

rote Abscheidung. Diese wurde nach gutem Durcharbeiten mit Äthanol in heißem Eisessig gelöst und ergab ein rotes Pulver, in dem mit dem Mikroskop krystallin erstarrte Öltröpfchen zu erkennen waren, und das bei 75° zu einer roten Flüssigkeit zusammensinterte.

5.) Umsetzung von 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zu Tetra-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und 5-Äthoxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[bis-(4-äthoxy-phenyl)-methyl]-inden (VIII; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H).

Die nach 4–5-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g Dichlor-tetraäthoxyphenylbuten in 40 ccm Amylalkohol mit einer Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm reinem Äthanol (unter Rückfluß) ausgeschiedenen orangegelben Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Erhalten wurden 0.4 g Tetra-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien vom Schmp. 229° (korr.<sup>26</sup>).

Der nach dem Abtreiben von Amyl- und Äthylalkohol aus der vom Butatrien abgetrennten Mutterlauge mit Wasserdampf verbliebene Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Er hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers einen gelben Rückstand, der in 10 ccm Äthanol auf dem siedenden Wasserbade gelöst und nach Zusatz von 2 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht wurde, wobei sich rote Öltröpfchen abschieden. Nach 1½-stdg. Kochen wurden weitere 5 ccm Äthanol zugefügt und noch 4 Stdn. gekocht. Die Flüssigkeit sah gelblich-grün aus und hatte rotes Öl ausgeschieden, das nach Zusatz von Wasser mit Äther aufgenommen wurde. Der Ätherauszug wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, wobei seine Farbe von Gelbgrün in Tiefrot überging, dann mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der hierbei erhaltene rote ölige Rückstand wurde beim Verreiben mit wenig Äther krystallin und beim Stehen im Exsiccator vollkommen fest. Mit wenig Äthanol + Essigester wurde ein rotes Krystallpulver erhalten, das beim Umkrystallisieren aus heißem Äthanol das Inden-Derivat manchmal in prachtvoll roten Krystallen vom Schmp. 123°, manchmal auch in orangegelben Nadeln, welche bei 123° rot wurden und bei 125° schmolzen, lieferte.

#### 64. Karl Ziegler und Adolf Wenz: Zum Problem der optisch aktiven alkaliorganischen Verbindungen (Stereochemische Studien, III).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Februar 1950.)

Optisch aktives 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren wird bei Umwandlung in seine 9-Lithium-Verbindung und Rückgewinnung aus dieser inaktiv.

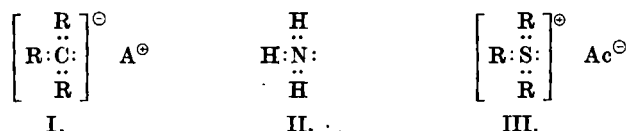
Vor 16 Jahren haben wir mit einer Arbeit über „Die Racemisation optisch aktiver Sulfin säureester“<sup>1)</sup> einen Teil einer Untersuchung bekanntgegeben, die wir damals der Stereochemie von Verbindungen mit koordinativ dreizähligen Zentralatomen gewidmet hatten, und die ausführlich in der Dissertation<sup>2)</sup> des einen von uns (W.) beschrieben ist. Die bisher nicht in einer Zeitschrift veröffentlichten Teile betreffen einerseits den – negativ verlaufenen – Versuch, die

<sup>26)</sup> K. Brand u. O. Horn, Journ. prakt. Chem. [2] 115, 369 [1927].

<sup>1)</sup> A. 511, 109 [1934].

<sup>2)</sup> A. Wenz, Untersuchungen über die räumliche Stabilität von Verbindungen mit Zentralatomen der Koordinationszahl Drei, Dissertat. Heidelberg 1934.

bekannte Arbeit von W. J. Pope und St. J. Peachey<sup>3)</sup> über die optisch aktiven Salze des Methyl-äthyl-propyl-zinnhydroxyds zu reproduzieren, andererseits eine Untersuchung über die Frage, ob alkalimetallorganische Verbindungen mit dem Metall am *asymm.* C-atom in optisch aktiver Form existieren können. Faßt man Alkaliäthyle als vollkommen heteropolar gebaut auf – was wir aber nicht unbedingt für alle derartigen Verbindungen gelten lassen wollen –, so wären sie durch die Elektronenformel I wiederzugeben. Das negative Ion entspricht in seiner Konstitution dem Ammoniak (II), aber auch den Sulfonium-Ionen (III). Die Pyramidenkonfiguration des Ammoniaks ist nicht stabil, die



(A = Alkalimetall)

der Sulfoniumsalze ist recht beständig. Würden sich die alkaliorganischen Verbindungen in ihrem stereochemischen Verhalten mehr dem Ammoniak oder mehr den Sulfoniumsalzen anschließen? Die Prüfung dieser Frage schien uns aus verschiedenen Gründen wichtig, u.a. auch deshalb, weil W. Schlenk und E. Bergmann<sup>4)</sup> damals glaubten, für Natrium- bzw. Lithiumadditionsprodukte des Stilbens Unterschiede von der Art der Verschiedenheit der *meso*- und *rac.*-Verbindungen nachgewiesen zu haben, und weil weiter R. Kuhn und H. Albrecht<sup>5)</sup> über optische Aktivität bei Alkalisalzen von *asymm.* aliphatischen Nitrokörpern berichtet hatten. Auch für diese Verbindungen konnte man Formeln mit negativ geladenen koordinativ dreizähligen Kohlenstoffatomen in Betracht ziehen. Die optisch aktiven Salze der Nitrokörper haben sich später als nicht existent erwiesen<sup>6)</sup>. Die Befunde von Schlenk und Bergmann bedürfen noch der Nachprüfung und ihre stereochemische Ausdeutung erschien uns nicht zwingend<sup>7)</sup>. Daher waren wir bestrebt, den Nachweis der optischen Aktivität einer geeigneten alkaliorganischen Verbindung zu führen. Wir haben diese Versuche damals nicht publiziert, weil sie uns nicht ganz befriedigten. Wir holen dies aber jetzt nach, nachdem wir Kenntnis von einer neueren, ganz ähnlichen Arbeit von G. Wittig, F. Vidal und E. Bohnert erhalten haben, die gleichzeitig mit dieser unserer Arbeit veröffentlicht wird<sup>8)</sup>.

Es ist natürlich vollkommen aussichtslos, den Versuch zu unternehmen, Racemate derartiger Stoffe in optisch aktive Komponenten zu spalten. Man kann vielmehr nur so vorgehen, daß man bereits optisch aktives Material in Alkalimetallverbindungen überführt und prüft, ob bei dieser Operation die

<sup>3)</sup> *Proceed. chem. Soc. London* **16**, 42, 116 [1900].

<sup>4)</sup> *A.* **463**, 106 [1928].    <sup>5)</sup> *B.* **60**, 1297 [1927].

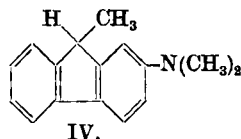
<sup>6)</sup> W. Theilacker, *Angew. Chem.* **59**, 175 [1947]; N. Kornblum, U. N. Lichtlin, J. T. Patton u. D. C. Iffland, *Journ. Amer. chem. Soc.* **69**, 307 [1947].

<sup>7)</sup> Vergl. dazu auch K. Ziegler u. H. Wollschitt, *A.* **479**, 123, 128 [1930].

<sup>8)</sup> Vergl. die nachstehende Arbeit.

Aktivität erhalten bleibt oder nicht. Da es sich bei einer solchen Reaktion notwendigerweise um eine Reaktion am asymmetrischen Kohlenstoffatom handelt, so wäre lediglich ein positives Ergebnis der Versuche beweisend. Verschwinden der Aktivität würde nicht definitiv dafür sprechen, daß es keine optisch aktiven metallorganischen Verbindungen gibt. Es ist der Fall bekannt, daß bei Reaktionen am *asymm.* C-Atom häufig normale Substitution und häufig Waldensche Umkehr, im ganzen also Inaktivierung eintritt, obwohl die entstehenden Verbindungen auch in optisch aktiver Form bekannt und haltbar sind.

Im Sinne dieser Ausführungen galt es zunächst, eine optisch aktive Substanz herzustellen, die sich ohne Schwierigkeit am *asymm.* Kohlenstoffatom durch Alkalimetall substituieren läßt. Besonders leicht ist bekanntlich Fluoren unter der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen, etwa Lithiumalkyl, in Metallverbindungen überzuführen. Um diese Reaktion für unsere Zwecke ausnützen zu können, war es nötig, ein asymmetrisches Fluoren mit einem für die Spaltung in aktive Komponenten geeigneten Substituenten herzustellen. Aus dieser Überlegung heraus wählten wir das 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren (IV) zum Ausgangspunkt. 2-Dimethylamino-fluoren ist aus Fluoren über 2-Nitro-fluoren leicht darstellbar. Die Methylierung am Kohlenstoffatom 9 gelingt sehr einfach durch successive Behandlung des 2-Dimethylamino-fluorens mit Lithiumphenyl und Methyljodid.



Die aromatisch gebundene Dimethylaminogruppe ist wegen ihrer geringen Basizität zur Fixierung von Säureresten für die Spaltungsversuche an sich nicht sehr geeignet. Wegen der leichten Herstellbarkeit der Substanz nahmen wir diese Schwierigkeit in Kauf. Dabei sprach auch mit, daß die Gruppe gegen metallorganische Verbindungen reaktionsträge ist, was z. B. für die Carboxyl- oder Sulfogruppe nicht gelten würde.

In einer langen Reihe von Versuchen prüften wir die Spaltungsmöglichkeit des Produkts. Mit starken Säuren, Camphersulfonsäure und Bromcamphersulfonsäure entstanden leider nur ölige Salze. Mit schwächeren optisch aktiven organischen Säuren, wie Weinsäure, Chinasäure, Cholalsäure, Camphersäure konnten überhaupt keine Salze erhalten werden. Wittig, Vidal und Bohner<sup>8)</sup> ist aber neuerdings die Krystallisation des Camphersulfonats gelungen. Wir haben schließlich die Salzbildungstendenz durch Anlagerung von Methyljodid zum quartären Salz erheblich verstärkt. Die quartäre Base bildet beständige Salze mit den verschiedensten optisch aktiven Säuren. In kristalliner Form konnte jedoch nur das Camphersulfonat erhalten werden. Es lieferte bei der Krystallisation – allerdings nur schwierig und vermittels langwieriger Krystallisation – eine Salzfraktion von der Drehung  $[M]_{5463} = +94.7^\circ$  in Wasser (die molekulare Drehung des Camphersulfonsäure-Ions  $[M]_{5463}$  ist  $\pm 49.8^\circ$ ), die nach dem Umsatz mit Kaliumjodid ein deutlich aktives quartäres Jodid vom  $[M]_{5463} = +13.9^\circ$  (in Wasser-Methanol) ergab.

Der geringe Drehungsbetrag ( $[\alpha]_{5463} = +3.8^\circ$ ) ist an sich auffällig, da man nach bekannten Drehungsgesetzmäßigkeiten für eine Substanz dieser Konsti-

tution eine hohe Drehung erwarten sollte. Wir haben daher längere Zeit bezweifelt, ob es sich hier wirklich um eine dem quartären Jodid selbst eigentümliche Drehung handelt. Da aber die Drehung nach dem Abspalten des Methyljodids und dem Destillieren des Fluorens im Hochvakuum erhalten bleibt ( $[\alpha]_{5463} = +11.7^{\circ 9}$ ),  $[M]_{5463} = +26.1^{\circ}$  in Methanol, aber im Polarimeter unmittelbar vermessen nur  $0.15^{\circ}$ ), dürfte die Drehung wirklich der Verbindung selbst zukommen.

Im entscheidenden Versuch setzten wir das aktive Fluoren mit Lithiumpropyl in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur um. Die Substanzen reagierten momentan miteinander. Dann wurde die Lithiumverbindung sofort durch Zugabe von Wasser zerstört und das Fluoren zurückgebildet. Hiernach war die Drehung völlig verschwunden.

Im Sinne unserer obigen Ausführungen kann dieses Ergebnis bedeuten, daß die Alkaliverbindung des 2-Dimethylamino-9-methyl-fluorens sterisch undefiniert bzw. aus dem gleichen Grunde räumlich instabil ist wie die Abkömmlinge  $R_3N$  des Ammoniaks. Höchstwahrscheinlich wird das auch so sein. Der Kohlenstoff würde sich in seinem Verhalten insoweit seinem nächsten Nachbarn in der gleichen Reihe des periodischen Systems, dem Stickstoff, anschließen. Mit letzter Sicherheit läßt es sich aber wegen des oben diskutierten Einwands nicht sagen.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 2-Dimethylamino-fluoren<sup>10</sup>).

Man hält völlig trockenes 2-Amino-fluoren-hydrobromid mit der 2.2 Mol. entsprechenden Menge Methanol 3 Tage im Autoklaven auf  $150^{\circ}$ , verreibt das rohe Reaktionsprodukt mit Natronlauge, saugt ab und wäscht mit Wasser. Der Schmelzpunkt einer getrockneten Probe des Rohprodukts soll mindestens  $168^{\circ}$  betragen. Man destilliert i. Vak., Sdp.  $205^{\circ}/12$  Torr, und löst aus Butanol um; Schmp.  $179^{\circ}$ .

##### 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren.

Wir brachten 2-Dimethylamino-fluoren mit der 1.1 Mol. entsprechenden Menge etwa 1 m äther.  $C_6H_5Li$  in einer Stickstoffröhre zusammen und schmolzen ab. Das in Äther schwer lösliche Produkt geht beim Schütteln unter deutlicher spontaner Erwärmung in Lösung. Über Nacht war eine klare, orangegelbe Lösung entstanden, die man dann unter Kühlung mit Eis vorsichtig mit etwas mehr als der theoret. Menge Methyljodid versetzte. Nach der Behandlung mit Wasser zogen wir die Base zunächst mit verd. Schwefelsäure aus dem Äther aus und setzten sie mit Lauge in Freiheit. Bald erstarrendes Öl vom Schmp. roh  $69^{\circ}$ , aus Äthanol  $76-77^{\circ}$ .

Jodmethylat: Eine konz. Lösung von 15.7 g der soeben beschriebenen Verbindung in Methanol wurde nach Zugabe von 10 g Methyljodid auf dem Wasserbade gekocht. Nach 1 Stde. ließen wir erkalten, wobei das quartäre Jodid auskristallisierte. Nach dem Absaugen wuschen wir zur Entfernung etwa noch vorhandenen Ausgangsmaterials mit Äther nach. Gelbe Krystalle vom Schmp.  $167-169^{\circ}$  aus Methanol; nicht sehr haltbar.

<sup>9</sup>) Dieser Wert für grünes Hg-Licht ist mit dem von Wittig und Mitarbb. gemessenen  $[\alpha]_D = +5.9^{\circ}$  (in Aceton) nicht unmittelbar vergleichbar. Für gelbes Hg-Licht stellten wir  $[\alpha]_{5780} = +7.6^{\circ}$  (in Methanol) fest. Für  $[\alpha]_D = [\alpha]_{5890}$  errechnet sich hieraus durch Extrapolation bei Annahme eines linearen Gangs der Rotationsdispersion der Wert  $+6.2^{\circ}$ , was der Wittigschen Zahl recht nahekommt. Eine genaue Übereinstimmung ist schon wegen der Verschiedenheit der Lösungsmittel nicht zu erwarten.

<sup>10</sup>) Diese Vorschrift stammt von K. Ziegler und H. Wollthan, unveröffentl.

## Optische Aktivierung des Jodmethylats.

9 g des Jodmethylats wurden in Wasser gelöst und mit einer wäßr. Lösung von 8.36 g Silbercamphersulfonat umgesetzt. Die von Silberjodid befreite Lösung des Camphersulfonats wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Es bildete sich ein farbloser, manchmal auch blaßgelb gefärbter Sirup, der bald nach dem Erkalten, besonders beim Animpfen, krystallisierte. Die Krystalle sind besonders leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer löslich in Äther, Petroläther, Butylacetat und Propionsäureäthylester. Keines dieser genannten Lösungsmittel ist zunächst zur Umkrystallisation geeignet.

Wir benutzten eine Mischung von Aceton und Butylacetat. Die Verbindung wurde zuerst in Aceton gelöst, dann gaben wir hierzu die zwei- bis dreifache Menge Butylacetat und verdampften auf dem Wasserbad so viel Aceton, bis die Lösung sich eben zu trüben begann. Durch einen Tropfen Aceton brachten wir alles wieder in Lösung. Beim Erkalten schied sich das Camphersulfonat krystallin aus. Nach zwei- bis dreimaligem Reinigen auf diese Weise ließ sich das Camphersulfonat sehr gut aus Aceton allein umkrystallisieren. Seine Löslichkeitseigenschaften hatten sich wesentlich geändert. Die Krystalle aus Butylacetat + Aceton waren verschmiert und schwach gelb gefärbt; Schmp.  $190^{\circ}$ . Aus Aceton feine weiße Nadeln vom Schmp.  $192^{\circ}$ .

Durch vielfaches, bis zu 13mal wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton stieg  $[M]_{5463}$  der wäßr. Lösung schließlich von anfänglich  $+73^{\circ}$  auf  $+92^{\circ}$ ; der Schmp. blieb konstant  $192^{\circ}$ .

Nach Zugabe von konz. Natriumjodid-Lösung zur wäßr. Lösung des Camphersulfonats fiel das Jodid bald wieder krystallin aus.

0.051 g Jodid + 2.5791 g Methanol + Wasser (32.5 : 67.5).  $d$  der Lösung 0.95;  $\alpha$  (1 dm-Rohr) bei  $\lambda = 5463 \text{ \AA}$  (Hg-grün) +  $0.07^{\circ}$ .  $[M]_{5463} = 13.9^{\circ}$ .

## Optisch aktives 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren.

Das optisch aktive Jodid wurde in einem kleinen waagrecht liegenden Reagenströhrchen bei 0.004 Torr auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Die Substanz war, ohne vorher zu schmelzen, flüchtig und schlug sich im kalten Teil des Rohres zunächst flüssig nieder. Die Tropfen erstarrten bald; Schmp.  $76^{\circ}$  wie das inaktive Produkt.

0.0227 g Sbst. + 1.4030 g Methanol.  $d$  der Lösung 0.8;  $\alpha$  (1 dm-Rohr) bei  $\lambda = 5463 \text{ \AA}$  +  $0.15^{\circ}$ .  $[M]_{5463} = +26.1^{\circ}$ .

## Inaktivierung über die 9-Lithium-Verbindung.

Wir trugen das aktive 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren in ein Stickstoffröhrchen in etwas überschüss. äther. Lithiumpropyl ein. Die Lösung wurde sofort warm und färbte sich intensiv orangerot, ein Anzeichen dafür, daß die Umsetzung sehr rasch eintrat. Nach 5 Min. gaben wir Wasser zu und gewannen das Fluoren-Derivat zurück. Eine ähnlich wie oben hergestellte Lösung zeigte jetzt eine Drehung von  $+0.01-0.02^{\circ}$ , was dem Ablesefehler des verwandten Polarimeters entspricht.