d. Th.). Schmp. 388—389°, in Übereinstimmung mit O. Gerngroß und M. Dunkel⁴⁰⁾.

4.882 mg Sbst.: 16.850 mg CO₂, 2.533 mg H₂O.

C₃₀H₂₂ (382). Ber. C 94.25, H 5.75. Gef. C 94.13, H 5.8.

Bis-[2.3-dimethyl-butadien]-benzo-(9.10)-diphenyl-dichinol.

Zu einer Lösung von $\frac{6}{100}$ Mol Lithiumphenyl wurde eine Suspension von $\frac{2}{100}$ Mol (5.4 g) Bis-[2.3-dimethyl-butadien]-benzochinon, das nach G. T. Morgan und E. A. Coulson⁴¹⁾ bereitet worden war, in Benzol gegeben. Nach 1-stdg. Sieden hatte sich ein dicker weißer Niederschlag abgeschieden. Die Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Das getrocknete Benzol wurde im Vak. abdestilliert, und der weiße Rückstand aus Ligroin-Benzol umkrystallisiert. Ausb. 5.4 g (63% d. Th.). Schmp. 223—224°. Das Carbinol gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Halochromie.

5.002 mg Sbst. (im Hochvakuum sublim.): 15.400 mg CO₂, 3.750 mg H₂O.

C₃₀H₃₆O₂ (428.3). Ber. C 84.06, H 8.47. Gef. C 84.00, H 8.39.

2.3.6.7-Tetramethyl-9.10-diphenyl-anthracen.

500 mg Carbinol wurden mit 500 mg Selen gemischt und im Metallbad bei 270° dehydriert. Dabei sublimierte der entstandene Kohlenwasserstoff in schönen gelben Nadeln an die kalten Stellen des Kolbens. Das Tetramethyl-diphenyl-anthracen wurde durch Auskochen mit Benzol dem Selen entzogen. Der Kohlenwasserstoff krystallisierte aus Benzol wie zuvor. Die Benzol- und Acetonlösungen zeigen blaue Fluoreszenz. Ausb. 430 mg (95% d. Th.).

Zur Analyse mußte es zur Entfernung der letzten Spuren Selen mehrmals im Hochvakuum sublimiert werden. Schmp. 284—285°.

5.013 mg Sbst.: 17.095 mg CO₂, 3.190 mg H₂O.

C₃₀H₂₆ (386.2). Ber. C 93.22, H 6.78. Gef. C 93.02, H 7.12.

⁴⁰⁾ B. 57, 746 [1924].

⁴¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 2323.