

Zusammenfassung: Es wird die Hydrierung von Zimtsäureäthylester in alkohol. Lösung an Platin sowohl bei konst. Temperatur und wechselnder Giftmenge wie bei konst. Giftmenge und wechselnder Temperatur untersucht. Beide Versuchsgruppen lassen sich durch die Annahme einer abgestuften energetischen Qualität der akt. Zentren verstehen. Insbesondere erlaubt diese Annahme, die Herstellungstemperatur des Katalysators richtig zurückzuberechnen, ein Zeichen dafür, daß auch bei instabilen Kontakten zwischen den akt. Zentren ein metastabiles therm. Gleichgewicht bestehen kann. Es wird vermutet, daß Oberflächenatome in einer großen Reihe von kristallographischen Lagen nacheinander vergiftet werden.

### 57. Georg Wittig und Günther Harborth: Über das Verhalten nichtaromatischer Halogenide und Äther gegenüber Phenyl-lithium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

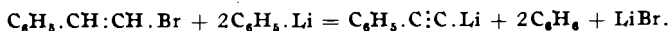
(Eingegangen am 8. Februar 1944.)

Mehrere Arbeiten über die Metallisierbarkeit von halogenierten und methoxylierten Benzolderivaten mit Phenyl-lithium<sup>1)</sup> führten zu dem Ergebnis, daß mit zunehmend elektronegativer (elektronenanziehendem) Charakter von X in dem System:



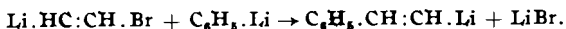
die C—H-Bindung zunehmend polarisiert wird und rückwirkend die C—X-Bindung mit zunehmend elektropositivem (elektronenabstoßendem) Charakter des Gegenliganden (Ersatz von H durch Li). Die verstärkte Polarisierung äußert sich in beiden Fällen in einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit und damit zusammenhängenden verminderten Haftfestigkeit der an der Äthylenbindung sitzenden Substituenten X, H oder Li<sup>2)</sup>.

Da es von Interesse war zu erfahren, wieweit diese Gesetzmäßigkeit für substituierte Olefine und Paraffine zutrifft, wurden auch nichtaromatische Halogenide und Äther in die Untersuchungen einbezogen. Bereits bekannt ist die Reaktionsweise des  $\omega$ -Brom-styrols<sup>3)</sup>, das bei der Einwirkung von Phenyl-lithium Bromwasserstoff abspaltet und quantitativ in das metallierte Phenyl-acetylen übergeht:



Analog reagiert das  $\omega$ -Chlor-styrol<sup>4)</sup>. Es gelang nicht, metallierte Zwischenprodukte vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{Li}) : \text{CH} \cdot \text{Hal}$  etwa mit Benzophenon abzufangen, da sich das Halogen bei der Metallierung bzw. Anionisierung des Moleküls augenblicklich vom Kohlenstoff unter Bildung von Lithiumhalogenid ablöst.

Zur Untersuchung gelangte zunächst das Vinylbromid, das bei seiner Metallierung entweder (in Analogie zum Styrylbromid) Acetylen bilden oder (entsprechend dem Brombenzol) mit noch vorhandenem Phenyl-lithium Styrol liefern sollte:



<sup>1)</sup> Wittig u. Fuhrmann, B. **78**, 1197 [1940]; Wittig u. Merkle, B. **75**, 1496 [1942].    <sup>2)</sup> Wittig, Naturwiss. **30**, 696 [1942].

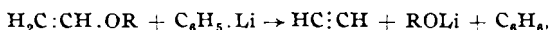
<sup>3)</sup> Wittig u. Witt, B. **74**, 1480 [1941].

<sup>4)</sup> Vergl. die nachfolgende Arbeit S. 315.

Es entsteht ausschließlich Acetylen, das in einer Folgereaktion seinen sauren Wasserstoff gegen Lithium austauscht. Anzeichen einer Polymerisation

des metallierten Vinylbromids bzw. seines dipolaren Zerfallsproduktes  $\overset{(-)}{C} \equiv \overset{(+)}{C}H$  konnten nicht gefunden werden. Der Ladungsausgleich unter Bildung von Acetylen erfolgt also so rasch, daß eine Kondensation von Molekül zu Molekül unmöglich gemacht wird.

Da Anisol im Gegensatz zu den Halogenbenzolen ein stabiles Metallierungsprodukt (*o*-Lithium-anisol) liefert, wurden jetzt Vinyläther auf ihr Verhalten gegen Phenyl-lithium geprüft, in der Erwartung, daß hier faßbare Lithiumderivate  $Li \cdot HC \equiv CH \cdot OR$  gebildet werden. Es stellte sich jedoch heraus, daß wie beim Vinylbromid eine Spaltungsreaktion eintritt:



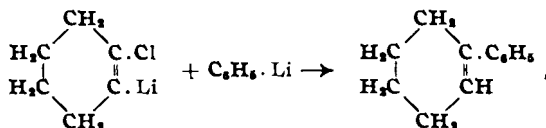
und daß selbst bei vorzeitigem Abbruch der Umsetzung weder mit Benzophenon noch mit Benzoylchlorid oder Benzylchlorid ein Metallierungsprodukt abzufangen ist. Während die Acetylenbildung beim Vinylbromid in wenigen Minuten beendet ist, beansprucht sie beim Vinyl-phenyläther einige Stunden und beim Vinyl-isobutyläther mehrere Tage.

Die Metallierungsgeschwindigkeiten wachsen also in der Reihe



da die Protonenbeweglichkeiten mit sich verstärkendem elektronegativen Charakter der Schlüsselatome zunehmen. Mit der Abspaltung des Protons löst sich auch der Gegenligand Br bzw. OR anionisch vom Kohlenstoff, da seine Haftfestigkeit durch die positive Aufladung von C vermindert ist.

Schließlich wurde das 1-Chlor-cyclohexen mit Phenyl-lithium umgesetzt, da hier die Bildung eines Acetylderivates, des Cyclohexins, aus stereochemischen Gründen ausgeschlossen erscheint, und da somit die Möglichkeit der Entstehung eines stabileren metallierten Halogenids gegeben war. Sein Nachweis gelang auch hier nicht, da das Lithiumderivat mit seinem reaktionsfähigen Chlor sofort mit Phenyl-lithium Phenyl-cyclohexen liefert:

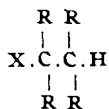


das zum Konstitutionsbeweis zur  $\delta$ -Benzoyl-*n*-valeriansäure oxydiert wurde<sup>5)</sup>.

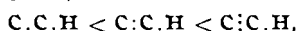
Bei den untersuchten ungesättigten Halogeniden und Äthern lassen sich also keine metallierten Derivate abfangen, da diese in spontan erfolgenden Ausweichreaktionen entweder Acetylen bilden oder, wo das aus sterischen

<sup>5)</sup> Neben dem Phenyl-cyclohexen wurde Diphenyl isoliert, das nicht bei der Herstellung von Phenyl-lithium aus Brombenzol und Lithium entstanden sein kann. Das Auftreten von Diphenyl dürfte so zu erklären sein, daß aus dem primär entstandenen metallierten Phenyl-cyclohexen unter Abspaltung von Lithiumhydrid zunächst Phenyl-cyclohexadien gebildet wird, das nach Austausch eines weiteren Wasserstoffatoms gegen Metall wieder Lithiumhydrid abspaltet und dabei in Diphenyl übergeht. Diese Art der Dehydrierung ist bereits von Gilman (Journ. org. Chemistry **3**, 111 [1938]) an analogen Beispielen beobachtet worden. Weiterhin ist bekannt, daß sich Äthyl-natrium beim Erwärmen in Äthylen und Natriumhydrid zersetzt.

Gründen nicht möglich ist, sich mit Phenyl-lithium kondensieren. In diesem Zusammenhang interessierte das Verhalten gesättigter Halogenide und Äther, die ihren Wasserstoff sehr viel schwieriger gegen Lithium austauschen sollten, da die Induktionseffekte der Schlüsselatome X durch einfache Kohlenstoffbindungen:

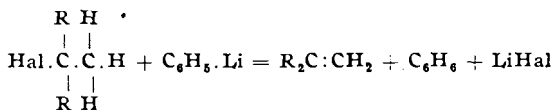


schlechter als durch C:C-Bindungen geleitet werden<sup>6)</sup>. Außerdem ist bereits die Protonenbeweglichkeit des unsubstituierten Äthans kleiner als die des Äthylens oder Benzols, wie aus der unterschiedlichen Metallierbarkeit der Kohlenwasserstoffe hervorgeht<sup>7)</sup>. Es besteht also eine „Aciditätsreihe“



in der die Beweglichkeit des Wasserstoffs von links nach rechts zunimmt. Der Äthylen-Wasserstoff, der hinsichtlich seiner Acidität demnach eine Mittelstellung zwischen dem Äthan- und Acetylen-Wasserstoff einnimmt, ist außerdem „saurer“ als der Benzol-Wasserstoff, da der oben beschriebene Vinyl-phenyl-äther bei der Einwirkung von Phenyl-lithium ein Proton am Vinyl und nicht am Phenyl gegen Metall austauscht<sup>8)</sup>.

Tatsächlich reagieren gesättigte Halogenide sehr viel träger mit Phenyl-lithium als die entsprechenden ungesättigten Derivate. So wird Cyclohexylfluorid auch bei mehrstündigem Erhitzen mit lithiumorganischen Verbindungen auf 100° nicht angegriffen<sup>9)</sup>, während das erwähnte Cyclohexenylchlorid bei 100° rasch in Phenyl-cyclohexen übergeht. Fernerhin zeigt sich, daß in der Reihe der gesättigten Halogenide — umgekehrt als in der der ungesättigten (olefinischen und aromatischen) Halogenide — die Reaktionsfähigkeit von den Fluoriden über die Chloride und Bromide zu den Jodiden hin zunimmt. So liefert *tert.* Butyljodid bei der Einwirkung von Phenyl-lithium schneller Isobutylen als das Bromid und dieses wieder leichter als das Chlorid<sup>9)</sup>:



Dieses gegensätzliche Verhalten ungesättigter und gesättigter Halogenide bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung ist auf die unterschiedliche

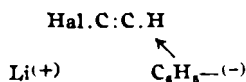
<sup>6)</sup> Vergl. die Dissoziationskonstanten entsprechend substituierter Carbonsäuren.

<sup>7)</sup> Nach Schorigin (B. 41, 2711 [1908], 43, 1938 [1910]) setzt sich Benzol mit Äthyl-natrium zu Phenyl-natrium und Äthan um.

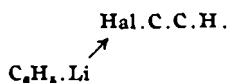
<sup>8)</sup> Da am Kohlenstoff haftender Wasserstoff, der gegenüber Phenyl-lithium anspricht, nicht gegen Deuterium-Ionen austauschbar ist, so werden durch vergleichende Metallierungsreaktionen Protonenbeweglichkeiten viel subtiler Natur erfaßt, als das bisher in der Deuteriumchemie möglich war. Die die Metallierungsgeschwindigkeiten bestimmenden Aktivierungsenergien, die für die Spaltung der C—H-Bindung in Proton und anionischen Molekülrest aufzuwenden sind, werden um so kleiner sein, je mehr der ionische Zustand der C—H-Bindung durch induzierende Substituenten im Molekül bereits vorgezeichnet ist.

<sup>9)</sup> Wittig u. Witt, B. 74, 1482 [1941].

Beweglichkeit (Haftfestigkeit) der Protonen und Halogenatome am Kohlenstoff zurückzuführen. Protonen an C:C-Bindungen sind beweglicher als an C—C-Bindungen; Halogenatome dagegen haften an Kohlenstoffdoppelbindungen fester als an Einfachbindungen. Daher ist die schwache Stelle im Vinylhalogenid das Proton, das zuerst abgelöst wird:



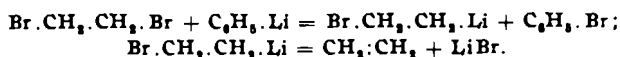
Bei den gesättigten Halogeniden dagegen haftet das Proton zu fest, der Eingriff erfolgt daher am Halogen, dessen ionogene Abtrennbarkeit unter dem Einfluß von Lösungsmittel (Äther) und Phenyl-lithium durch die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der Halogensubstituenten bestimmt ist:



Jod-Ionen werden daher leichter als Chlor-Ionen bei Annäherung des Reagenses vom Kohlenstoff abzulösen sein. Nach der ionogenen Abspaltung des Protons bzw. Halogens wird sich der Gegenligand spontan vom Nachbarligand trennen<sup>10)</sup>.

Auch Äthylendichlorid spaltet bei Umsetzung mit Phenyl-lithium Halogenwasserstoff ab, wobei über Vinylchlorid als Zwischenprodukt Acetylen entsteht. Ein intermediäres Metallierungsprodukt ließ sich auch bei dieser sehr lebhaften Reaktion nicht abfangen.

Ganz anders verhält sich das Äthylendibromid, das sich mit Phenyl-lithium zu Äthylen und Brombenzol umsetzt. Hier erfolgt also ein Austausch von Halogen gegen Metall — in Analogie zum *o*-Brom-anisol, das hierbei *o*-Lithium-anisol und Brombenzol liefert<sup>11)</sup>. Der Chemismus der augenblicklich und quantitativ ablaufenden Umsetzung ist demnach der folgende:



Zum Unterschied vom Äthylendichlorid, das über eine Wasserstoff-Metall-Austauschreaktion in Acetylen übergeht, bildet also Äthylendibromid über eine Halogen-Metall-Austauschreaktion Äthylen, da das leichter polarisierbare Brom unter dem induzierenden Einfluß des benachbarten Halogens kationisch vom Kohlenstoff abtrennbar ist.

Daß sich ein derartiger kationischer Zustand des Halogens erst unter der Nahwirkung der metallorganischen Verbindung ausbildet, beweist das vom Phenyl-lithium abweichende Verhalten des 1.1-Diphenyl-äthylkaliums<sup>12)</sup> gegenüber Äthylendibromid. Die kaliumorganische Verbindung verwandelt das Dihalogenid unter Abspaltung von zwei Mol. Bromwasserstoff in Acetylen, wobei gleichzeitig 1.1-Diphenyl-äthan entsteht. Hier wird also nicht Brom, sondern Wasserstoff gegen Metall ausgetauscht, wie bei der Umsetzung von Äthylendichlorid mit Phenyl-lithium.

<sup>10)</sup> Vergl. dazu die Arbeiten von Ingold u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London 1927, 997, 1927, 1271, 1280.

<sup>11)</sup> Wittig u. Fuhrmann, B. 73, 1198 [1940].

<sup>12)</sup> Ziegler u. Schnell, A. 487, 231 [1924].

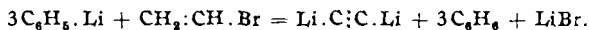


Aus den vorliegenden Versuchen folgt, daß metallierte Halogenide und Äther vom Typus X.C:C.Li und X.C.C.Li nicht darstellbar sind, da sie spontan LiX abspalten. In der aromatischen Reihe sind die metallierten Äther zu fassen, während die Halogenide im Augenblick ihrer Metallierung ebenfalls weiterreagieren.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Reihe der ungesättigten Halogenide und Äther.

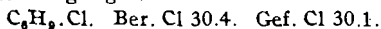
Vinylbromid: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (4.5 g) Vinylbromid vom Sdp. 16° (Heyl & Co.) in 55 ccm absol. Äther ließ man 0.05 Mol Phenyl-lithium in 45 ccm Äther langsam zutropfen, wobei das Schlenk-Rohr mit Eis gekühlt wurde. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurden 0.05 Mol Benzophenon hinzugefügt. Am nächsten Tage goß man das Reaktionsgemisch in Wasser, hob die äther. Schicht ab und titrierte die wäbr. Lösung auf ihren LiOH-Gehalt. Es wurden 66% LiOH (bez. auf die angewandte Menge Phenyl-lithium) gefunden, entsprechend dem Reaktionsverlauf:



Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der kristalline Rückstand mit Petroläther verrieben und aus Benzol umkristallisiert. Das entstandene 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4) schmolz bei 196—197°. Ausb. 4.5 g. Mit konz. Schwefelsäure zeigt es eine gelbgrüne Halochromie.

1-Chlor-cyclohexen-(1): Zur Darstellung<sup>14)</sup> wurden in eine Lösung von 50 g Cyclohexanon in 200 ccm Äther unter anfänglicher Eiskühlung und gutem Umschütteln 100 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen. Die Umsetzung erfolgte zunächst ohne Gasentwicklung, später trat Abspaltung von HCl ein; nach beendeter Reaktion hatte die Lösung einen violetten Farbton angenommen. — Durch Zusatz von Eis wurde nicht-umgesetztes Pentachlorid zersetzt. Die äther. Schicht wurde zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Wasser durchgeschüttelt und zur Befreiung vom überschüss. Cyclohexanon mit Bisulfitlauge behandelt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wurde das erhaltene Gemisch von Chlor-cyclohexen und 1.1-Dichlor-cyclohexan destilliert, wobei dieses unter Abspaltung von HCl in Chlor-cyclohexen übergeht. Sdp. 142—144°. Ausb. etwa 40% d. Th., bezogen auf die angewandte Menge Cyclohexanon.

13.632 mg Sbst.: 16.570 mg AgCl.



Umsetzung von 1-Chlor-cyclohexen-(1) mit Phenyl-lithium: Eine Lösung von 0.05 Mol (5.8 g) Chlor-cyclohexen und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther wurde 15 Min. auf 100° erhitzt und dann in Wasser gegossen (53% LiOH zurück). Die fraktionierte Destillation der äther. Schicht bei 12 mm lieferte 2.9 g 1-Chlor-cyclohexen-(1) vom Sdp. 38—40° und 0.9 g 1-Phenyl-cyclohexen-(1) vom Sdp. 115—117°. Als Rückstand verblieb ein braunes Harz.

Zur Identifizierung des Phenyl-cyclohexens wurde dieses mit Kaliumpermanganat in Aceton zur  $\delta$ -Benzoyl-*n*-valeriansäure<sup>15)</sup> oxidiert, Schmp. aus Benzol 75—76°.

<sup>14)</sup> Vergl. Markownikoff, A. 302, 11 [1898]; Skita u. Ritter, B. 44, 674 [1911].

<sup>15)</sup> v. Auwers u. Treppmann, B. 48, 1217 [1915].

Ein Vergleichspräparat wurde so dargestellt: Cyclohexanon vereinigt sich mit der äquivalenten Menge Phenyl-lithium zu 1-Phenyl-cyclohexanol-(1), das bei 4-stdg. Erhitzen in Essigsäureanhydrid auf 160° in Phenyl-cyclohexen übergeht. Dieses wurde wie oben zur  $\delta$ -Benzoyl-*n*-valeriansäure oxydiert, die mit dem anderen Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Ein weiterer Ansatz von Chlor-cyclohexen mit Phenyl-lithium wurde 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Der beim Öffnen des Rohres auftretende Druck deutet darauf hin, daß das lithiumorganische Reagens den Äther z. T. zersetzt hat, wobei Benzol einerseits und Äthylen und Lithiumäthylat andererseits gebildet wurden. Nach dem Eingießen in Wasser (53% LiOH zurück) konnte in der äther. Schicht der erwartete Alkohol mit der Jodoformprobe nachgewiesen werden.

Bei der fraktionierten Destillation gewann man neben Chlor-cyclohexen ein bei 78—80° (0.4 mm) übergehendes Öl, das erstarrte: 1.3 g Diphenyl (nach Abzug des in der Phenyl-lithium-Lösung enthaltenen Diphenyls). Schmp. aus Methanol 68—69°; Mischprobe.

Vinyl-isobutyläther: Eine Lösung von 0.05 Mol Vinyl-isobutyläther<sup>16)</sup> vom Sdp. 81—82° und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 50 ccm Äther wurde nach 20-tägigem Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzoylchlorid versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Nach dem Eingießen in Wasser schüttelte man die äther. Schicht mit Sodalösung durch und unterwarf sie einer fraktionierten Destillation: 0.6 g Vinyl-isobutyläther vom Sdp.<sub>12</sub> 30—32° und 2.8 g Benzoessäure-isobutylester vom Sdp.<sub>12</sub> 110 bis 115° (Ausbeute 31% d. Theorie).

$C_{11}H_{14}O_2$  (Benzoessäure-isobutylester). Ber. C 74.2, H 7.9. Gef. C 74.7, H 7.5.

Vinyl-phenyläther: Eine Lösung von 0.05 Mol Vinyl-phenyläther<sup>16)</sup>, Sdp.<sub>12</sub> 43—45°, und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 60 ccm Äther wurde nach dem Stehenlassen über Nacht hydrolysiert. Die äther. Schicht lieferte 3.4 g (= 57% d. Th.) Vinyl-phenyläther vom Sdp.<sub>12</sub> 43—45° zurück.

Die wäßr. Schicht wurde nach dem Ansäuern wiederholt ausgeäthert. Aus dem Äther gewann man 1.8 g Phenol; Ausb. 38% d. Theorie.

## B. Reihe der gesättigten Halogenide und Äther.

1.2-Dichlor-äthan: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (4.9 g) Äthylenchlorid vom Sdp. 81—82° (Heyl & Co.) in 5 ccm Äther ließ man unter Eiskühlung eine solche von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 45 ccm Äther zutropfen. Nach beendeter Reaktion (Erwärmung) hatte sich eine dicke farblose Fällung von Monolithium- und Dilithium-acetylenid gebildet. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen (29% LiOH zurück) und die äther. Schicht, in der das Acetylen mit ammoniakalischem Kupfer(I)-chlorid nachweisbar war, getrocknet. Die nachfolgende Destillation lieferte ein Gemisch von Benzol und Äthylendichlorid vom Sdp. 60—80°.

Zu einem gleichen Ansatz fügte man nach beendeter Umsetzung 0.05 Mol Benzophenon und zersetzte ihn nach 3 Stdn. mit Wasser (29% LiOH zurück). Die äther. Schicht wurde vom Lösungsmittel, Benzol und unveränderten Äthylendichlorid befreit. Den erstarrenden Rückstand verrieb man mit Petroläther, wobei 3.9 g ungelöst blieben. Das erhaltene 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Cyclo-

<sup>16)</sup> Für die freundliche Überlassung der Vinyläther danken wir der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen.

hexan bei 194—195<sup>0</sup> und gab mit dem oben (S. 311) erhaltenen sowie mit einem Vergleichspräparat<sup>17)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung. — Im Petroläther hatte sich Benzophenon (5 g) und das aus Monolithium-acetylenid und Benzophenon gebildete Acetylenyldiphenyl-carbinol gelöst, das sich vom Keton nicht abtrennen ließ, aber auf Grund seiner tiefgrünen Halochromie in konz. Schwefelsäure nachzuweisen war.

1-Chlor-2-brom-äthan: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (7.2 g) Äthylen-chlorobromid vom Sdp. 104—105<sup>0</sup> (Heyl & Co.) in 10 ccm Äther ließ man unter Eiskühlung 0.05 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther zutropfen, wobei Äthylen entwickelt wurde. Nach der Hydrolyse (8% LiOH zurück) gewann man 7.1 g Brombenzol vom Sdp.<sub>11</sub> 40—42<sup>0</sup>. Ausb. 90% d. Theorie.

Ein zweiter Ansatz wurde sofort nach der Vereinigung der beiden Reaktionskomponenten mit 0.05 Mol Benzaldehyd versetzt, um mögliche Metallierungsprodukte abzufangen. Nach der Hydrolyse (12% LiOH zurück) gewann man 6.9 g (88%) Brombenzol vom Sdp.<sub>12</sub> 42—43<sup>0</sup>. Der Benzaldehyd wurde nahezu quantitativ zurückerhalten.

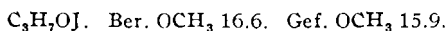
1.2-Dibrom-äthan: Ein dem Äthylenchlorobromid entsprechender Ansatz von 0.05 Mol Äthylendibromid und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther lieferte neben gasförmig entweichendem Äthylen 7.2 g Brombenzol vom Sdp.<sub>11</sub> 41—42<sup>0</sup>. Ausbeute 92%.

1.2-Dijod-äthan: Aus einer Mischung von 0.05 Mol Äthylendijodid vom Schmp. 79—80<sup>0</sup> (Heyl & Co.) und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther (Eiskühlung, Äthylenentwicklung) gewann man 8.5 g Jodbenzol vom Sdp.<sub>13</sub> 69—70<sup>0</sup>. Ausb. 83%.

1.2-Dibrom-cyclohexan: Eine Mischung von 0.05 Mol Cyclohexen-dibromid vom Sdp.<sub>11</sub> 92—94<sup>0</sup> und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther erwärmte sich bis zum Sieden des Lösungsmittels, wobei sich Lithiumbromid abschied. Nach der Hydrolyse (8% LiOH zurück) wurde der Äther und das gebildete Cyclohexen abdestilliert. Die nachfolgende Fraktionierung lieferte: 7.1 g (91%) Brombenzol vom Sdp.<sub>11</sub> 41—42<sup>0</sup> und 0.8 g Dibrom-cyclohexan vom Sdp.<sub>11</sub> 92—94<sup>0</sup>.

Das Cyclohexen wurde durch Anlagerung von Brom in Dibrom-cyclohexan übergeführt. Ausb. 80%.

1-Jod-2-methoxy-äthan: Das nach Clarke<sup>18)</sup> dargestellte 1-Jod-2-methoxy-äthan lieferte folgende Analyse:



0.025 Mol (4.7 g) dieses Präparates vereinigte man mit 0.025 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther unter Eiskühlung. Nach der Hydrolyse (94% LiOH zurück) erhielt man 4.3 g Jodbenzol vom Sdp.<sub>12</sub> 69—70<sup>0</sup>. Ausb. 84%.

Ein gleicher Ansatz wurde unmittelbar nach der Vereinigung der Komponenten mit 0.025 Mol Benzophenon versetzt und nach mehrstündigem Stehenlassen in Wasser gegossen (96% LiOH zurück). Nach dem Abdestillieren des Jodbenzols (4.2 g) verblieb als Rückstand das erstarrende Benzophenon. Rückgewinnung quantitativ.

Glykol-dimethyläther: Man vereinigte 0.05 Mol Glykol-dimethyläther, der zur Trocknung und Befreiung von Alkohol über Natrium destilliert

<sup>17)</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G. (Nicodemus u. Michael), Dtsch. Reichs-Pat. 636456, Kl. 120 v. 11. 3. 34, ausg. 19. 10. 36.

<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 1806 [1912].

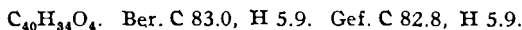


war (Sdp. 80—82°), mit 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 50 ccm Äther. Hierbei bildet sich sofort ein geringer Niederschlag. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der unveränderte Glykol-dimethyläther zurückgewonnen.

Zu einem gleichen Ansatz fügte man nach 2-stdg. Erhitzen auf 100° 0.05 Mol Benzophenon und ließ die Mischung 24 Stdn. stehen. Nach dem Abdestillieren von Äther, Benzol und Glykol-dimethyläther verblieb das erstarrende Benzophenon. Ausb. nahezu quantitativ. Daß im Rückstand in geringen Mengen Acetylenyl-diphenylcarbinol enthalten war (vergl. S. 313), deutet das Auftreten einer schwachgrünen Halochromie bei Zusatz von konz. Schwefelsäure an.

Glykol-diphenyläther: 0.05 Mol (10.7 g) Glykol-diphenyläther<sup>19)</sup> vom Schmp. 98—99° und 0.1 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther wurden 1 Stde. auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Äthylen, das durch Zersetzung des Diäthyläthers entstanden war. Nach dem Eingießen in Wasser konnte man 8.9 g Glykol-diphenyläther zurückgewinnen. Aus der alkalisch-wäßr. Schicht wurden durch Ansäuern und Ausäthern 1.5 g Phenol erhalten.

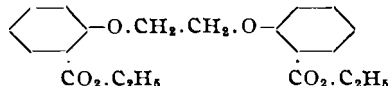
Ein gleicher Ansatz wurde nach 1-stdg. Erhitzen auf 100° mit 0.05 Mol Benzophenon umgesetzt und nach mehrstündigem Stehenlassen in Wasser gegossen. Aus der wäßr. Schicht ließen sich wieder 1.4 g Phenol isolieren. Aus der äther. Schicht krystallisierten nach dem Verjagen des Lösungsmittels 5.4 g Glykol-diphenyläther aus, der abgesaugt wurde. Den Rückstand befreite man im Hochvak. vom noch vorhandenen Glykol-diphenyläther und vom überschüss. Benzophenon. Das verbliebene Öl wurde beim Anreiben mit Methanol fest. Der in siedendem Methanol unlösliche Anteil wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Der erhaltene 2,2'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyläther des Glykols schmolz bei 208—209°. Rote Halochromie in konz. Schwefelsäure.



Nach Erkalten der methanol. Mutterlauge krystallisierte der 2-[Diphenyl-oxy-methyl]-diphenyläther des Glykols aus, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 102—103° schmolz.



Synthese des 2,2'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyläthers des Glykols: Zu einem großen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in Äther wurde 2,2'-Bis-carbäthoxy-diphenyläther des Glykols<sup>20)</sup> zugegeben. Die sofort einsetzende Reaktion wurde durch 1-stdg.



Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Nach dem Zersetzen mit Eis und verd. Salzsäure, nach dem Abheben der äther. Schicht und dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der erstarrende Rückstand mit Benzin ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert. Nach weiterem Umlösen aus Benzol schmolz das Vergleichspräparat bei 206—207° und gab mit dem oben erhaltenen Diritanolderivat keine Schmelzpunktserniedrigung.

<sup>19)</sup> Dargestellt nach Bischoff u. Fröhlich, B. 40, 2789 [1907].

<sup>20)</sup> Dargestellt nach Weddige, Journ. prakt. Chem. 21, 126 [1880].