

65. Georg Wittig, Federico Vidal und Erwin Bohnert: Über die konfigurative Beständigkeit metallorganischer Verbindungen.

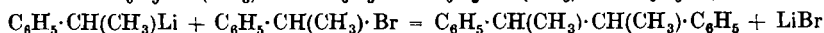
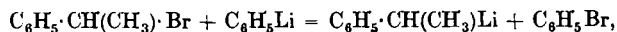
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Februar 1950.)

Wie an einigen Beispielen gezeigt wird, werden optisch aktive Verbindungen bei ihrer Metallierung rasch racemisiert.

Aus optisch aktiven Alkylhalogeniden hergestellte metallorganische Verbindungen¹⁾ sind anscheinend konfiguratativ unbeständig, da man daraus nur racemische Derivate gewinnen konnte. F. C. Whitmore und B. R. Harriman²⁾ glauben, bei der Grignard-Verbindung $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot MgBr$ in unmittelbarem Nachweis eine optische Aktivität beobachtet zu haben, während ebenfalls positive Befunde von E. S. Wallis und F. H. Adams³⁾, wie unten dargelegt, bei der natriumorganischen Verbindung II nicht bestätigt werden konnten.

Angesichts dieser ungeklärten Sachlage erschien es wünschenswert, die optische Aktivität metallorganischer Verbindungen an weiteren Beispielen zu studieren. Ausgangsprodukt war das bereits bekannte *rac.* α -Phenäthylbromid⁴⁾, das bei der Einwirkung von Phenyllithium über die beiden Stufen:



in glatter Reaktion das 2.3-Diphenylbutan bildet⁵⁾. Wie ein vergleichsweise aus reinem *rac.* und *meso*-2.3-Diphenylbutan ermitteltes Schmelzpunktdiagramm erkennen läßt, enthalten die aus Phenäthylbromid und Phenyllithium gewonnenen Diphenylbutan-Fractionen insgesamt die Racem- und Mesoform im Verhältnis 1:1.

Aber auch die Übertragung der Kohlenwasserstoff-Bildung auf das rechtsdrehende α -Phenäthylbromid ($[\alpha]_D^{20} + 37.4^\circ$) führte zu dem Ergebnis, daß sich dabei Racemat und Mesoform im Verhältnis 1:1 bilden. In der ursprünglichen Reaktionslösung befanden sich nur Spuren einer optisch aktiven Verbindung mit der Rotation $[\alpha]_D^{20} + 1.4^\circ$ ⁶⁾. Aus diesen Befunden lassen sich keine sicheren Rückschlüsse auf die optische Aktivität der lithiumorganischen Zwischenverbindung ziehen, da die Zahl der Möglichkeiten eine zu große ist.

Es wurde daher als weiteres Prüfungsobjekt eine Verbindung gewählt, die bei ihrer Metallierung keine Folgereaktionen eingehen kann. Hierfür geeignet war das 2-Dimethylamino-9-methylfluoren⁷⁾, dessen Synthese im Ver-

¹⁾ R. H. Pickard u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 65 [1911]; A. M. Schwartz u. J. R. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1063 [1931]; E. S. Wallis u. F. H. Adams, ebenda **55**, 3838 [1933]; C. W. Porter, ebenda **57**, 1436 [1935]; D. S. Tarbell u. M. Weiß, ebenda **61**, 1203 [1939].

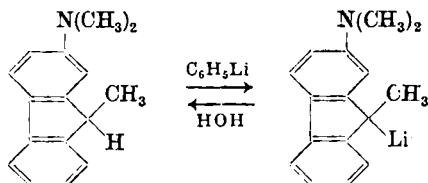
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2821 [1938]. ³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3840 [1933].

⁴⁾ E. D. Hughes, Ch. K. Ingold u. A. D. Scott, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1201.

⁵⁾ Vergl. die Bildung von Dibenzyl aus Benzylbromid und Phenyllithium, G. Wittig u. H. Witt, B. **74**, 1474 [1941]. ⁶⁾ Vergl. G. Neumann, Dissertat. Tübingen 1945.

⁷⁾ E. Bohnert, Dissertat. Tübingen 1950; ähnliche in der Dissertat. von A. Wenz, Heidelberg [1934], niedergelegte Ergebnisse waren Hrn. Bohnert und mir erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit durch Prof. K. Ziegler bekannt geworden (vergl. die vorstehende Mitteilung von K. Ziegler u. A. Wenz).

suchsteil näher beschrieben ist. Die racemische Verbindung bildet mit Phenyllithium das 9-Lithium-Derivat, das bei der Zersetzung mit Wasser die Ausgangsverbindung zurückliefert, ein Zeichen dafür, daß die Metallierung von keinerlei Nebenreaktionen begleitet ist:



Versuche, aus dem Dimethylamino-methyl-fluoren ein optisch aktives Präparat auf dem Wege der chromatographischen Adsorption an optisch aktivem Material zu erhalten, scheiterten. Zur Anwendung gelangten Säulen aus feinst gepulvertem Milch- und Rohrzucker, aus Weinsäure und schließlich aus einer Mischung von Milchzucker mit Silicagel. Auch feinste Ausmahlungen von Milchzucker nach V. Prelog und P. Wieland⁸⁾ führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es ist möglich, daß man bei der Zermahlung des Adsorbens in der Lösung des tertiärenamins weiterkommt, da bei einem Versuch eine geringe optische Aktivität zu beobachten war. Doch wurde dieses Verfahren nicht systematisch geprüft, da inzwischen die Herstellung der optisch aktiven Verbindung auf anderem Wege glückte.

Während die Trennung über die diastereomeren Salze der Weinsäure und α -Brom-camphersulfonsäure erfolglos war, gelang es schließlich, das kristallisierte Salz desamins mit der *d*-Campher- β -sulfonsäure zu erhalten, dessen Schmelzpunkt nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Essig-ester von 147–154° auf 154–156° stieg. Eine noch weitergehende Fraktionierung unterblieb, um für die nachfolgenden Versuche genügend Material zu behalten. Nach dem Abtrennen der Säure mit Natriumhydrogencarbonat zeigte das Amin in Aceton eine Drehung $[\alpha]_D: +5.7 \pm 0.3^\circ$ und den Schmelzpunkt 73.5–75.5°, während das ursprüngliche Racemat bei 75.5–76.5° schmilzt. Die Aufarbeitung der Mutterlauge führte zu der linksdrehenden Base mit dem Drehwert $[\alpha]_D: -4.9 \pm 0.3^\circ$ und dem Schmelzpunkt 74.5–76°.

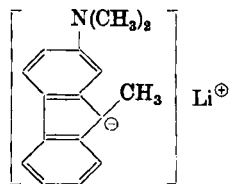
Die Umsetzung der optisch aktiven Präparate mit Phenyllithium und die Hydrolyse der so gewonnenen Metallierungsprodukte lieferte je nach der Einwirkungsdauer der äquivalenten Menge an Phenyllithium schwächer drehende oder inaktive Produkte. So war die spezifische Rotation der (+)-Base nach 10 Min. langer Einwirkung des metallorganischen Reagenzes von +5.7° auf +1.3° zurückgegangen, und eine einstündige Einwirkung auf die (-)-Base hatte das völlige Verschwinden der optischen Aktivität zur Folge.

Sofern man von der unwahrscheinlichen Möglichkeit absieht, daß sich die noch optisch aktive metallorganische Verbindung erst bei der Zersetzung mit

⁸⁾ Helv. chim. Acta 27, 1127 [1944]; Hrsg. Prof. Prelog, Zürich, sei für die Durchführung des Versuchs verbindlichst gedankt.

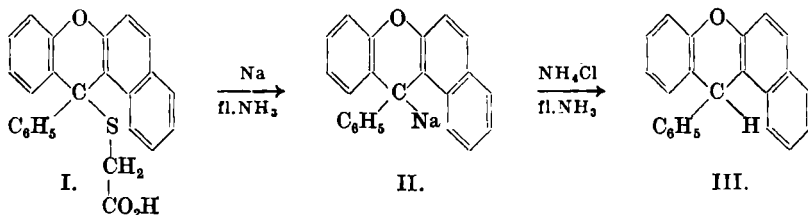
Wasser racemisiert, folgt aus diesen Versuchen, daß die metallierte Base konfiguratativ unbeständig ist. Die beobachtete Restaktivität rührt daher, daß die Metallierung der Base noch nicht vollständig war. Denn das Abklingen der optischen Aktivität geht symbar der Metallierungsgeschwindigkeit, die sich aus der Quote an 2-Dimethylamino-9.9-dimethyl-fluoren bei der Einwirkung von Methyljodid auf die Reaktionslösung ermitteln ließ.

Die metallierte Base hat danach in ihrer optisch aktiven Form, wenn überhaupt, dann nur eine sehr geringe Lebensdauer. Sie racemisiert sich in dem Augenblick, in dem das bei der Metallierung freigelegte Elektronendublett (vergl. die nebenstehende Formel) die Rolle des vierten Substituenten übernimmt. Die Analogie zu den vergeblichen Versuchen, tertiäre Amine in ihre Antipoden zu spalten, liegt auf der Hand.



Wie bereits oben angedeutet, haben Wallis und Adams³⁾ anscheinend nachgewiesen, daß die Natrium-Verbindung des 1.2-Benzo-9-phenyl-xanthenes (II)⁹⁾ in flüssigem Ammoniak optisch aktiv bleibt. Da dieser Befund mit den bislang gemachten Erfahrungen und den gewonnenen theoretischen Vorstellungen nicht in Einklang zu bringen ist, wurden ihre Versuche nachgearbeitet. Die nach ihren Angaben hergestellte [1.2-Benzo-9-phenyl-xanthyl-(9)]-thioglykolsäure (I) schmolz bei 194–194,5⁰ (Zers.), wenn man das Präparat kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur in das Heizbad eintauchte. Bei langsamem Erwärmen wurde der von den Autoren mit 188⁰ angegebene Schmelzpunkt beobachtet.

Das Brucinsalz von I lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton eine Fraktion, die in Aceton $[\alpha]_D: -33,5^0$ zeigte. Obwohl damit der Literaturwert ($[\alpha]_D: -38,2^0$) noch nicht erreicht war, wurde die Fraktionierung nicht weitergeführt, da auch Wallis und Adams ihre Umsetzungen nicht mit dem reinen Antipoden angestellt haben. Bei der Abtrennung des Brucins erhielt



man eine optisch aktive Säure mit $[\alpha]_D: -37,6^0$ in Aceton ($[\alpha]_D^{20}$ des Antipoden nach der Literatur $-48,5^0$). Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 183–184⁰ (Zers.), wenn man das Präparat kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur eintauchte (Schmp. des reinen Antipoden nach der Literatur 183 bis 184⁰ unter gewöhnlichen Bedingungen abgenommen).

⁹⁾ Nach W. Dilthey, F. Quint u. F. Dahm (Journ. prakt. Chem. [2] 141, 65 [1934]) kommt der Verbindung die Konstitution III und nicht die von Wallis und Adams angenommene des 2.3-Benzo-9-phenyl-xanthenes zu.

Da I bei der Einwirkung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak das natriumorganische Spaltprodukt II und dieses mit Ammoniumchlorid das 1.2-Benzo-9-phenyl-xanthen (III) liefern soll, wurde das racemische 1.2-Benzo-9-phenyl-xanthenol (III, OH statt H) mit Zinkstaub in Eisessig zu III reduziert und als ein bei 162–163° schmelzendes Produkt erhalten.

Um sich zu vergewissern, daß unter den von Wallis und Adams eingehaltenen Versuchsbedingungen bei der Abspaltung der Thioglykolsäure mit Natrium in flüssigem Ammoniak keine unerwünschten Nebenreaktionen auftreten, wurde zunächst die racemische Verbindung I mit überschüssigem Natrium und dann mit Ammoniumchlorid behandelt. Das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol erhaltene Präparat schmolz bei 134.5–135.5°, also erheblich tiefer als III. Die Analyse zeigt, daß ein Dihydro-Derivat des 1.2-Benzo-phenyl-xanthen entstanden ist. Da W. Hückel und H. Bretschneider¹⁰⁾ bei Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf Naphthalin das Dihydro-naphthalin isolierten, ist also damit zu rechnen, daß vom Natrium bei der Spaltung von I nicht nur die C–S-Bindung, sondern auch der Naphthalinkern angegriffen werden. Für das Vorliegen einer Dihydro-Verbindung spricht schließlich ihr Verhalten gegenüber Brom in Chloroform, das rasch entfärbt wird, während III ohne Einwirkung bleibt.

Bei der Behandlung von I mit der berechneten Menge an Natrium (3 Grammatome auf ein Mol I) erhielt man ein bei 108–118° schmelzendes Rohprodukt, das nach vielfachem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 148 bis 151° schmolz und Brom in Chloroform ebenfalls entfärbte. Daß auch unter diesen von Wallis und Adams angegebenen Versuchsbedingungen ein partiell hydriertes Präparat entstanden ist, zeigt die Analyse eines bis auf den Schmp. 138–144° gereinigten Präparates¹¹⁾.

Nach diesen Vorversuchen wurde die optisch aktive Säure ($[\alpha]_D: -37.6^\circ$) in der von den Autoren beschriebenen Weise mit der berechneten Menge Natrium in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach Zersetzung der tiefbraunen Lösung der metallorganischen Verbindung mit Ammoniumchlorid und nach dem Abdestillieren des Ammoniaks verblieb ein farbloses Rohprodukt¹²⁾ vom Schmp. 70–105°. Es enthielt noch die Thioglykolsäure I, worauf die Halochromie mit konz. Schwefelsäure hinwies. Durch wiederholtes Ausziehen der ätherischen Lösung mit stark verd. Ammoniak-Lösung unter Eiskühlung wurde das Präparat von I befreit. Seine ätherische Lösung war optisch inaktiv. Die Umkrystallisation führte zu einem Präparat vom Schmp. 137–145°, das Bromlösung entfärbte. Die durch Ansäuern der ammoniakalischen Auszüge in Freiheit gesetzte und ölige Anteile enthaltende Säure war ebenfalls optisch inaktiv.

¹⁰⁾ A. 540, 157 [1939].

¹¹⁾ Wallis u. Adams geben an, unter diesen Bedingungen ein racemisches Präparat vom Schmp. 153° erhalten zu haben, dem sie die Konstitution von III zuerteilen, ohne III auf durchsichtigem Wege hergestellt zu haben.

¹²⁾ I muß unmittelbar nach der Abtrennung des Brucins verarbeitet werden, da es sonst infolge geringer Zersetzung gelbliche Präparate liefert, die wegen ihrer Farbe nicht unmittelbar auf ihre optische Aktivität geprüft werden konnten. Das durch Ausziehen mit Petroläther gewonnene Hauptprodukt war farblos und ebenfalls optisch inaktiv.

Für die bei der Metallierung der optisch aktiven Säure I erhaltenen ebenfalls linksdrehenden Präparate führen Wallis und Adams keine Schmelzpunkte an. Da nach Zugabe der berechneten Menge an Natrium in flüssigem Ammoniak zu I nach Bildung des Natriumsalzes die beiden Reaktionen – Spaltung der C–S-Bindung und Anlagerung des Metalls an den Naphthalinkern – miteinander konkurrieren, so kann nicht genügend Natrium vorhanden sein, um die C–S-Bindung aller vorhandenen Molekeln aufzuspalten. Das nach Zugabe von Ammoniumchlorid ausfallende Produkt muß daher noch I enthalten. Darauf weist eine Fußnote der zitierten Arbeit³⁾ hin, wonach das gewonnene Präparat eine gelbe Halochromie mit konz. Schwefelsäure zeigt, die nach unseren Untersuchungen III und sein Dihydro-Derivat nicht verursachen können, wohl aber I. Es ist daher möglich, daß die von den Autoren beobachtete optische Aktivität auf die noch vorhandene Thioglykolsäure I zurückzuführen ist.

Nachdem hier die leichte Racemisierbarkeit des metallierten 2-Dimethyl-amino-9-methyl-fluorens nachgewiesen ist und die Befunde von Wallis und Adams mehr als fraglich erscheinen, dürfte es wünschenswert sein, auch die Versuchsergebnisse von Whitmore und Harriman²⁾ zu überprüfen. Von vornherein ausgeschlossen ist die konfigurative Beständigkeit einer magnesiumorganischen Verbindung nicht, da hier die metallorganische Gruppe weniger polar als die der besprochenen Alkalimetall-Derivate ist und daher das metallorganisch bindende Elektronendublett nicht so freigelegt sein dürfte.

Dem Kuratorium der Liebigstipendien dankt der eine von uns für die Gewährung einer Studienunterstützung.

Beschreibung der Versuche.

A) Reihe des α -Phenäthyl-bromids.

(+)- α -Phenäthyl-bromid: Durch eine Lösung von 3.45 g Phthalestersäure des Methyl-phenyl-carbinols (vom Schmp. 83–84° und $[\alpha]_D^{20}$: –68.3° in Schwefelkohlenstoff¹³⁾) in 15 ccm Chloroform wurde bei –15° 10 Min. Bromwasserstoff hindurchgeleitet, der aus Tetralin und Brom hergestellt war. Im Vak. wurde sofort der überschüss. Bromwasserstoff entfernt, von der ausgefallenen Phthalsäure abgesaugt und dann i. Vak. das Lösungsmittel abgedunstet. Es verblieben 2.25 g (+)-Phenäthyl-bromid; $[\alpha]_D^{20}$: +37.4°; Ausb. 95% d.Theorie.

C_8H_9Br (185.0) Ber. Br 43.20 Gef. Br 42.92.

Aufnahme des Schmelzpunktsdiagramms des *meso*- und *rac*-2.3-Diphenyl-butans: Reines *meso*-2.3-Diphenyl-butan wurde nach F. von Wessely und H. Welleba¹⁴⁾ aus *cis*-Dimethyl-stilben durch katalytische Hydrierung hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 127–128°. Das *rac*-2.3-Diphenyl-butan, dessen Konfiguration durch Synthese aus den optischen Antipoden nach H. H. Richmond, E. J. Underhill, A. G. Brooke und G. F. Wright¹⁵⁾ streng bewiesen ist, gewann man durch Hydrierung des *trans*-Dimethyl-stilbens. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 10.5–11.5°.

¹³⁾ Darstellung nach J. H. Houssa u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London 1930, 2260; E. Ott, B. 61, 2139 [1928].

¹⁴⁾ B. 74, 782 [1941].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 69, 937 [1947].

Es wurden 12 Mischungen aus reinem *meso*- und *rac*-2.3-Diphenylbutan hergestellt und nach H. Rheinboldt¹⁶⁾ ihre Schmelzpunkte bestimmt, d. s. die Temperaturen, bei denen die Mischungen klar geschmolzen sind:

89.43 %	Mesoform	und	10.57 %	Racemform:	Schmp.	124°
85.96 %	"	"	14.04 %	"	"	123°
79.45 %	"	"	20.55 %	"	"	120°
73.06 %	"	"	26.94 %	"	"	119°
60.73 %	"	"	39.27 %	"	"	112°
54.53 %	"	"	45.47 %	"	"	106°
51.45 %	"	"	48.55 %	"	"	105°
46.66 %	"	"	53.34 %	"	"	102°
38.40 %	"	"	61.60 %	"	"	94°
26.56 %	"	"	73.44 %	"	"	77.5°
23.83 %	"	"	76.17 %	"	"	72.5°
9.55 %	"	"	90.45 %	"	"	50°

Die gefundenen Schmelzpunkte wurden zu einer Kurve verbunden, die nun ermöglicht, die aus Phenäthylbromid und Phenyllithium gewonnenen Diphenylbutan-Fractionen in ihrer prozentualen Zusammensetzung auf Grund ihrer Schmelzpunkte zu erfassen.

rac- α -Phenäthylbromid und Phenyllithium: Zu einer Lösung von 9.25 g (0.05 Mol) *rac*-Phenäthylbromid¹⁷⁾ vom Sdp.₁₆ 88–90° in 40 ccm absol. Äther ließ man 32 ccm 0.94 *n* C₆H₅Li (0.03 Mol) langsam zutropfen, wobei der Äther ins Sieden geriet. Nach 1 Stde. zersetzte man die Mischung mit Wasser. Bei der fraktionierten Destillation bei 18 Torr erhielt man 3.6 g Brombenzol vom Sdp. 40–48° und als Rückstand 5.4 g mit Öl durchsetzte Krystalle. Beim Aufnehmen in Methanol verblieben 1.35 g farblose Krystalle vom Schmp. 120–123°, der sich nach Umkrystallisieren des *meso*-Diphenylbutans aus Äthanol auf 125–126° erhöhte (Mischprobe mit einem Vergleichspräparat). Die gesammelten Rückstände wurden i. Hochvak. (0.05 Torr) destilliert, wobei sich die Racem- und Mesoform auch bei noch so vorsichtigem Fraktionieren nicht voneinander trennen ließen. Folgende Fractionen fing man auf: 1.) 0.1 g vom Sdp. 38–48°, 2.) 0.3 g vom Sdp. 77–78°, 3.) 0.5 g vom Sdp. 78–79°, 4.) 1.05 g vom Sdp. 79–79.5° und 5.) 0.75 g vom Sdp. 79.5–80°. 1.25 g blieben als nicht destillierbares Harz zurück, das wohl aus polymerisiertem Styrol bestehen dürfte (24% d.Th.). Die Schmelzpunkte der Fractionen waren: 2.) 44°, 3.) 53.5°, 4.) 58°, 5.) 53°. Aus diesen ließen sich auf Grund des oben aufgenommenen Schmelzpunktsdiagramms die prozentualen Anteile der Meso- und Racemform errechnen. Gesamtausb. an Diphenylbutan 75% d.Th.; davon entfallen auf die Mesoform 41.5% d.Theorie.

Bei einem gleichartig durchgeführten zweiten Ansatz wurde das anfallende Gemisch an *meso*- und *rac*-Diphenylbutan ohne Fraktionierung bei 0.1 Torr destilliert. Dabei gingen 4.0 g bei 91–93° über (76.5% d.Th.). Aus dem Schmelzpunkt 98.5° dieser Mischung folgt, daß 42–43% *meso*-Diphenylbutan entstanden sind.

(+)- α -Phenäthylbromid und Phenyllithium: Zu einer Lösung von 2.05 g (0.011 Mol) Phenäthylbromid ($[\alpha]_D^{20}$: +37.4°) in 10 ccm absol. Äther ließ man unter Eiskochsalz-Kühlung 9.5 ccm äther. 1.16 *n* C₆H₅Li (0.011 Mol) zutropfen (Geschwindigkeit etwa 1 Tropfen in 5 Sek.). Bei der Aufarbeitung, wie beim *rac*-Phenäthylbromid beschrieben, erhielt man einen Rückstand, der die geringe optische Aktivität $[\alpha]_D^{20}$: +1.4° zeigte. Die fraktionierte Destillation wie oben und die Abnahme der Schmelzpunkte führten zu dem Ergebnis, daß bei einer Gesamtausbeute von 78% 2.3-Diphenylbutan 43% der Mesoform entstanden sind¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925].

¹⁷⁾ Dargest. aus α -Phenyläthanol und 48-proz. Bromwasserstoffsäure nach J. F. Norris, M. Watt u. R. Thomas, Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1071 [1916].

¹⁸⁾ E. Ott (B. 61, 2142 [1928]) gewann aus dem linksdrehenden α -Phenäthylchlorid ($[\alpha]_D^{19}$: -50.3°) mit Natrium in Äther optisch aktives 2.3-Diphenylbutan ($[\alpha]_D^{19}$: +20.2°).

B) Reihe des 2-Dimethylamino-9-methyl-fluorens.

2-Dimethylamino-fluoren: 29 g 2-Amino-fluoren¹⁹⁾ vom Schmp. 126–127° wurden in 65 ccm Methanol mit 135 g Methyljodid 6 Stdn. im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle und Waschen mit Methanol und Äther erhielt man 54 g rohes 2-Fluorenyl-trimethylammonium-jodid vom Schmp. 201–202° unt. Zers. (Schmp. des aus Wasser umkrystallisierten Salzes 206 bis 207° unt. Zers.), das so weiterverarbeitet wurde. 32 g davon wurden im Säckelkolben bei 220° zersetzt, wobei das übergelassene Methyljodid in einer Vorlage kondensiert wurde. Hierauf destillierte man bei 12 Torr das entstandene 2-Dimethylamino-fluoren bei derselben Badtemperatur ab. Ausb. an bei 169–172° schmelzendem Rohprodukt 18.1 g (96% d.Th.). Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 176.5–177°.

$C_{16}H_{15}N$ (209.3) Ber. N 6.69 Gef. N 7.01.

2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren: Zu einer Suspension von 20.9 g (0.1 Mol) 2-Dimethylamino-fluoren in 80 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren 105 ccm äther. 1.05 n C_6H_5Li (0.11 Mol) langsam zufließen. Nachdem eine klare orangefarbene Lösung entstanden war, fügte man nach einer Stunde 15.7 g (0.11 Mol) Methyljodid in 20 ccm absol. Äther tropfenweise hinzu, wobei man das Ganze gleichzeitig mit Eis kühlte. Die jetzt hellgelbe Lösung wurde nach etwa 2 Stdn. mit Wasser zersetzt. Das nach dem Verjagen des Äthers verbliebene 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren schmolz roh bei 67.5–72° und nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 76.5–77.5°; farblose Nadeln. Reinausb. 14.2 g = 63.5% d.Theorie.

$C_{16}H_{17}N$ (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.02 H 7.64 N 6.07.

Optisch aktives 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren: Eine heiße Lösung von 6.5 g (0.029 Mol) 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren vom Schmp. 75.5–76.5° in 10 ccm Äthanol wurde mit einer warmen Lösung von 7.3 g (0.03 Mol) *d*-Campher- β -sulfonsäure vom Schmp. 192–193° (Zers.) in 10 ccm Äthanol vermischt, wobei die Lösung nach tiefgrüner Zwischenfarbe kaffeebraun wurde. Nach dem Verdunsten des Äthanol's i. Vak. bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb eine zähflüssige Masse, die erst nach zweiwöchigem Stehen im Vakuumexsiccator zu krystallisieren begann. Dieses Rohkrystallinat schmolz bei 147–154° (13.8 g). Beim Umlösen aus 25 ccm Essigester erhielt man eine Fraktion vom Schmp. 150–154°.

Die Mutterlauge wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und das verbliebene Öl mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung verrieben. Nach dem Aufnehmen in Äther und Durchschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser wurde die äther. Schicht mit Tierkohle behandelt und nach der Filtration auf ihre optische Aktivität untersucht. Sie zeigte im 1-dm-Rohr eine Absolutdrehung von α : -0.35° . Zur Bestimmung der spezifischen Drehung löste man 0.1427 g der Krystalle vom Schmp. 74.5–76° in 10 ccm Aceton. α : $-0.07 \pm 0.01^\circ$ (1-dm-Rohr) = $[\alpha]_D$: $-4.9 \pm 0.5^\circ$. Ausb. an linksdrehender Verbindung 0.8 g.

Die erste Krystallfraktion des Camphersulfonates wurde noch viermal aus Essigester umgelöst und so 2.1 g einer bei 154–156° schmelzenden Fraktion gewonnen. Die mit Natriumhydrogencarbonat in Freiheit gesetzte Base (0.85 g) schmolz bei 73.5–75.5°; $[\alpha]_D$: $+5.7 \pm 0.3^\circ$ (in Aceton).

Optisch aktives 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren und Phenyllithium: a) (+)-Base nach 10 Min. Umsetzung: Zu einer Lösung von 0.4 g (1.8 mMol) der (+)-Base in wenig absol. Äther fügte man 1.8 ccm äther. 1 n C_6H_5Li (1.8 mMol) und ließ die orangefarbene Lösung 10 Min. stehen. Nach der Hydrolyse isolierte man Krystalle vom Schmp. 72–74° und $[\alpha]_D$: $+1.3 \pm 0.3^\circ$ (in Aceton).

b) (–)-Base nach 1-stdg. Umsetzung: Zu einer Lösung von 1.8 mMol der (–)-Base in wenig Äther fügte man 1.8 ccm 1 n C_6H_5Li und zersetzte die Mischung nach 1 Stde. mit Wasser. Das bei 71–74° schmelzende Rohprodukt war optisch inaktiv und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 75.5–76.5° (Mischprobe).

2-Dimethylamino-9-9-dimethyl-fluoren: 1.12 g *rac.* 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren vom Schmp. 75.5–76.5° wurden in wenig Äther mit der äquiv. Menge

¹⁹⁾ Darst. nach W. E. Kuhn, Org. Syntheses 13, 74 [1933].

an Phenyllithium umgesetzt und nach 1 Stde. mit 0.85 g Methyljodid in wenig Äther versetzt. Die nach lebhafter Reaktion farblos gewordene Lösung lieferte nach der Zersetzung mit Wasser Krystalle vom Schmp. 91–96°, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 97–98° schmolzen. Reinausb. an 2-Dimethylamino-9.9-dimethyl-fluoren 67% d.Theorie.

$C_{17}H_{19}N$ (237.3) Ber. N 5.90 Gef. N 6.01.

Bei Zugabe von Methyljodid zur metallierten Base nach weniger als 1 Stde. entstanden weniger reine Präparate, da die Base noch nicht vollständig mit Phenyllithium umgesetzt war²⁰).

C) Reihe der [1.2-Benzo-9-phenyl-xanthy(9)]-thioglykolsäure.

1.2-Benzo-9-phenyl-xanthen: 6.5 g (0.02 Mol) *rac.* 1.2-Benzo-9-phenyl-xanthenol-(9)³) vom Schmp. 170.5–171° wurden in einer Lösung von 100 ccm Eisessig mit 20 g Zinkstaub 15 Min. gekocht, wonach die ursprünglich orangefarbene Lösung nur noch schwach gelb war. Die noch heiße Lösung wurde durch ein Filter in 300 ccm Wasser eingegossen und der Rückstand noch dreimal mit je 20 ccm Eisessig ausgekocht; die filtrierten Extrakte wurden zur Hauptmenge gegeben. Aus dem Wasser fielen 5.2 g 1.2-Benzo-9-phenyl-xanthen vom Schmp. 159–161°. Ausb. 84% d.Th.; nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan schmolz die Verbindung bei 162–163°.

$C_{23}H_{16}O$ (308.3) Ber. C 89.60 H 5.23 Gef. C 89.59 H 5.21.

rac. [1.2-Benzo-9-phenyl-xanthy(9)]-thioglykolsäure (I) und Natrium in flüssigem Ammoniak: a) 1.23 g (3.1 mMol) *rac.* [1.2-Benzo-9-phenyl-xanthy(9)]-thioglykolsäure vom Schmp. 194–194.5° (Zers.)³) wurden in 50 ccm trockenem, flüssigem Ammoniak suspendiert und in der von Wallis und Adams³) beschriebenen Weise unter Turbinieren mit 0.5 g (22 mAtom) Natrium umgesetzt. Die ursprünglich tiefblaue Farbe schlug in kurzer Zeit in Orangebraun um. Nach 1 Stde. fügte man zu der Lösung 1.2 g Ammoniumchlorid, wobei die Farbe verschwand und ein voluminöser Niederschlag entstand. Nach dem Verjagen des Ammoniaks wusch man den Rückstand mit Wasser bis zur Halogenfreiheit; Ausb. 0.8 g rohes 1.2-Benzo-9-phenyl-dihydroxanthen vom Schmp. 80–108°. Durch Umkrystallisieren aus Methanol gewann man ein konstant bei 134.5–135.5° schmelzendes Präparat, das schwefelfrei war.

$C_{23}H_{16}O$ (310.3) Ber. C 89.00 H 5.85 O 5.15 Gef. C 89.01 H 5.82 O 5.36.

b) 3.1 mMol der *rac.* Thioglykolsäure I wurden in flüssigem Ammoniak mit der angenähert theoret. Menge Natrium (0.25 g = 11 mAtom) umgesetzt und nach 15 Min. mit 0.69 g Ammoniumchlorid behandelt. Man erhielt 0.94 g Rohprodukt vom Schmp. 108–118°. Durch achtmaliges Umkrystallisieren aus Äthanol gelang es, 0.006 g farbloser Krystalle vom Schmp. 148–151° (Lit. 153°) zu erhalten.

Ein weniger gereinigtes, bei 137–144° schmelzendes Präparat wurde analysiert.

$C_{23}H_{16}O$ (310.3) Ber. C 89.00 H 5.85 O 5.15 Gef. C 89.07 H 5.70 O 5.37.

(-)-[1.2-Benzo-9-phenyl-xanthy(9)]-thioglykolsäure (I) und Natrium in flüssigem Ammoniak: a) 1 g der linksdrehenden Thioglykolsäure I vom Schmp. 183–184° und $[\alpha]_D$: -37.6° wurde in 40 ccm flüssigem Ammoniak suspendiert und mit 0.2 g Natrium umgesetzt. Nach 15 Min. fügte man 0.55 g Ammoniumchlorid zur tiefbraunen Lösung, wobei unter Entfärbung ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Das Rohprodukt vom Schmp. 75–102° (0.67 g) konnte wegen der gelben Farbe in Aceton nicht auf seine optische Aktivität hin geprüft werden. Es wurde daher in Petroläther kurz aufgeköcht und vom Ungelösten befreit. Den Rückstand nach dem Verjagen des Petroläthers löste man in 5 ccm Aceton; im 4-dm-Rohr konnte keine optische Aktivität festgestellt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äthanol erhielt man 10 mg eines bei 150–153° schmelzenden Präparates, das in der Mischung mit dem 1.2-Benzo-9-phenyl-xanthen (III) vom Schmp. 162–163° bei 153–158° schmolz.

b) 0.92 g frisch aus dem Brucinsalz isolierte (-)-Thioglykolsäure vom Schmp. 183–184° und $[\alpha]_D$: -34.4° wurden in einer Suspension in 35 ccm flüssigem Ammoniak

²⁰) Näheres s. E. Bohnert, Dissertat. Tübingen 1950.

mit 0.19 g Natrium umgesetzt. Nach 10 Min. zersetzte man die Lösung mit Ammoniumchlorid. Man erhielt ein Rohprodukt vom Schmp. 70–105°. Da es auf Grund seiner gelben Halochromie in konz. Schwefelsäure noch unveränderte Thioglykolsäure enthielt, wurde das feingepulverte Präparat in Äther mit verd. Ammoniak-Lösung unter Zugabe von Eisstückchen durchgeschüttelt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der ammoniakalische Auszug beim Ansäuern keine Trübung mehr zeigte. Die äther. Lösung wurde nun mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf optische Aktivität hin geprüft. Es konnte keine Drehung festgestellt werden. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein farbloser Rückstand, der Brom in Chloroform entfärbte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 137–145° schmolz.

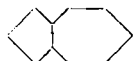
Der beim Ansäuern der ammoniakalischen Auszüge abgeschiedene Niederschlag zeigte in äther. Lösung ebenfalls keine optische Aktivität.

66. Wilhelm Treibs und Hans-Joachim Klinkhammer: Über das 1.2;4.5-Dibenz-suberon-(3)*).

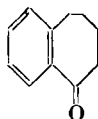
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 27. Februar 1950.)

Durch cyclisierende Kondensation der Dibenzyl-*o*-carbonsäure wurde das tricyclische 1.2;4.5-Dibenz-suberon-(3) dargestellt. Einige Abwandlungen des Ketons sowie einige Reaktionen des bicyclischen 1.2-Benz-suberon-(3) werden beschrieben.

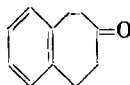
Als Folge der zahlreichen Arbeiten über Azulene und Azulenbildner sind in den letzten Jahren verschiedene kondensierte Systeme mit Siebenringen dargestellt und beschrieben worden. Außer dem Bicyclo-[0.3.5]-decan (I), der Muttersubstanz der Azulengruppe, und seinen Derivaten wurde bisher das



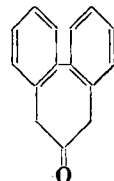
I.



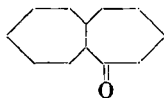
II.



III.



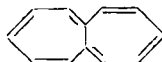
IV.



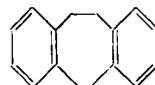
V.



VI.



VII.



VIII.

1.2-Benz-suberon-(3) (II) durch F. Kipping und A. Hunter¹⁾, das 1.2-Benz-suberon-(5) (III) durch B. Kubota und T. Isemura²⁾ und das tricyclische 1.2; 3.4-Dibenz-suberon-(6) (IV) durch J. Kenner und E. G. Turner³⁾ aufgebaut. Schließlich gelang vor kurzem G. Büchi und O. Jeger⁴⁾ die Synthese

*) Hans-Joachim Klinkhammer, Diplomarbeit Leipzig 1950.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 602 [1901]. ²⁾ C. **1931** II, 704.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **99**, 2101 [1911]; Monatsh. Chem. **34**, 193.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **32**, 538 [1949].