

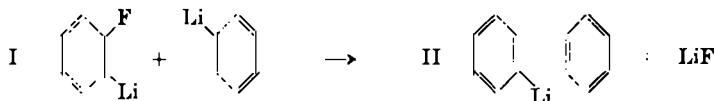
## 196. Georg Wittig und Liselotte Pohmer: Über das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

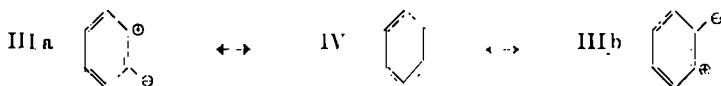
(Eingegangen am 22. Februar 1956)

Das bei Metallierung von Halogenbenzol intermediär auftretende Dehydrobenzol (IV) bildet sich um so leichter, je elektronegativer das Halogen und je elektropositiver das substituierende Metall ist. Der Nachweis des Dehydrobenzols erfolgte hier auf Grund seiner dieno-philien Anlagerung an Furan zum 1,4-Dihydro-naphthalin-1,4-endoxyd (VIII), das seinerseits einige bemerkenswerte Additionsreaktionen eingeht. Abschließend wird die Lüttringhaus-Umlagerung bei Einwirkung des Diphenyl-lithium-natrium-Komplexes auf Diphenyläther studiert und ausgedeutet.

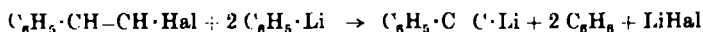
Nach G. Wittig und Mitarbb.<sup>1)</sup> vereinigt sich Fluorbenzol sehr viel leichter als die übrigen Halogenbenzole mit Phenyl-lithium zu Diphenyl. Da nachgewiesen werden konnte, daß dieser Kohlenwasserstoff aus dem zunächst entstehenden *o*-Lithium-diphenyl (II) hervorgegangen ist, wurde der Reaktionsverlauf im Sinne des folgenden Schemas gedeutet:



Das Fluor als das elektronegativste Halogen vermag orthoständigen Wasserstoff auf Grund des induktiven Effektes am stärksten zu positivieren und erleichtert damit die Orthometallierung zu I. Ob nun die nachfolgende Kondensation zu II über *o*-Lithium-fluorbenzol (I) erfolgt oder ob primär unter Abspaltung von Lithiumfluorid das aufpolarisierte Dehydrobenzol III entsteht, das dann Phenyl-lithium zu II anlagert, wurde offen gelassen<sup>2)</sup>. Der eine von uns<sup>3)</sup> hat bereits 1942 beide Formulierungsweisen gegeneinander abgewogen und im Zusammenhang damit auch die mögliche Struktur des Cyclohexa-dienins IV diskutiert:



Für das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol sprachen eigene Untersuchungen<sup>4)</sup>, bei denen festgestellt wurde, daß gewisse Halogenalkene bei Einwirkung von Phenyl-lithium leicht in Alkine übergehen, z. B.:

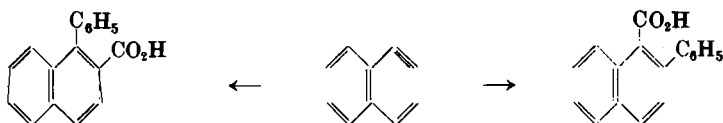


<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1193 [1940].

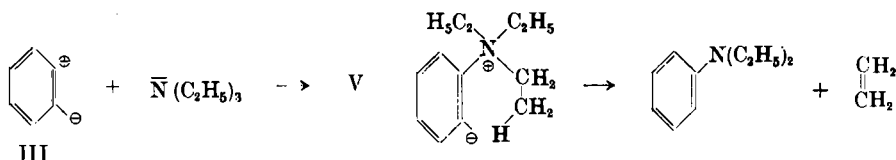
<sup>2)</sup> In den bisher erschienenen Publikationen auf dem Gebiete der „Organischen Anionochemie“ ist immer wieder betont worden, daß unentschieden bleibe, ob die metallorganischen Verbindungen über ihre freien Ionen reagieren; vergl. G. Wittig, Angew. Chem. **66**, 10 [1954]. <sup>3)</sup> G. Wittig, Naturwissenschaften **80**, 699/700 [1942].

<sup>4)</sup> G. Wittig u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1480 [1941]; **77**, 307, 315 [1944].

Diese Überlegungen fanden eine beweiskräftige Stütze in dem wichtigen Befund von R. Huisgen und H. Rist<sup>5)</sup>, wonach 1- und 2-Fluor-naphthalin bei ihrer Umsetzung mit Phenyl-lithium und bei nachfolgender Carbonisierung jeweilig 1-Phenyl-naphthoesäure-(2) und 2-Phenyl-naphthoesäure-(1) lieferten; aus dem Ansatz mit 2-Fluor-naphthalin wurde noch zusätzlich 2-Phenyl-naphthoesäure-(3) isoliert<sup>6)</sup>. Das Resultat wird mit der intermediären Bildung von Dehydronaphthalin verständlich:



Im Lichte dieser neuen Erkenntnis wäre die Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyl-lithium in Gegenwart von Triäthylamin zu dem nachgewiesenen Diäthyl-anilin (und *o*-Äthyl-diäthylanilin)<sup>7)</sup> so zu formulieren:



Dehydrobenzol vereinigt sich mit Triäthylamin zum Betain V, dessen eine Äthylgruppe ein Proton in der angegebenen günstigen Konstellation an den orthoständigen Kohlenstoff verliert, wobei Äthylen und Diäthyl-anilin gebildet werden; nebenher erfolgt ein anderer hier nicht formulierter Entladungsprozeß, bei dem unter Abwanderung eines Äthylkations vom Stickstoff zum negativen Kohlenstoff *o*-Äthyl-diäthylanilin entsteht. Daß sich die tertiäre Base mit ihrem freien Stickstoffdublett an das intermediär auftretende Dehydrobenzol anlagert, ist – zunächst für diesen Fall – nur damit zu vereinbaren, daß die mesomere Grenzform III und nicht eine ebenfalls diskutabile diradikalische Grenzform in Aktion tritt.

Unsere seit längerem wieder aufgenommenen Arbeiten hatten zum Ziele, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich die offenbar kurzlebigen Molekeln des Dehydrobenzols zu Diphenylen und Polyphenylenen zusammenschließen. Da mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß derartige Kohlenwasserstoffe bereits bei der Reaktion von Fluorbenzol mit Phenyl-lithium gebildet werden, wurde in erneuten variierten Ansätzen danach gefahndet, aber außer Diphenyl als weitere Verbindung lediglich *o*-Phenyl-

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 594, 137 [1955]; vergl. auch E. F. Jenny u. J. D. Roberts, Helv. chim. Acta 38, 1248 [1955].

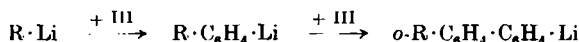
<sup>6)</sup> R. Huisgen u. H. Rist (l. c.<sup>5)</sup>) stellten fest, daß bei der Umsetzung von *o*-Fluor-anisol mit Phenyl-lithium *m*-Methoxy-diphenyl erhalten wird, was auf das intermediäre Auftreten von Dehydroanisol hinweist; das von G. Wittig u. G. Fuhrmann (Ber. dtsh. chem. Ges. 78, 1197 [1940]) vermeintlich isolierte *o*-Methoxy-diphenyl ist unter den dort angegebenen Bedingungen nicht nachweisbar.

<sup>7)</sup> G. Wittig u. W. Merkle, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 110 [1943].

diphenyl isoliert. Dieses dürfte seine Entstehung der Addition von *o*-Lithium-diphenyl (II) an sich bildendes Dehydrobenzol verdanken.

Ganz entsprechend erhielt man bei Einwirkung von Butyl-lithium auf Fluorbenzol Butyl-benzol und daneben *o*-Butyl-diphenyl, ferner bei Umsetzung von Methyl-lithium mit Fluorbenzol Toluol und daneben *o*-Methyl-diphenyl, aber in keinem Falle Diphenylen oder verwandte Kohlenwasserstoffe.

Gemäß dem Schema:

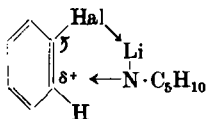


lagert sich also Dehydrobenzol (III) an die vorgelegte und neu entstehende lithium-organische Verbindung an; ein Vorgang, der im weiteren Verlauf zu ebenfalls auftretenden Harzen führt.

Während Trityl-lithium (und -natrium) als schwächerer Protonen-acceptor Fluorbenzol nicht angriff, reagierte Lithium-piperidid mit den vier Halogenbenzolen unter Bildung von *N*-Phenyl-piperidin<sup>8)</sup>. Wie aus der nachstehenden Tafel hervorgeht, ist die Ausbeute beim Fluorbenzol am größten und beim Jodbenzol am geringsten.

Halogenbenzol	<i>N</i> -Phenyl-piperidin %	verbr. Methanol in Molprozenten
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·F	32	0.17
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·Cl	18	0.35
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·Br	25	0.25
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·J	12	0.48

Bemerkenswert ist die bei den Umsetzungen zu beobachtende intensive rote Farbe, die bei Zugabe von Methanol verschwindet. Als man die vier Versuchslösungen unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen mit ätherischem Methanol auf Farblosigkeit titrierte, wurden die in der Tafel mitaufgeführten Molprozent an Alkohol verbraucht. Die Gegenläufigkeit der Titrationswerte, die für die Farbintensitäten maßgebend sind, und der Ausbeuten an Phenyl-piperidin läßt vermuten, daß die Halogenbenzole einen farbigen Anlagerungskomplex bilden, der wie folgt umschrieben werden könnte:



Ob das Phenyl-piperidin aus dieser chinhydron-artigen Verbindung heraus oder über intermediär auftretendes Dehydrobenzol entsteht, muß dahingestellt bleiben.

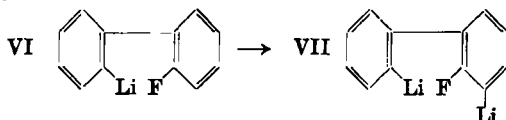
Daß bei den bislang beschriebenen Umsetzungen Diphenylen oder Polymerisate des Dehydrobenzols nicht aufgefunden wurden, ist darauf zurückzuführen, daß entstehendes Dehydrobenzol schneller das metallorganische

<sup>8)</sup> Vergl. C. H. Horning u. F. W. Bergström, J. Amer. chem. Soc. 67, 2110 [1945].

Reagens als seinesgleichen addiert. Daher war das nächste Ziel, Dehydrobenzol nach einem Verfahren zu gewinnen, das die Mitwirkung metallorganischer Verbindungen unnötig machte.

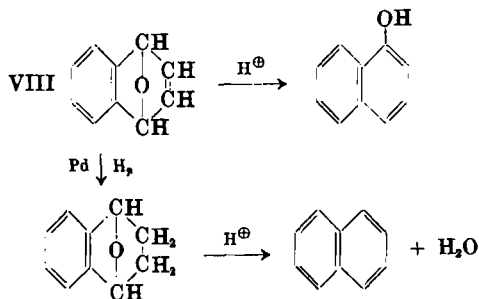
Dementsprechend wurde *o*-Fluor-brombenzol in Äther mit Lithium geschüttelt – in der Erwartung, daß hierbei *o*-Lithium-fluorbenzol bzw. Dehydrobenzol gebildet wird. Die Reaktion war jedoch nicht in Gang zu bringen, da offenbar die Metalloberfläche durch sofort auf ihr sich abscheidendes Lithiumfluorid desaktiviert wurde. Um dies zu verhindern, behandelte man das Fluor-brombenzol mit Lithiumamalgam und konnte nun als Reaktionsprodukte 24% Diphenylen und 3% Triphenylen isolieren.

Wenn auch die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe mit der Zusammenlagerung von zwei und drei Molekeln Dehydrobenzol gedeutet werden kann, so stellt der Befund keinen eindeutigen Beweis für das intermediäre Auftreten von IV dar. Denn es ist möglich, daß zwei Molekeln *o*-Lithium-fluorbenzol (I) sich zu VI kondensieren, das über VII den Ring zum Diphenylen schließt:



Für den Fall, daß die gefundenen Kohlenwasserstoffe über Dehydrobenzol entstanden waren, sollte dieses eine genügend große Lebensdauer besitzen, um als dienophile Komponente mit geeigneten Partnern reagieren zu können. Als Dien erschien Furan besonders geeignet, da es als ätherisches Solvens die Bildung metallorganischer Verbindungen begünstigen sollte, und da es – wie ein Blindversuch zeigte – mit Lithiumamalgam nicht reagierte. Als man *o*-Fluor-brombenzol in Furan als Lösungsmittel mit Lithiumamalgam 4 Tage lang schüttelte, konnte in 76-proz. Ausbeute eine unangenehm riechende Verbindung vom Schmp. 55–56° isoliert werden, die nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung die Summenformel  $C_{10}H_8O$  besaß<sup>9)</sup>. Nach kurzem Aufkochen in methanolischer Salzsäure ging sie in  $\alpha$ -Naphthol (91%) über. Die Verbindung vom Schmp. 55–56° nahm in Gegenwart von Palladium-Tierkohle rasch die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und lieferte ein bei 14° erstarrendes Öl, das sich durch mehrstündiges Kochen in methanolischer Salzsäure in Naphthalin (90%) überführen ließ<sup>10)</sup>.

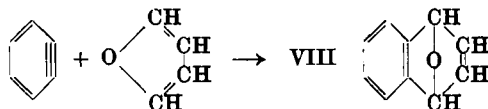
Mit diesen Reaktionen ist der Nachweis erbracht, daß die Verbindung vom Schmp. 55–56° das erwartete 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd (VIII) ist, das sich im Sinne des nebenstehenden Schemas abgewandelt hat.



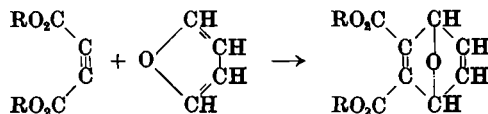
<sup>9)</sup> Das mögliche 2-Phenyl-furan ist ein Öl.

<sup>10)</sup> Kurze Mitteilung von G. Wittig u. L. Pohmer, Angew. Chem. 67, 348 [1955].

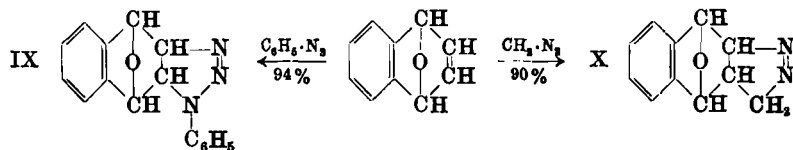
Gleichzeitig ist mit der Bildung des Endoxydes VIII gesichert, daß das bei der Einwirkung von Lithiumamalgam auf *o*-Fluor-brombenzol primär entstehende *o*-Lithium-fluorbenzol (I) unter Lithiumfluorid-Abspaltung in Dehydrobenzol übergeht, das sich in einer Diels-Alder-Addition mit Furan entsprechend dem Schema:



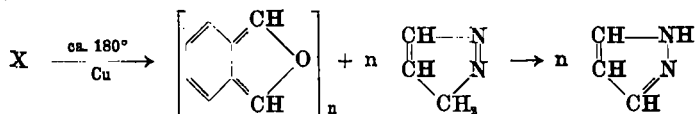
vereinigt. Der Vorgang steht in Analogie zu der von O. Diels und K. Alder<sup>11)</sup> aufgefundenen Anlagerung von Acetylen-dicarbonester an Furan:



Die starke Ringspannung im Endoxyd VIII äußert sich in der Additions-freudigkeit seiner Doppelbindung. Mit Phenylazid bildete sich glatt das Triazol IX und mit Diazomethan in ebenfalls guter Ausbeute das Pyrazolin X:



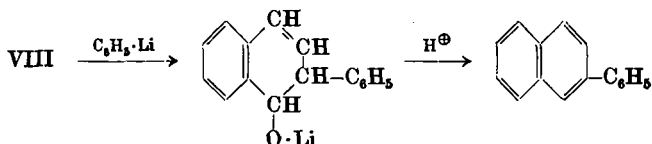
Bei der thermischen Zersetzung von X in Gegenwart von Kupferpulver zerfiel die Verbindung in Pyrazol vom Schmp. 69.5–70° und in das noch unbekannte 3.4-Benzo-furan, das als Polymerisat im Destillierkölbchen verblieb:



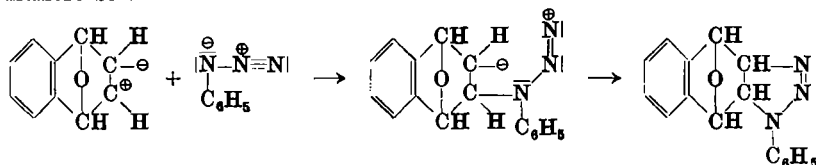
Interessant war fernerhin das Verhalten des Endoxydes gegenüber metallorganischen Verbindungen. Die bei Einwirkung von Phenyl-lithium lebhaft verlaufende Reaktion führte zu einem nicht näher untersuchten Öl, das beim Kochen in methanolischer Salzsäure in 2-Phenyl-naphthalin vom Schmp. 103–103.5° in 65-proz. Ausbeute überging. Demzufolge muß die Ätherspaltung den folgenden Verlauf genommen haben<sup>12)</sup>:

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 490, 245 [1931]; K. Alder u. K. H. Backendorf, ebenda 535, 104 [1938].

<sup>12)</sup> Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Fluorbenzol in Furan konnte das möglicherweise als Folgeprodukt entstehende 2-Phenyl-naphthalin nicht nachgewiesen werden.

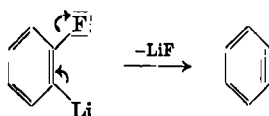


Allen drei genannten Anlagerungsreaktionen gemeinsam ist der Angriff nucleophiler Agenzien, der primär zu einer Bindung am Carbeniumion der polarisierten C=C-Gruppe führt, wie am Beispiel der Phenylazid-Anlagerung formuliert sei:



Über den Chemismus der Reaktionsweise beim Cyclohexadienin (IV), dessen neu hinzutretendes  $\pi$ -Elektronenfeld sich vielleicht in der Ebene des Benzolkerns ausbreitet, läßt sich noch nichts Allgemeingültiges aussagen. Während Dehydrobenzol nucleophile Verbindungen wie Phenyl-lithium oder tertiäre Basen (vergl. S. 1335) sicherlich über die aufpolarisierten Grenzformen III anlagert, muß das Problem der dienophilen Additionsbereitschaft noch offen bleiben\*). Dagegen lassen sich zur Bildungsweise des Dehydrobenzols experimentell begründete Vorstellungen entwickeln, wie aus den nachfolgenden Betrachtungen hervorgeht.

Wie mit der besonders leichten Metallierbarkeit des Fluorbenzols bereits nachgewiesen ist, wird orthoständiger Wasserstoff vermöge des vom Fluor ausgehenden induktiven Effektes acidifiziert<sup>13)</sup>. Da das sich gegen das Proton austauschende Lithiumkation elektropositiver als jenes ist, wird das Dublett am *ortho*-Kohlenstoff freier verfügbar und daher das Fluor unter Mitnahme seines bindenden Dubletts anionisch abspaltbar. Voraussetzung zur Abspaltung von Lithiumfluorid ist also die starke Polarisierung der C-Li- und C-F-Bindung, und das treibende Moment hierzu ist die Ausbildung der Dreifachbindung, die offenbar in dem Resonanzsystem des Dehydrobenzols die zur Abspaltung von Lithiumfluorid hinreichende Energie hergibt:



Wenn diese Überlegungen zutreffen, sollte mit abnehmender Elektronegativität des Halogens die Beständigkeit der orthometallierten Verbindungen zunehmen. Zur Prüfung des Sachverhaltes wurden daher Lösungen von *o*-Fluor-, *o*-Chlor- und *o*-Brom-brombenzol mit Lithiumamalgam in

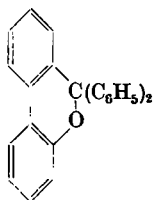
\*) Vergl. H. Henecka, Z. Naturforsch. 4b, 15 [1949].

<sup>13)</sup> Vergl. J. D. Roberts u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 4550 [1955].

Furan behandelt. Wie aus der nachstehenden Tafel zu entnehmen ist, läßt sich auf die gestellte Frage keine klare Antwort erteilen, da alle Halogenide die der Endoxyd-Bildung vorausgehende Lithiumhalogenid-Abspaltung rasch eingehen, und da offenbar *o*-Fluor-brombenzol dem Brom-Lithium-Austausch einen stärkeren Widerstand entgegengesetzt. Bei der in der Tafel mitaufgeführten Quecksilberverbindung handelt es sich um das bereits bekannte 9.10-Dimercura-9.10-dihydro-anthracen<sup>14)</sup>, das bei Umsetzung von *o*-Dibrom-benzol mit Lithiumamalgam in Äther in 42-proz. Ausbeute zu erhalten war.

Dihalogenbenzol	nach Tagen	Endoxyd VIII %	Dimercura-dihydro-anthracen %
<i>o</i> -Dibrom-benzol	2	79	13
<i>o</i> -Chlor-brombenzol	2	75	4
<i>o</i> -Fluor-brombenzol	2	64	—
„ „	4	76	—
„ „	8	88	1

In der Erwartung, eine von der Elektronegativität des Halogens abhängige Metallhalogenid-Abspaltung dann beobachten zu können, wenn an Stelle des Lithiums ein weniger elektropositives Metall fungiert, wurden nun die Grignard-Verbindungen der drei genannten Dihalogenbenzole untersucht. Die Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Äther verlief lebhaft unter Abscheidung von Magnesium-fluorid-bromid; die nach Abklingen der Reaktion vorgenommene Basizitätsmessung zeigte, daß noch 26 % an *o*-Fluor-phenylmagnesiumbromid in Lösung waren. Bei der nachfolgenden Umsetzung mit Benzophenon ließ sich allerdings nur in Spuren [*o*-Brom-phenyl]-diphenyl-carbinol nachweisen. Demgegenüber lieferte eine aus *o*-Chlor-brombenzol und Magnesium in Äther bereitete Lösung von *o*-Chlorphenylmagnesiumbromid, die auf Grund ihrer Basizität 87 % der Grignard-Verbindung<sup>15)</sup> enthielt, mit Benzophenon 50 % [*o*-Chlor-phenyl]-diphenyl-carbinol und 11 % einer Verbindung C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O vom Schmp. 158–158.5°, der möglicherweise nebenstehende Struktur zukommt.



Um weiterhin zu klären, ob die geringere Ausbeute an *o*-Fluor-phenylmagnesiumbromid auf die schnellere Abspaltung von Magnesiumhalogenid zu Dehydrobenzol zurückzuführen ist, wurde die Grignard-Reaktion in Furan als Solvens wiederholt. Um diese in Gang zu bringen, war der Zusatz von Tetrahydrofuran erforderlich. Hierbei konnte unmittelbar nach beendeter Umsetzung das Endoxyd VIII in einer Ausbeute von 56 % isoliert wer-

<sup>14)</sup> L. Vecchiotti, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2275 [1930]. Wahrscheinlich ist die Quecksilberverbindung nicht monomolekular, wie noch festgestellt werden soll.

<sup>15)</sup> Diese hatte bereits M. S. Newman (J. Amer. chem. Soc. **60**, 1368 [1938]) auf dem gleichen Wege hergestellt.

den. Da bei Verwendung von *o*-Chlor-brombenzol für diese Reaktion nur geringe Mengen an Endoxyd zu erwarten waren, erschien es zweckmäßig, dieses zu  $\alpha$ -Naphthol zu isomerisieren und als solches nachzuweisen. Um nun vergleichbare Bedingungen zu haben, wurde zunächst ein *o*-Fluor-brombenzol-Ansatz in dieser Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 54 % rohes Naphthol, dessen Schmelzpunkt etwa 8° unter dem der reinen Verbindung lag. Demgegenüber lieferte *o*-Chlor-brombenzol nur 11% an vergleichbar verunreinigtem  $\alpha$ -Naphthol und 55 % Chlorbenzol<sup>16)</sup>. Ließ man die Lösung von *o*-Chlor-phenylmagnesiumbromid in Furan-Tetrahydrofuran 5 Wochen lang stehen, so stieg die Ausbeute an dem isolierten Endoxyd VIII auf 40 %, und unter denselben Bedingungen lieferte auch *o*-Brom-phenylmagnesiumbromid das Endoxyd in einer Ausbeute von 37 %.

Die Gesamtheit dieser Befunde spricht nun eindeutig dafür, daß bei den drei Grignard-Verbindungen die Tendenz zur Metallhalogenid-Abspaltung umso stärker wird, je elektronegativer das Halogen ist. Da nun die entsprechenden lithium-organischen Derivate ungleich schneller als die magnesium-organischen zur Abspaltung von Metallhalogenid neigen<sup>17)</sup>, ist die Aussage in dem vom Experiment vorgezeichneten Geltungsbereich wohl zutreffend, daß die Bildung von Dehydrobenzol aus orthometalliertem Halogenbenzol mit zunehmender Elektronegativität des Halogens und zunehmender Elektropositivität des Metalls begünstigt wird. Dieses zusammenfassende Resultat steht im Einklang mit den S. 1339 angeestellten Überlegungen zur Entstehungsweise des Dehydrobenzols.

Ebenfalls in diese Linie der Schlußfolgerungen fügt sich das Verhalten orthometallierter Äther, die in diesem Zusammenhang auf ihre Tendenz zur Dehydrobenzol-Bildung studiert wurden. Anisol, an das man denken könnte, scheidet aus, da es bei seiner Umsetzung mit Phenyl-lithium erst bei 100° seinen orthoständigen Wasserstoff gegen Lithium austauscht<sup>18)</sup>. Als wirksameres Metallierungsmittel erwies sich der von uns hergestellte Diphenyl-lithium-natrium-Komplex:  $[(C_6H_5)_2Li]Na$ , der bereits bei Raumtemperatur den Äther nach 3 Stdn. zu 23 % und nach 2 Tagen zu 70 % in das *o*-Natrium- bzw. *o*-Lithium-anisol überführte<sup>19)</sup>.

Aussichtsreicher als beim Anisol, dessen induktiver Effekt also nur gering sein kann, erschienen Untersuchungen am Diphenyläther, der schon deswegen besonderes Interesse verdiente, da er nach A. Lüttringhaus und

<sup>16)</sup> Beim *o*-Fluor-brombenzol-Ansatz konnte das Fluorbenzol nicht vom Tetrahydrofuran abgetrennt werden.

<sup>17)</sup> Wie H. Gilman u. R. D. Gorsich (J. Amer. chem. Soc. **77**, 3919 [1955]) kürzlich mitteilten, ist das aus *o*-Fluor-brombenzol mit Butyl-lithium bei -70° erhaltene *o*-Lithium-fluorbenzol (I) bei dieser Temperatur einige Zeit haltbar, wie die Umsetzung mit Benzophenon zu *o*-Fluor-tritanol (84%) beweist. In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß die ätherische Lösung von I nach Zusatz von Furan beim Erwärmen auf -15° keinen positiven Gilman-Test mehr zeigte und das Endoxyd VIII in einer Ausbeute von 60% lieferte.

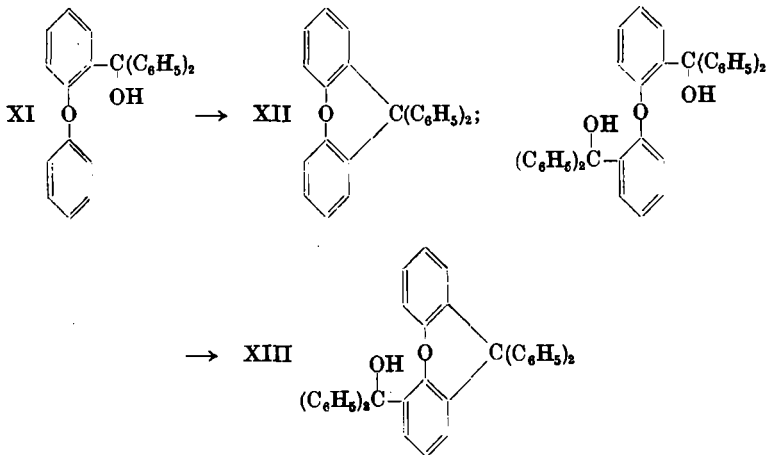
<sup>18)</sup> G. Wittig u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1904 [1938].

<sup>19)</sup> E. Benz, Diplomarbeit, Tübingen 1956.



G. v. Sääf<sup>20)</sup> bei seiner Metallierung zur Isomerisation neigt. Die Autoren, die zur Anionisierung des Diphenyläthers Phenyl-natrium in Benzol verwendeten, konnten durch Abfangen des *o*-Natrium-diphenyläthers mittels Carbonisierung bereits wahrscheinlich machen, daß seine Orthometallierung die Voraussetzung zur weiteren Abwandlung ist. Da nun der Einsatz von Diphenyl-lithium-natrium ein Arbeiten in homogener ätherischer Phase gestattet, ließen sich nach dieser Methodik die primäre Metallierung und die nachfolgende Abwandlung scharf voneinander trennen.

Zunächst wurde festgestellt, daß der Diphenyläther bei Einwirkung von ätherischem Phenyl-lithium schon bei Raumtemperatur im Laufe von 4 Tagen zu 53% orthometalliert wird, wie die nachfolgende Umsetzung mit Benzophenon zu *o*-Phenoxy-tritanol (XI) und dessen Überführung mit Säure in 9.9-Diphenyl-xanthen (XII) aufzeigt:



Hieraus folgt, daß die Phenoxy-Gruppe hinsichtlich ihres positivierenden Effektes dem Methoxyl im Anisol überlegen ist, und daß ihre Bereitschaft zur anionischen Abspaltung der der Halogen-Substituenten näher kommen dürfte.

Bei der Umsetzung von Diphenyläther mit ätherischem Diphenyl-lithium-natrium unter vergleichbaren Bedingungen und bei der nachfolgenden Behandlung mit Benzophenon ließen sich neben 50% des Carbinols XI noch 13% einer weiteren Verbindung vom Schmp. 228–230° isolieren, die mit Säuren in ein Carbinol  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2$  überging. Ihren Eigenschaften nach kann es sich nur um das 4-[ $\alpha$ -Hydroxy-benzhydryl]-9.9-diphenyl-xanthen (XIII) handeln, woraus folgt, daß sich Diphenyläther unter der Einwirkung der Phenyl-natrium-Komponente zweifach orthometallieren läßt.

Des weiteren war nun zu prüfen, unter welchen Bedingungen die metallierten Diphenyläther die von A. Lüttringhaus und G. v. Sääf<sup>20)</sup> beobachteten

<sup>20)</sup> Liebigs Ann. Chem. 542, 241 [1939]; 557, 25 [1947].

Umwandlungsreaktionen eingehen. Bereits A. Lüttringhaus hat in einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>21)</sup> überzeugende Argumente beigebracht, daß der *o*-Natrium-diphenyläther unter Abspaltung von Natriumphenolat in Dehydrobenzol übergeht, das als Zwischenstufe in Additionsreaktionen die isolierten Verbindungen liefert. Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen<sup>22)</sup> – nämlich bei viertägigem Erwärmen der metallierten Diphenyläther in ätherischer Lösung auf 60° – wurden die folgenden Ergebnisse erzielt (zum Vergleich sind die Ausbeuten an Verbindungen hinzugefügt, die nach 8stdg. Erwärmen des Diphenyläthers mit Phenyl-natrium in Benzol auf 65° neben hier nicht aufgeführten Produkten von A. Lüttringhaus und G. v. Sääf<sup>20)</sup> isoliert wurden):

Isolierte Verbindungen	Phenyl-lithium (in Äther) %	Diphenyl-lithium-natrium (in Äther) %	Phenyl-natrium <sup>20)</sup> (in Benzol)
Diphenyläther	72	23	4
<i>o</i> -Phenoxy-diphenyl	7	19	9
<i>o</i> -Hydroxy-diphenyl	—	20	46
Phenol	9	28	26

Da nun die bei Umsetzung von Diphenyläther mit Phenyl-lithium einerseits und mit Diphenyl-lithium-natrium andererseits in hinlänglicher Einwirkungszeit erhaltenen Monometallierungsprodukte in angenähert gleicher Konzentration vorlagen, lassen die deutlich streuenden Ausbeuten an den bei 60° entstehenden Verbindungen eine Beurteilung ihrer Bildungsweise statthaft erscheinen. Die durchweg höheren Ausbeuten an Abwandlungsprodukten, die aus dem Diphenyl-lithium-natrium-Ansatz hervorgingen, sind nur so zu erklären, daß der Diphenyläther – jedenfalls zum Teil – durch Natrium statt Lithium substituiert war. Daraus folgt, daß das gegenüber Lithium stärker elektropositive Natrium die Abspaltung des orthoständigen Phenolat-Anions erleichtert.

Diese Konsequenz setzt natürlich voraus, daß das gleichzeitig entstehende Dehydrobenzol bei der Bildung der isolierten Verbindungen mit im Spiele ist. Da nun auf dieser Basis die Reaktionsweise des metallierten Diphenyläthers zwanglos zu deuten ist, dürfte namentlich im Zusammenhang mit den vorher angestellten Überlegungen das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol gesichert sein.

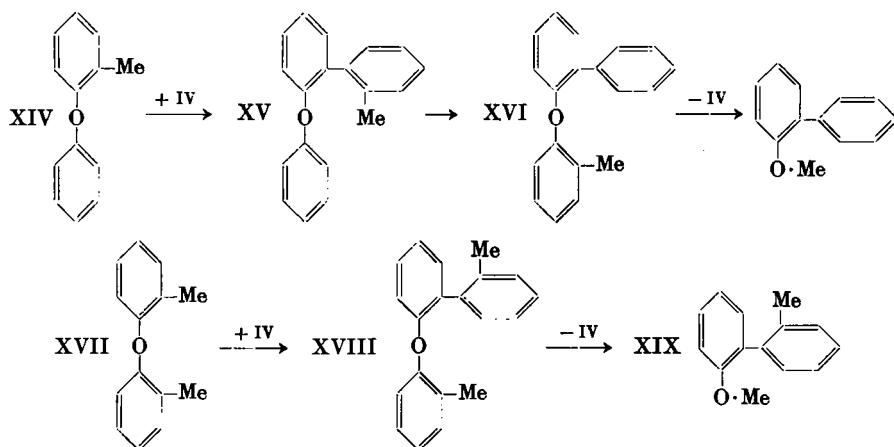
Wie nachstehendes Formelschema veranschaulicht, lagert sich beim Erwärmen der metallorganischen Lösung auf 60° das aus *o*-Metall-diphenyläther XIV freiwerdende Dehydrobenzol (IV) an noch vorhandenes XIV an, wobei der *o*-[Metall-phenyl]-diphenyläther (XV) entsteht, der bei der nachfolgenden Hydrolyse in das isolierte *o*-Phenoxy-diphenyl übergeht.

<sup>21)</sup> Naturwissenschaften 42, 17 [1955]; K. Schubert, Dissertat. Halle 1950.

<sup>22)</sup> Herr Lüttringhaus hat dem freundlicherweise zugestimmt, daß wir diese ergänzenden Versuche durchführen.

Gleichzeitig addiert sich Dehydrobenzol an den dimetallierten Diphenyläther XVII zur Verbindung XVIII, die ihrerseits zur Bildung von *o*-Phenoxy-diphenyl beiträgt. Nebenher werden die Addukte XV und XVIII (XV nach vorausgehender Ummetallierung zu XVI) unter Abspaltung von Dehydrobenzol in das *o*-Phenyl-phenolat-Anion bzw. in XIX umgewandelt, die bei ihrer Hydrolyse in das ebenfalls nachgewiesene *o*-Hydroxy-diphenyl übergehen. Demzufolge ist dieses nicht auf dem Wege einer früher angenommenen intraanionischen Isomerisation aus XIV entstanden.

Nimmt man nun an, daß die den gefundenen 20% *o*-Hydroxy-diphenyl äquivalenten Molprocente Dehydrobenzol zur weiteren Bildung von XV und XVIII (aus XIV und XVII) verbraucht werden, dann sind also für die Entstehung von 20% *o*-Hydroxy-diphenyl und 19% *o*-Phenoxy-diphenyl zusätzlich 19 Molprocente an Dehydrobenzol erforderlich, die eine äquivalente Menge Metallphenolat erwarten lassen. Da aber die isolierten 28% Phenol, die dem Metallphenolat entstammen, die zu fordernden 19% beträchtlich übersteigen, ist anzunehmen, daß das bei der Abspaltung von Metallphenolat aus XIV freiwerdende Dehydrobenzol zusätzlich für andere hier nicht zu erörternde Reaktionen verbraucht wird.



Der bei der Umsetzung von Diphenyläther mit Phenyl-lithium entstehende *o*-Lithium-diphenyläther (XIV, Me = Li) zerfällt unter sonst gleichen Bedingungen sehr viel langsamer und liefert daher *o*-Phenoxy-diphenyl in geringerer Ausbeute (7%). Da offenbar die lithium-organische Verbindung XIV träger als die entsprechende natrium-organische ist, treten hier Nebenreaktionen in den Hintergrund; daher ist die Ausbeute an Phenol (9%) der an *o*-Phenoxy-diphenyl angenähert äquivalent. Ebenfalls verständlich wird nun, daß hier kein *o*-Hydroxy-diphenyl nachzuweisen ist, während es aus dem Phenyl-natrium-Ansatz nach A. Lüttringhaus und G. v. Sääf<sup>20)</sup> als Hauptprodukt in 46-proz. Ausbeute anfällt.

Mit dem hier nachgewiesenen intermediären Auftreten von Dehydrobenzol dürften bislang rätselhafte Anomalien bei technischen Prozessen in alkali-

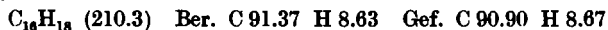
schem Medium ihre Aufklärung finden; ein Beispiel unter vielen ist die Bildung von Resorcin aus allen drei isomeren Halogen-phenolen und aus der *m*- und *p*-Benzol-disulfonsäure in der Alkalischmelze.

### Beschreibung der Versuche

#### A. Reihe des Fluor-benzols

Umsetzung mit Phenyl-lithium: 0.05 Mol Fluorbenzol vom Sdp. 84° ( $n_D^{20} = 1.4665$ ) ließ man mit 0.05 Mol Phenyl-lithium, das aus Brombenzol und Lithium bereitet war, in 50 ccm Äther bei Raumtemperatur 20 Stdn. stehen, wobei die Lösung eine rotbraune Färbung annahm. Nach der Hydrolyse enthielt die wäßrige Phase noch 30% des eingesetzten Alkalis. Nach dem Verjagen des Äthers und noch vorhandenen Fluorbenzols gingen bei der fraktionierten Destillation 51% Diphenyl vom Sdp.<sub>15</sub> 120–135° (Schmp. 66–68°, Mischprobe) und 27.5% *o*-Phenyl-diphenyl vom Sdp.<sub>0.02</sub> 122–130° über. Die letztere Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 55–56.5°; Reinausbeute 17% d. Theorie.

Umsetzung mit Butyl-lithium: Zu einer Lösung von 0.05 Mol Fluorbenzol in 15 ccm absol. Äther ließ man 0.05 Mol *n*-Butyl-lithium in 44 ccm Äther zutropfen, wobei die ansteigende Temperatur auf 25° gehalten wurde. Nach 12 Stdn. wurde die dunkelrote Lösung hydrolysiert, wobei die Färbung verschwand. Die wäßrige Schicht enthielt noch 35% des eingesetzten Alkalis. Bei der nachfolgenden Destillation über einer Vigreux-Kolonne erhielt man bei zweimaliger Fraktionierung 11% Butyl-benzol vom Sdp.<sub>731</sub> 178° ( $n_D^{20} = 1.4897$ ) und 22% *o*-Butyl-diphenyl vom Sdp.<sub>734</sub> 273–274° ( $n_D^{20} = 1.5619$ ).



Umsetzung mit Methyl-lithium: Eine Lösung von 0.03 Mol Fluorbenzol und 0.031 Mol Methyl-lithium in 38 ccm Äther ließ man 3 Wochen stehen, wobei die allmählich dunkelrot gewordene Lösung eine tiefbraune Farbe annahm. Nach der Hydrolyse enthielt die wäßrige Phase noch 23% des eingesetzten Alkalis. Die fraktionierte Destillation des nach Verjagen des Äthers verbleibenden Öles führte zu 20% nicht weiter gereinigtem Toluol vom Sdp. 95–115° und zu 19% *o*-Methyl-diphenyl vom Sdp.<sub>745</sub> 248–250°. – Zur Sicherung seiner Konstitution wurden 0.6 g *o*-Methyl-diphenyl mit 90 ccm einer 2-proz. wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat 2 Tage lang gekocht, und nach Zerstören des übersäuernden Oxydationsmittels mit Methanol wurde vom Mangandioxyd-hydrat abfiltriert. Die beim Ansäuern sich abscheidende *o*-Diphenyl-carbonsäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 110–112° (Mischprobe mit Vergleichspräparat ohne Schmelzpunktsdepression). Ausb. 23% d. Theorie.

Umsetzung mit Lithium-piperidid: Aus 54 mMol über Natrium rektifiziertem Piperidin vom Sdp. 103–104° und 50 mMol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther wurde eine Lösung von Lithium-piperidid bereitet (Gilman-Test negativ). Hierzu fügte man teilweise 50 mMol Fluorbenzol, wobei sich die Lösung erwärmte und eine dunkelrote Farbe annahm. Nach 14 Stdn. hydrolysierte man die Mischung und zog die ätherische Schicht mit 5*n* HCl aus. Das aus dem alkalisch gemachten Extrakt sich abscheidende Öl lieferte bei der fraktionierten Destillation 13% Piperidin vom Sdp. 92–105° zurück und 34% *N*-Phenyl-piperidin vom Sdp.<sub>15</sub> 124°. Sein Pikrat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 147–148° (Mischprobe). – Die neutralen Anteile im Äther ergaben bei der Fraktionierung über einer Vigreux-Kolonne außer 5% Fluorbenzol 5% Diphenyl vom Schmp. 63–65°, das, wie eine Blindprobe zeigte, der ätherischen Phenyl-lithium-Lösung entstammt.

Eine aus Butyl-lithium und Piperidin in Petroläther bereitete Suspension von Lithium-piperidid bildete mit Fluorbenzol eine dunkelrote Lösung, die nach 12 Stdn. 31% *N*-Phenyl-piperidin lieferte.

Umsetzung der vier Halogenbenzole mit Lithium-piperidid: Zu den vier Lösungen von je 20 mMol Halogenbenzol in 10 ccm absol. Äther fügte man je 22 ccm

(20 mMol) Lithium-piperidid-Lösung, die aus Piperidin und Methyl-lithium bereitet war (Gilman-Test negativ). Hierbei färbten sich die Ansätze mit Fluorbenzol (FB), Chlorbenzol (CB) und Brombenzol (BB) in kurzer Zeit intensiv rot, beim Jodbenzol (JB) erst im Laufe von 10 Minuten. Gleichzeitig erwärmten sich die Lösungen, wobei nach einigen Minuten folgende Temperaturen gemessen wurden: FB 34.5°, CB 25.0°, BB 28.0° und JB 23.5°.

Nach 8 Stdn. wurden die vier Lösungen mit ätherischem Methanol bis zu dem scharfen Farbumschlag von Rot nach Hellgelb titriert, wobei die folgenden Molprozente verbraucht wurden: FB 17%, CB 34.5%, BB 25% und JB 47.5%. Bei der Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise erhielt man 14% FB zurück und 32% *N*-Phenyl-piperidin, 33% CB zurück und 18% Phenyl-piperidin, 20% BB zurück und 24.5% Phenyl-piperidin, 31% JB zurück und 12% Phenyl-piperidin.

### B. Umsetzung der *o*-Dihalogenbenzole mit Lithiumamalgam *o*-Fluor-brombenzol

1. In Äther: In einem Schlenk-Rohr aus Jenaer Glas wurden unter Wasserstoff 100 g Quecksilber und 0.3 g Lithium auf ca. 210° erhitzt, und die bereits bei ca. 180° unter heftiger Reaktion einsetzende Amalgambildung wurde durch wiederholtes Schwenken des Rohres vervollständigt. Nach dem Erkalten des so gewonnenen Lithiumamalgams<sup>23)</sup> verdrängte man den Wasserstoff durch Stickstoff und gab in dasselbe Rohr eine Lösung von 15 mMol *o*-Fluor-brombenzol<sup>24)</sup> vom Sdp.<sub>21</sub> 57° ( $n_D^{20} = 1.5382$ ) in 15 ccm absol. Äther und schüttelte die Mischung 24 Stdn. lang, wobei aus gelbbrauner Lösung ein farbloser Niederschlag ausfiel.

Anschließend dekantierte man die Lösung und wusch Amalgam und Niederschlag mehrmals mit absol. Äther. Nach dem Durchschütteln der vereinigten ätherischen Lösungen mit Wasser und nach Verjagen des Solvens wurde der ölige Rückstand fraktioniert destilliert, wobei zunächst 15.5% *o*-Fluor-brombenzol vom Sdp. 152–155° zurück-erhalten wurden und dann bei 17 Torr 27% Diphenylen vom Sdp. 142–150° übergingen. Nach seiner Sublimation und Filtration der Lösung in Petroläther über Aluminiumoxyd (Woelm) schmolz der Kohlenwasserstoff bei 108.5–109.5°; der Misch.-Schmp. mit einem bei 110.5° schmelzenden Vergleichspräparat<sup>25)</sup> ergab keine Depression. Ausb. 24% d. Theorie. Der Destillationsrückstand wurde gesondert sublimiert, wobei sich bei 180–200° am Kühlfinger mit Öl durchsetzte Kristalle abschieden, die nach dem Abpressen auf Ton und nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 191–194° schmolzen (Mischprobe mit Triphenylen<sup>26)</sup> ohne Schmelzpunktsdepression). Ausb. 3% d. Theorie. — Der oben erhaltene Niederschlag wurde 5 Min. in Wasser gekocht, getrocknet und mit siedendem Dimethylformamid extrahiert. Beim Erkalten kristallisierten 2% d. Th. an 9.10-Dimercura-9.10-dihydro-anthracen<sup>14)</sup> vom Schmp. 315–317° (Zers.) aus.

2. In Furan: Zu 100 g Lithiumamalgam, das wie oben bereitet war, gab man eine Lösung von 15 mMol *o*-Fluor-brombenzol in 15 ccm absol. Furan, das nach Vortrocknung über Kaliumhydroxyd und nach Rektifizierung über Natrium bei 32° aufgefangan war. Man schüttelte die Mischung unter Stickstoff 4 Tage lang, dekantierte und wusch den Rückstand mit Äther aus. Die vereinigten Lösungen wurden durch eine Glasfritte gepreßt, da sie noch geringe Mengen an Niederschlag enthielten, mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verjagen der Solvenzien, zum Schluß bei 15 Torr, wurden die verbleibenden Kristalle mit wenig tiefsiedendem Petroläther gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. an dem noch rohen bei 50–52° schmelzenden 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd (VIII) 76% d. Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) schmolzen die farblosen Nadeln bei 53–54.5°;

<sup>23)</sup> T. W. Richards u. R. N. Garrod-Thomas, Z. physik. Chem. **72**, 183 [1910].

<sup>24)</sup> Dargestellt aus *o*-Brom-anilin analog dem *p*-Fluor-brombenzol (Org. Reactions, Bd. V., S. 212, New York, 1949).

<sup>25)</sup> G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. **87**, 1512 [1954].

<sup>26)</sup> G. Wittig u. W. Merkle, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1491 [1942].

der Schmelzpunkt des durch abschließende Sublimation erhaltenen reinsten Präparates liegt bei 55–56°.

$C_{10}H_8O$  (144.2) Ber. C 83.31 H 5.59

Gef. C 83.24 H 5.64 Mol.-Gew. 139 (nach Beckmann in Benzol)

Das Endoxyd sublimiert sehr leicht; die Gewichtsabnahme betrug bei Raumtemperatur nach 12 Stdn. 5–8%.

Ein weiterer Ansatz, der 8 Tage geschüttelt wurde, lieferte das Endoxyd vom Schmp. 49–51° in einer Ausbeute von 88% d. Theorie. Daneben wurden 1.3% 9.10-Dimercura-9.10-dihydro-anthracen vom Schmp. 318–320° (Zers.) isoliert.

#### o-Chlor-brombenzol

Eine Lösung von 15 mMol o-Chlor-brombenzol<sup>24</sup>) vom Sdp.<sub>15</sub> 76–77° in 15 ccm absol. Furan wurde mit 100 g Lithiumamalgam 2 Tage lang geschüttelt. Die Aufarbeitung in der beim o-Fluor-brombenzol beschriebenen Weise lieferte 75% 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 49–51° und 4% 9.10-Dimercura-9.10-dihydro-anthracen vom Schmp. 317–319° (Zers.).

#### o-Dibrom-benzol

1. In Äther: Eine Lösung von 15 mMol o-Dibrom-benzol<sup>24</sup>) vom Sdp.<sub>0.4</sub> 43° in 15 ccm absol. Äther wurde mit 100 g Lithiumamalgam 2 Tage lang geschüttelt (Gilman-Test negativ). Vom Niederschlag, der mehrmals mit Äther gewaschen wurde, dekantierte man ab und extrahierte ihn mit siedendem Dimethylformamid. Beim Erkalten des Auszuges kristallisierten 42% 9.10-Dimercura-9.10-dihydro-anthracen vom Schmp. 317–319° (Zers.) aus.

$C_{12}H_8Hg_2$  (553.4) Ber. C 26.04 H 1.46 Gef. C 26.33 H 1.78

Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Solvens befreit. Der verbleibende Rückstand wurde bei 100° (15 Torr) sublimiert und aus Methanol umkristallisiert. Das Diphenylen schmolz bei 104–105° (Mischprobe); Ausb. 9% d. Theorie.

2. In Furan: 15 mMol o-Dibrom-benzol in 15 ccm absol. Furan wurden mit 100 g Lithiumamalgam 2 Tage lang geschüttelt. Die Aufarbeitung wie beim o-Fluor-brombenzol-Ansatz führte zu 79% 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 49–51° und zu 13.5% 9.10-Dimercura-9.10-dihydro-anthracen vom Schmp. 318–320° (Zers.).

#### C. Reaktionen des 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxydes

Isomerisation zu  $\alpha$ -Naphthol: 3 mMol 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 55–56° wurden in 8 ccm Methanol nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure 10 Min. lang gekocht. Nach Abziehen des Methanols verblieben schwach bräunlich gefärbte Blättchen vom Schmp. 92–94° (Ausb. 91%). Nach Umkristallisation aus Petroläther schmolz das  $\alpha$ -Naphthol bei 94–95° (Mischprobe). – Mit konz. Schwefelsäure reagierte das Endoxyd unter heftigem Aufzischen.

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-1.4-endoxyd: Eine Lösung von 10 mMol Endoxyd vom Schmp. 55–56° in 50 ccm Methanol wurde in Gegenwart von 0.2 g Palladium-Tierkohle unter Wasserstoff bei Raumtemperatur geschüttelt. Dabei wurden innerhalb von 15 Min. 216 ccm Wasserstoff (auf Normalbedingungen umgerechnet) – entspr. 97% der für Hydrierung einer Doppelbindung berechneten Menge – aufgenommen; danach wurde kein Gas mehr aufgenommen. Nach Filtration und Verjagen des Solvens ging der Rückstand konstant bei 54° (4 Torr) über;  $n_D^{25} = 1.5637$  für Vor-, Mittel- und Nachlauf. Ausb. an 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-1.4-endoxyd 84% d. Theorie. Eine bei 0° erstarrende Probe schmolz bei 14–15°.

$C_{10}H_{10}O$  (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. 82.21 H 7.09

2.5 mMol 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-1.4-endoxyd in 10 ccm Methanol wurden nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure 7 Stdn. lang gekocht. Nach dem Einengen auf 5 ccm Lösung kristallisierten 90% Naphthalin vom Schmp. 76–78° aus. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz es bei 79.5–80° (Mischprobe).

1-Phenyl-1'.4'-endoxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':4.5-(1.2.3-triazol)] (IX): Eine Lösung von 4 mMol 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 55–56° in 10 ccm Methanol schied nach Zusatz von 5 mMol Phenylazid im Laufe von 10 Min. 94% des Triazolins vom Schmp. 142–143° (Zers.) ab. Nach Umkristallisation aus Benzol-Petroläther (1:5) schmolzen die farblosen Nadeln bei 143–143.5° (Zers.); Ausb. 81% d. Theorie.

$C_{16}H_{13}ON_3$  (263.3) Ber. N 15.96 Gef. N 15.63

Das Triazolin-Derivat verschmiert bei Zusatz von Salzsäure unter lebhafter Gasentwicklung.

1'.4'-Endoxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-pyrazol] (X): Eine Lösung von 3 mMol 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 55–56° in wenig absol. Äther wurde mit 3 mMol Diazomethan in 8 ccm Äther vereinigt. Nach einigen Minuten entfärbte sich die Lösung, und nach dem Einengen auf 5 ccm schieden sich 90% des Pyrazolins vom Schmp. 153–154.5° ab. Es schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 155–155.5°; Ausb. 74% d. Theorie.

$C_{11}H_{10}ON_2$  (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05 Gef. C 70.69 H 5.43 N 14.83

1.0 g des Pyrazolins wurde mit 1 g Naturkupfer C, das mit Äther gewaschen und 2 Tage i. Hochvak. auf 200° erhitzt war, vermennt und im Säbelkölbchen erhitzt. Bei etwa 200° war nach vorausgehender Zersetzung ein lebhaftes Sieden zu beobachten. Bei 90–92/16 Torr gingen 0.22 g Pyrazol (60% d. Th.) vom Schmp. 63–66° über. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 69.5–70° und zeigte bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression. Aus dem harzigen Kolbenrückstand ließen sich keine kristallinen Anteile isolieren.

2-Phenyl-naphthalin: Zu einer Lösung von 5 mMol 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 55–56° in wenig absol. Äther ließ man 5 mMol Phenyl-lithium in 5 ccm Äther zutropfen, wobei der Äther ins Sieden geriet (Gilman-Test stets negativ). Nach Hydrolyse und Verjagen des Solvens verblieb ein gelbliches Öl, das in 7 ccm Methanol nach Zugabe von 0.5 ccm konz. Salzsäure ca. 20 Min. gekocht wurde. 86% 2-Phenyl-naphthalin vom Schmp. 90–93° kristallisierten aus. Es schmolz nach dem Umlösen aus Methanol-Äthanol (5:1) bei 103–103.5° (Mischprobe ohne Depression).

$C_{16}H_{12}$  (204.3) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.12 H 5.71

#### D. Umsetzung der *o*-Dihalogenbenzole mit Magnesium

In Äther<sup>27)</sup>

*o*-Fluor-brombenzol: Bei der Vereinigung von 30 mMol *o*-Fluor-brombenzol in 30 ccm absol. Äther mit 0.9 g Magnesium-Spänen setzte bald eine lebhafte Reaktion ein, die durch kurzzeitiges Kühlen gemäßigt wurde; sie wurde unter magnetischem Rühren zu Ende geführt. Vom noch vorhandenen Magnesium und abgeschiedenen Magnesium-fluorid-bromid wurde die Lösung in eine Vorratsbürette übergeführt und der Rückstand mit Äther nachgewaschen. Die Basizität der vereinigten Lösungen wurde durch Titration eines aliquoten Teiles nach H. Gilman und Mitarbb.<sup>28)</sup> bestimmt, wonach sie noch 26% *o*-Fluor-phenylmagnesiumbromid enthielt.

25 ccm der insgesamt 32 ccm Lösung wurden sofort mit 10 mMol Benzophenon versetzt und hydrolysiert. Nach dem Durchschütteln der ätherischen Schicht mit 5 *n* HCl verjagte man den Äther und destillierte das noch vorhandene *o*-Fluor-brombenzol vom Sdp. 154–158° ab: 30% d. Th., bezogen auf die 32-ccm-Lösung. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation (0.01 Torr) gingen bei 90–96° 61% des eingesetzten Benzophenons und bei 160–175° 6.5% *o*-Brom-tritanol<sup>29)</sup> über, das nach Umlösen aus Pentan bei 103–105° schmolz und in konz. Schwefelsäure eine orangefelbe Halochromie zeigte.

$C_{19}H_{15}OBr$  (339.2) Ber. Br 23.56 Gef. Br 23.48

<sup>27)</sup> Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

<sup>28)</sup> J. Amer. chem. Soc. 45, 150 [1923].

<sup>29)</sup> Schmp. des *o*-Fluor-tritanols bei 117.5° nach H. Gilman u. R. D. Gorsich, l. c.<sup>17)</sup>.

In einem weiteren Ansatz, der nicht mit Benzophenon umgesetzt, sondern hydrolysiert wurde, ließ sich kein Diphenylen nachweisen.

*o*-Chlor-brombenzol: Eine Lösung von 40 mMol *o*-Chlor-brombenzol in 30 ccm absol. Äther reagierte mit 1.2 g Magnesium heftig und mußte durch Kühlen gemäßigt werden. Nach Abklingen der Reaktion erhitzte man die Lösung noch 15 Min. zum Sieden, wobei kein Niederschlag abgesetzt wurde. Die wie oben durchgeführte Basizitätsbestimmung zeigte, daß 87% *o*-Chlor-phenylmagnesiumbromid in Lösung vorlagen. -- 10 mMol davon wurden mit 10 mMol Benzophenon in wenig absol. Äther vereinigt und nach 12 Stdn. mit 5 *n* HCl zersetzt. Nach der Aufbereitung wie oben gingen bei 144–146° (0.01 Torr) 50.4% *o*-Chlor-tritanol über, das nach dem Anreiben mit Eisessig allmählich erstarrte und bei 86–89° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz das Carbinol bei 93–94° und gab mit einem nach A. E. Tschitschibabin<sup>30)</sup> hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression. -- Bei 150 bis 185°/0.01 Torr gingen im Nachlauf 0.4 g einer glasartig erstarrenden Masse über, die beim Ausziehen mit Petroläther (60–80°) farblose Kristalle hinterließ. Die unbekannte Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther scharf bei 158–158.5° (0.2 g) und zeigte bei der Mischprobe mit Tritanol eine Schmelzpunktsdepression auf 130–136°. In konz. Schwefelsäure beobachtete man eine orangefarbene Halochromie; die Zerewitinow- und Beilstein-Probe fielen negativ aus.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O (334.4) Ber. C 89.79 H 5.43 Gef. C 89.92 H 5.40

*o*-Dibrom-benzol: Die Umsetzung von 40 mMol *o*-Dibrom-benzol mit 1.2 g Magnesium in 30 ccm absol. Äther verlief weniger lebhaft als mit *o*-Chlor-brombenzol. Die Basizität der Lösung zeigte, daß sich 70% *o*-Brom-phenylmagnesiumbromid gebildet hatten, obwohl der Gilman-Test negativ ausfiel. Zu 10 mMol davon fügte man 10 mMol Benzophenon und arbeitete nach 12 Stdn. wie üblich auf, wobei 7% *o*-Dibrombenzol vom Sdp.<sub>0.4</sub> 45–51° und 40% Benzophenon vom Sdp.<sub>0.01</sub> 85–92° (Schmp. 40–42°) zurückgewonnen wurden. Die bei 160–175°/0.01 Torr übergehende Fraktion wurde nach nochmaliger Destillation aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert. Das *o*-Brom-tritanol schmolz bei 100–102°; Ausb. 11%.

#### In Furan-Tetrahydrofuran

*o*-Fluor-brombenzol: Eine Lösung von 15 mMol *o*-Fluor-brombenzol in 15 ccm absol. Furan und 15 ccm absol. Tetrahydrofuran setzte sich mit 0.7 g Magnesium in lebhafter Reaktion um, die nach etwa 40 Min. beendet war. Hierbei schied sich kein Niederschlag ab (Gilman-Test negativ). Nach dem Dekantieren der Lösung vom überschüssigen Magnesium in eine Ammoniumchlorid-Lösung wurde das Metall zweimal mit absol. Äther nachgewaschen und nach der Vereinigung der Lösungen die wäßrige Schicht abgetrennt. Nachdem bei 50–60° der größte Teil der Solvenzien abdestilliert war, ließ man das verbleibende Tetrahydrofuran in einer offenen Schale verdunsten (Flüchtigkeit des Endoxydes!), digerierte den halbkristallinen Rückstand mit Petroläther und preßte die ungelösten Kristalle auf Ton ab. Ausb. an 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 49–51° 56% d. Theorie. Durch nachfolgende Sublimation erhielt man das Reinprodukt vom Schmp. 55–56°; Ausb. 39% d. Theorie.

In einem erneuten Ansatz wurde das Reaktionsgut mit 5 *n* HCl zersetzt, Äther und Furan verjagt und die verbleibende Lösung des Dihydronaphthalin-endoxydes in Tetrahydrofuran nach Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. lang gekocht. Nach dem Einengen der Lösung nahm man den Rückstand in Äther auf, den man wiederholt mit 20-proz. Natronlauge auszog. Nach Ansäuern und Ausäthern erhielt man 54%  $\alpha$ -Naphthol vom Schmp. 87–90°, der nach dem Umlösen des Rohproduktes aus Petroläther auf 92–93° stieg; Ausb. jetzt 37% d. Theorie. -- Aus dem Neutralteile enthaltenden Äther ließen sich 19.5% *o*-Fluor-brombenzol vom Sdp. 152–155° zurückgewinnen. (Betrachtet man diese bei der im vorigen Ansatz erhaltenen Ausbeute an Endoxyd, so erhöht sich die Rohausbeute auf 69.5% und die Reinausbeute auf 47%.)

<sup>30)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 453 [1911].



*o*-Chlor-brombenzol: Ein wie unter *o*-Fluor-brombenzol beschriebener Ansatz mit *o*-Chlor-brombenzol, der mit jenem gleichzeitig durchgeführt wurde, war nach ca. 45 Min. beendet (Gilman-Test positiv). Er wurde sofort mit 5 *n* HCl vorsichtig zersetzt und auf  $\alpha$ -Naphthol aufbereitet. Ausbeute an der bei 88–90° schmelzenden Verbindung 11% und an reinem Naphthol vom Schmp. 91–93° 7% d. Theorie. – Aus dem Neutralteile enthaltenden Äther wurden 55% d. Th. an Chlorbenzol vom Sdp. 132–136° isoliert.

Ein weiterer Ansatz, der unter sonst gleichen Bedingungen in 7 ccm statt 15 ccm Tetrahydrofuran durchgeführt wurde, und den man 5 Wochen<sup>31)</sup> lang sich selbst überließ (Gilman-Test dann negativ), wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Hierbei erhielt man 40% d. Th. an 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 48–50°.

*o*-Dibrom-benzol: 15 mMol *o*-Dibrom-benzol wurden in 15 ccm absol. Furan und 7 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 0.7 g Magnesium umgesetzt. Nach 5 Wochen wurde wie oben aufgearbeitet und 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd vom Schmp. 48–50° in 37-proz. Ausbeute erhalten.

### E. Umsetzungen mit Diphenyläther

#### Metallierung des Diphenyläthers

1. Mit Phenyl-lithium: Zu 10 mMol Diphenyläther vom Schmp. 25–26° fügte man 11 mMol Phenyl-lithium (aus Diphenyl-quecksilber und Lithium hergestellt) in 58 ccm Äther und ließ die Lösung 4 Wochen lang stehen. Anschließend wurde eine Lösung von Benzophenon in wenig absol. Äther zugetropft, bis der Gilman-Test negativ ausfiel; hierbei wurden 8.5 mMol des Ketons verbraucht. Nach 12 Stdn. zersetzte man die Lösung mit Wasser und schüttelte die äther. Schicht mit 20-proz. Natronlauge durch. Aus den vereinigten alkalischen Extrakten erhielt man nach Ansäuern 60 mg verschmierte nach Phenol riechende Kristalle, die nicht näher untersucht wurden.

Nach Verjagen des Äthers wurde der Rückstand mit Petroläther (60–80°) ausgezogen, aus dem man 17% des eingesetzten Diphenyläthers vom Schmp. 19–21° zurückgewann. Das ungelöste *o*-Phenoxy-tritanol vom Schmp. 111–116° (71%) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 116–119° (Lit. 123°); Ausb. 61% d. Theorie. – Es ging beim Aufkochen in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure in 9.9-Diphenyl-xanthen vom Schmp. 197–199° über (vorübergehende rote Halochromie).

Ein weiterer Ansatz wurde nach 4 Tagen aufgearbeitet und lieferte 64% *o*-Phenoxy-tritanol vom Schmp. 112–116° und nach Umkristallisation 53% der bei 118–120° schmelzenden Verbindung. Von dem eingesetzten Diphenyläther gewann man 21% zurück.

2. Mit Diphenyl-lithium-natrium: Eine Lösung von 8 mMol Diphenyl-lithium-natrium (entspr. 8 mMol Phenyl-lithium + 8 mMol Phenyl-natrium) in 85 ccm Äther, die nach G. Wittig und Mitarbb.<sup>32)</sup> bereitet war, wurde mit 16 mMol Diphenyläther versetzt und die Mischung 4 Tage stehen gelassen. Danach gab man eine Lösung von Benzophenon in wenig absol. Äther hinzu, bis der Gilman-Test negativ ausfiel; es wurden 12 mMol des Ketons verbraucht. Nach 12 Stdn. zersetzte man die Lösung mit Wasser, wobei 0.7 g Bis- $[\alpha$ -hydroxy-benzhydryl]-diphenyläther vom Schmp. 220–225° ausfielen.

Der Äther wurde mit 20-proz. Natronlauge durchgeschüttelt, die beim Ansäuern nur geringe und nicht näher untersuchte, phenolische Anteile abschied. Nach Verjagen des Äthers wurde der Rückstand mit Petroläther digeriert, der 30% des eingesetzten Diphenyläthers vom Schmp. 18–20° enthielt. Der Rückstand (3.5 g) lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Essigester 0.4 g des noch unreinen Glykols vom Schmp. 220–225°. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach dem Verdünnen mit Äthanol 2.8 g = 50% an *o*-Phenoxy-tritanol vom Schmp. 118–120° aus.

<sup>31)</sup> Unter denselben Bedingungen lieferte der sofort aufgearbeitete Ansatz nach Behandeln des Rückstandes mit Säure 11%  $\alpha$ -Naphthol. <sup>32)</sup> Chem. Ber. 88, 298 [1955].

Der vereinigte Bis- $[\alpha$ -hydroxy-benzhydryl]-diphenyläther (Ausb. 13% d. Th.) wurde noch mehrere Male aus Essigester umkristallisiert, wobei man verfilzte Nadeln vom Schmp. 228–230° (Sintern ab 215°) erhielt. Im Kofler-Block erwies sich das Präparat als eine Mischung von zwei Substanzen; die eine (Blättchen), die nur in geringer Menge vorlag, schmolz bei 216–218° und die andere (Nadeln) bei 228–230°. Die Kristalle, die wahrscheinlich eine Mischung des *o,o*- und *o,o'*-isomeren Glykols darstellen, zeigen in konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Halochromie.

Eine Lösung von 5 mMol des Glykols in siedendem Eisessig wurde 10 Min. lang gekocht, wobei 95% d. Th. an 4- $[\alpha$ -Hydroxy-benzhydryl]-9.9-diphenyl-xanthen (XIII) vom Schmp. 269–272° auskristallisierten. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolz das Carbinol bei 273–274°; Ausb. 80% d. Theorie. Es ist zerewitinow-aktiv und löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Halochromie.

$C_{28}H_{28}O_2$  (516.6) Ber. C 88.34 H 5.46 Gef. C 88.29 H 5.42

#### Thermische Abwandlung des metallierten Diphenyläthers

1. Mit Phenyl-lithium: Eine Mischung von 10 mMol Diphenyläther und 10 mMol Phenyl-lithium in 33 ccm Äther wurde bei Raumtemperatur 4 Tage lang stehen gelassen und dann 4 Tage lang auf 60° erwärmt. Nach der Hydrolyse wurde die äther. Schicht mit 20-proz. Natronlauge ausgezogen, die beim Ansäuern und Ausäthern 8.5% sofort kristallisierendes Phenol vom Sdp.<sub>16</sub> 75–76° freigab (Schmp. 36–38°). – Die extrahierte äther. Lösung wurde vom Solvens befreit und der Rückstand, der keine in Claisen-Lauge löslichen Anteile enthielt, fraktioniert destilliert (15 Torr). Dabei erhielt man 72% des eingesetzten Diphenyläthers vom Sdp. 123–127° zurück und 7% *o*-Phenoxy-diphenyl vom Sdp. 204–210° und vom Schmp. 41–43°. Dieses schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 43.5–45°.

2. Mit Diphenyl-lithium-natrium: Eine Mischung von 18 mMol Diphenyläther und 18 mMol Diphenyl-lithium-natrium<sup>39</sup>) in 60 ccm Äther wurde bei Raumtemperatur 4 Tage lang stehen gelassen und dann 4 Tage lang auf 60° erwärmt (Gilman-Test noch positiv). Nach der Hydrolyse schüttelte man die Ätherphase mit 20-proz. Natronlauge durch, verjagte das Solvens und zog den Rückstand mit Claisen-Lauge aus. Die Aufarbeitung der vereinigten alkalischen Extrakte lieferte 28% Phenol vom Sdp.<sub>17</sub> 75–80° und vom Schmp. 37–39° sowie 20% *o*-Hydroxy-diphenyl vom Sdp.<sub>17</sub> 150–154° und Schmp. 52–54°; dieses schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 56–57°; Ausb. 12% d. Theorie. – Der in Claisen-Lauge unlösliche Rückstand ergab bei der fraktionierten Destillation (16 Torr) 22.5% des unveränderten Diphenyläthers vom Sdp. 125–130° und vom Schmp. 19–21° sowie 19% *o*-Phenoxy-diphenyl vom Sdp. 202–208° und vom Schmp. 40–43°. Die letztere Verbindung schmolz nach dem Umlösen aus Methanol und wenig Äther bei 43–45°; Ausb. 15% d. Theorie.