

GEORG WITTIG und EBERHARD BENZ

Über lithium-natrium-organische Komplexe, III¹⁾

Über Anionisierungsreaktionen mit Diphenyl-lithium-natrium

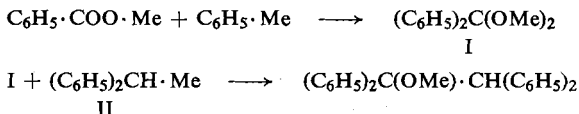
Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg

(Eingegangen am 25. Januar 1958)

Es werden Metallierungsreaktionen von Diphenylmethan und Phenoläthern beschrieben, die die Überlegenheit des Diphenyl-lithium-natrium-Komplexes gegenüber lithium-organischen Verbindungen aufzeigen und die von uns vertretene Auffassung über den Proton-Metall-Austausch bestätigen. Von besonderem Interesse ist die von A. LÜTTRINGHAUS entdeckte Umwandlung von Diphenylsulfid in Diphenylsulfid, die unter den neuen Bedingungen zu besseren Ausbeuten führt. Die abweichende Interpretation des Vorgangs erklärt auch das unterschiedliche Verhalten von Triphenylamin und Analogien bei der Metallierung mit dem alkalimetall-organischen Komplex.

In den vorausgehenden Mitteilungen¹⁾ wurde bereits erwähnt, daß der *Diphenyl-lithium-natrium*-Komplex (DLiNa) aggressiver als Phenyl-lithium ist. Diese gesteigerte Reaktionsfähigkeit gab sich gegenüber *Diphenylmethan* zu erkennen, das von Phenyl-lithium erst bei 100° angegriffen wird²⁾, während DLiNa den Kohlenwasserstoff schon bei Raumtemperatur metalliert. Nach einer Einwirkungszeit von 90 Min. carboxylierte man die orangefarbene Lösung des entstandenen Benzhydryl-lithiums bzw. -natriums (II) und isolierte neben 12% *Benzoessäure* 7% *1.1.2.2-Tetraphenyl-äthanol* und 23% *Diphenylmalonsäure*.

Daß die erwartete Diphenylessigsäure nicht nachzuweisen war, muß darauf zurückgeführt werden, daß die örtliche CO₂-Konzentration nicht zu einer momentan vollständigen Zersetzung der metallorganischen Partner ausreichte; daher wurde das zunächst entstehende Alkalimetallsalz der Diphenylessigsäure von noch vorhandenem DLiNa metalliert, wonach die sich neu bildende metallorganische Verbindung ihrerseits mit Kohlendioxyd zur Diphenylmalonsäure weiterreagierte³⁾. Die Bildungsweise des ebenfalls aufgefundenen Tetraphenyl-äthanol ist mit dem folgenden Schema gegeben:



Diese Umsetzung ist insofern bemerkenswert, als das *Dilithium*-Salz I mit Phenyl-lithium kaum weiterreagiert⁴⁾.

1) I. Mittel.: G. WITTIG, R. LUDWIG und R. POLSTER, Chem. Ber. **88**, 294 [1955]; II. Mittel.: G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, ebenda **91**, 865 [1958], vorstehend.

2) G. WITTIG und H. WITT, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1488 [1941].

3) H. GILMAN und H. A. PACEVITZ, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1301 [1940]; A. LÜTTRINGHAUS, G. WAGNER-V. SÄÄF, E. SÜCKER und G. BORTH, Liebigs Ann. Chem. **557**, 46 [1945].

4) H. GILMAN und P. R. VAN ESS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1258 [1933].

Ein zweiter Ansatz von Diphenylmethan und DLiNa wurde nach 16 Stdn. so carboxyliert, daß das Reaktionsgemisch auf Trockeneis gegossen wurde, wobei die örtliche CO₂-Konzentration hoch war. Hierbei erhielt man neben 26 % Diphenylmalonsäure 23 % *Diphenyllessigsäure*. Ein dritter Ansatz lieferte nach 16stdg. Metallierung mit Benzophenon in 53-proz. Ausbeute 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthanol.

Die Überlegenheit der alkalimetall-organischen Komplexe gegenüber den entsprechenden lithium-organischen Verbindungen erhellt aus der folgenden tabellarischen Übersicht, in die auch das in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ genannte Dibutyl-lithium-natrium aufgenommen ist.

Tab. 1. Metallierung von *Diphenylmethan* mit verschiedenen Agenzien bei Raumtemperatur

Metallierungsmittel	Reakt.-Dauer	Ausb. in %
C ₆ H ₅ ·Li	48 Stdn.	—
[(C ₆ H ₅) ₂ Li]Na	1.5 Stdn.	30
[(C ₆ H ₅) ₂ Li]Na	16 Stdn.	53
C ₄ H ₉ ·Li	1.5 Stdn.	4
[(C ₄ H ₉) ₂ Li]Na	1.5 Stdn.	38

Entsprechend wurden *Anisol* und *Resorcin-dimethyläther* durch DLiNa rascher als bei Einwirkung von Phenyl-lithium orthometalliert⁵⁾. Die dabei erzielten Resultate sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Tab. 2. Metallierung von *Anisol* mit verschiedenen Agenzien bei Raumtemperatur

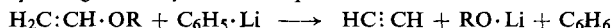
Metallierungsmittel	Reakt.-Dauer	Ausb. in %
C ₆ H ₅ ·Li (LiBr-haltig) ⁶⁾	48 Stdn.	—
C ₆ H ₅ ·Li (salzfrei)	48 Stdn.	17
[(C ₆ H ₅) ₂ Li]Na	48 Stdn.	71
[(C ₆ H ₅) ₂ Li]Na	3 Stdn.	23
C ₆ H ₅ ·Li : C ₆ H ₅ ·Na = 1:10	3 Stdn.	40

Tab. 3. Metallierung von *Resorcin-dimethyläther* mit verschiedenen Agenzien bei Raumtemperatur

Metallierungsmittel	Reakt.-Dauer	Ausb. in %
C ₆ H ₅ ·Li (LiBr-haltig) ⁶⁾	1.5 Stdn.	27
C ₆ H ₅ ·Li (salzfrei)	1.5 Stdn.	39
[(C ₆ H ₅) ₂ Li]Na	1.5 Stdn.	58

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß *Anisol* durch DLiNa in 2 Tagen zu 71 % metalliert wurde, während LiBr-freies Phenyl-lithium den Äther im gleichen Zeitraum nur zu 17 % in *o*-Methoxy-phenyl-lithium umwandelte. Diese gesteigerte Reaktivität der Phenyl-lithium-Komponente über den Phenyl-natrium-Anteil im DLiNa-

⁵⁾ Auch die Spaltung von *Vinyläthern* entsprechend dem Schema:



(G. WITTIG und G. HARBORTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 306 [1944]) erfolgt bei Einwirkung von DLiNa rascher als durch Phenyl-lithium. Näheres s. Dissertat. E. BENZ, Univ. Tübingen, 1957.

⁶⁾ Vgl. G. WITTIG, U. PÖCKELS und H. DRÖGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1903 [1938].

Komplex hinaus ist wohl so zu erklären, daß das zunächst entstehende [*o*-Methoxyphenyl]-natrium über das Gleichgewicht

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Na} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Li} \rightleftharpoons [(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}]\text{Na} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Li} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Na}$
in einer Lithium-Natrium-Austauschreaktion⁷⁾ Phenyl-natrium bzw. DLiNa nachliefert.

Weiterhin wurde das Verhalten von *p*-Brom-anisol⁸⁾ gegenüber DLiNa geprüft. Während bei 20stdg. Einwirkung von Phenyl-lithium und bei nachfolgender Behandlung mit Benzophenon als Hauptprodukt 2-Methoxy-5-brom-tritanol resultierte⁹⁾, erhielt man bei Einsatz von DLiNa in der sehr viel kürzeren Zeit von 10 Min. nach Umsetzung der Metallierungsmischung mit Benzophenon 40 % 2-Methoxy-5-brom-tritanol, 8 % 4-Methoxy-tritanol und 11 % Tritanol, das sich aus dem noch unumgesetzten DLiNa gebildet hatte. Hieraus folgt, daß *p*-Brom-anisol zum größeren Prozentsatz zur Methoxygruppe orthoständigen Wasserstoff und zum geringeren Anteil paraständiges Brom gegen das Metall ausgetauscht hat. Die Alkalititration der nach der Hydrolyse des Ansatzes anfallenden wäßrigen Lösung ergab einen Wert, der um 13 % unter dem zu erwartenden Alkaligehalt der eingesetzten metallorganischen Verbindung lag. Demnach mußten bei der Reaktion nebenher Diphenylverknüpfungen stattgefunden haben. Damit in Übereinstimmung steht die weitere Isolierung von 3 % Biphenyl, 5 % *p*-Methoxy-biphenyl und 4 % *p,p'*-Dimethoxy-biphenyl, die entsprechend dem Schema



entstanden sein müssen.

Das aus diesen Befunden sich abzeichnende Ergebnis, daß DLiNa als Protonen-acceptor wirksamer als Phenyl-lithium ist, bestätigt die schon früher vertretene Auffassung¹⁰⁾, wonach in Analogie zu Metall-Metall-Austauschreaktionen das eigentliche Agens einer alkalimetall-organischen Verbindung das Kryptoanion R^- ist, das entsprechend dem Schema



aus der „stärkeren Säure“ $\text{R}'-\text{H}$ ein Proton in nucleophiler Reaktion an sich reißt:



wobei die „schwächere Säure“ $\text{R}-\text{H}$ gebildet wird. Dieser Vorgang erfolgt um so leichter, je stärker die metallorganische Bindung polarisiert ist, je mehr also das wirksame Dublett frei gelegt ist. Die Beobachtung, daß *Triptycen* seinen 1-ständigen Wasserstoff auch nicht bei Umsetzung mit DLiNa gegen Metall auszutauschen vermag, widerspricht dem nicht, da auch eine derartige „Zugreaktion“¹¹⁾ im Übergangszustand die komplanare Einstellung der Liganden am betroffenen Kohlenstoff

7) Vgl. dazu H. GILMAN und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1439 [1941].

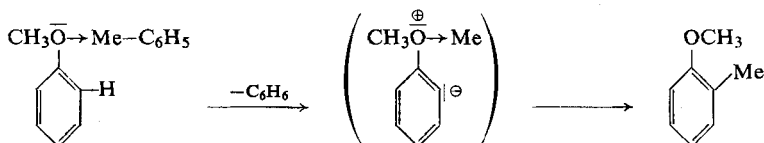
8) 2-Brom-anisol lieferte bei der Umsetzung mit DLiNa analog der Reaktion mit Phenyl-lithium in einer augenblicklich erfolgenden Brom-Metall-Austauschreaktion [*o*-Methoxyphenyl]-metall und Brombenzol.

9) G. WITTIG und G. FUHRMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1197 [1940].

10) G. WITTIG, Naturwissenschaften **30**, 697 [1942]; Angew. Chem. **66**, 11 [1954].

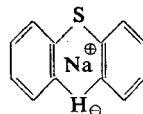
11) Vgl. E. MÜLLER, Neuere Anschauungen d. organ. Chemie, II. Aufl., S. 192, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

erfordert, die bei diesem Kohlenwasserstoff nicht möglich ist¹²⁾. Die von einigen Autoren¹³⁾ geäußerte Ansicht, daß bei der Orthometallierung von Anisol eine komplexe Bindung des Metallkations am Sauerstoff den Vorgang einleitet:



dürfte nicht zutreffen, da einerseits Phenyl-natrium mit seinem wenig zur Komplexbildung neigenden Metallkation ein wirksameres Metallierungsmittel als Phenyllithium ist und da andererseits Fluorbenzol mit seinem im Vergleich zu Sauerstoff weniger komplexbildenden Schlüsselatom sehr viel leichter als Anisol orthoständigen Wasserstoff gegen Metall austauscht. Die Stärke der metallierbaren „Säure“ wird hier durch den induktiven Effekt des Schlüsselatoms bestimmt und bei ebenfalls metallierbaren Kohlenwasserstoffen wie Diphenylmethan durch den Mesomerieeffekt der Phenylgruppen.

A. LÜTTRINGHAUS und Mitarbb.¹⁴⁾ entdeckten die interessante Reaktion, daß *Diphenylsulfid* bei der Einwirkung von Phenyl-natrium in Benzol mit 30-proz. Ausbeute in *Diphenylsulfid* übergeht. Daß diese unter Natriumhydrid-Abspaltung sich vollziehende Cyclisierung beim *o*-Natrium-diphenyläther ausbleibt, führen die Autoren auf den im Vergleich zum Schwefel (112°) größeren Bindungswinkel am Sauerstoff (> 125°) zurück; sie vermuten, daß ein Primärkomplex (nebenstehend) mit einer Wasserstoffbrücke den Ringschluß begünstigt. Da es problematisch erschien, daß die nur geringe Winkeldifferenz ausreicht, die beiden Verbindungen zu grundsätzlich verschiedenen Reaktionen¹⁵⁾ zu veranlassen, wurde *Diphenylsulfid* ebenfalls der Einwirkung von ätherischem DLiNa unterworfen.



Nach 20stdg. Umsetzung wurden die Metallierungsprodukte mit Benzophenon abgefangen, wobei man neben 34 % Tritanol 26 % 2-[*Hydroxy-diphenyl-methyl*]-*diphenylsulfid* (III) vom Schmp. 142–143° und 5 % 2,2'-*Bis*-[*hydroxy-diphenyl-methyl*]-*diphenylsulfid* (IV) vom Schmp. 204.5–205.5° isolieren konnte. Beide Carbinole wandelten sich in siedendem Eisessig unter Wasserabspaltung in die zugehörigen *Thioxanthere* V und VI um (VI mit acetylierter OH-Gruppe).

Nachdem mit diesen Operationen nachgewiesen war, daß *Diphenylsulfid* bei Einwirkung von DLiNa orthometalliert wurde, erhitze man einen weiteren Ansatz nach 4 Tagen die gleiche Zeit auf 60°. Hierbei bildete sich neben Natriumhydrid *Diphenylsulfid*, das in einer Ausbeute von 57 % zu gewinnen war¹⁶⁾.

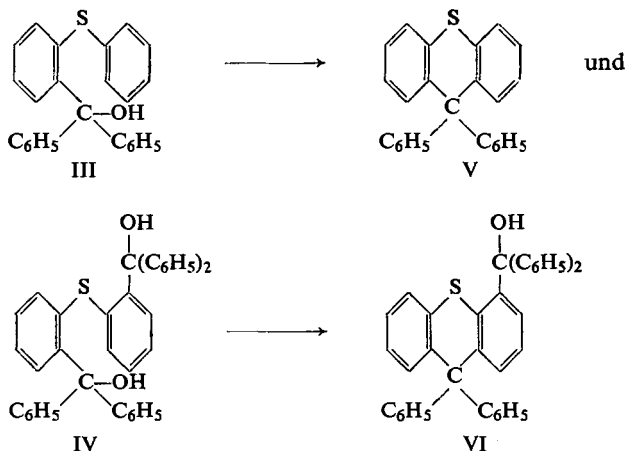
¹²⁾ Vgl. P. D. BARTLETT und E. S. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1005 [1950].

¹³⁾ H. GILMAN in Organic Reactions Vol. VIII, S. 261, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

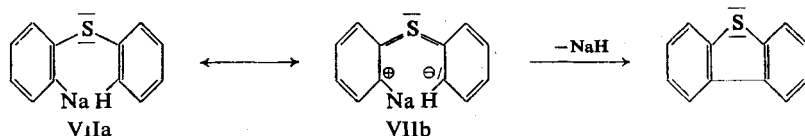
¹⁴⁾ A. LÜTTRINGHAUS, G. WAGNER-V. SÄÄF, E. SUCKER und G. BORTH, Liebigs Ann. Chem. **557**, 54 [1945].

¹⁵⁾ Vgl. G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. **89**, 1342 [1956].

¹⁶⁾ *Diphenylsulfid* lieferte bei der Umsetzung mit einer DLiNa-Phenyl-natrium-Suspension ($C_6H_5 \cdot Li : C_6H_5 \cdot Na = 1:10$) nach 10 Tagen bei Raumtemperatur 55 % *Diphenylsulfid*.



Die Ursache für das exzeptionelle Verhalten des Thioäthers ist vielleicht auf die Fähigkeit des Schwefels zurückzuführen, seine äußere Elektronenschale zu einem Dezett aufzuweiten. Danach wäre der Ringschluß so zu interpretieren, daß im Sinne der Mesomerie VIIa \leftrightarrow VIIb:



eine Elektronenverschiebung erfolgt, die eine partielle Plus-minus-Aufladung der orthoständigen Kohlenstoffatome bewirkt und ihre Verknüpfung unter Natriumhydrid-Abspaltung¹⁴⁾ erleichtert. Der *Diphenyläther* andererseits vermag den analogen Ringschluß nicht einzugehen, da für den Sauerstoff das Oktettprinzip streng gültig ist.

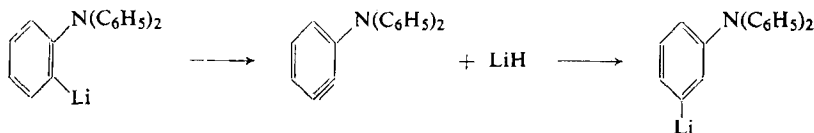
Da aber eine partielle Kumulierung am Schwefel (VIIb) eher eine Winkelvergrößerung erwarten ließe, die nicht zutreffen dürfte, erscheint für die Bildung von Diphenylsulfid eine weitere Möglichkeit diskutabel:



Das metallierte Diphenylsulfid VIIa geht unter Abspaltung von Natriumhydrid in *Dehydro-diphenylsulfid* VIII über, das sofort den Ring zum Diphenylsulfid schließt. Das unterschiedliche Verhalten des Diphenyläthers und Diphenylsulfids würde in Analogie zu dem des Fluorbenzol-Chlorbenzol-Paares¹⁵⁾ darauf zurückgehen, daß die C₆H₅·S-Gruppe in VIIa fester als die Phenoxy-Gruppe im metallierten Diphenyläther am Benzolkern haftet und daher die Ausweichreaktion zu VIII be-

günstigt wird¹⁷⁾. Die zur Aufklärung der Diphenylsulfid-Bildung notwendigen Versuche sind in Angriff genommen.

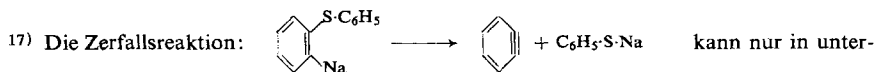
In diesem Zusammenhang war von Interesse, auch die Einwirkung von DLiNa auf *Triphenylamin*, *Triphenylphosphin* und Analoge zu untersuchen. Bereits H. GILMAN und Mitarbb.¹⁸⁾ hatten *Triphenylamin* mit Butyl-lithium in siedendem Äther umgesetzt und nach der Carboxylierung *Triphenylamin-carbonsäure-(3)* (7 %) isoliert; ein Resultat, das man wie oben einer intermediär auftretenden Dehydrophenyl-Gruppe zuschreiben kann¹⁹⁾:



Bei der Umsetzung von *Triphenylamin* mit DLiNa in der Kälte und bei nachfolgender Carboxylierung isolierte man lediglich die *Triphenylamin-dicarbonsäure-(2.2')* (11 %), die durch Synthese des Vergleichspräparates und mit Hilfe des IR-Spektrums charakterisiert wurde.

Triphenylphosphin hingegen wandelt sich — wie G. WITTIG und G. GEISSLER²⁰⁾ gezeigt haben — nach der Methode von A. LÜTTRINGHAUS, also unter der Einwirkung von benzolischem Phenyl-natrium bei höherer Temperatur, in *Phenyl-diphenylphosphin* um. Die dabei erreichte Ausbeute um 10 % ließ sich bei Einsatz von DLiNa nicht verbessern, da in noch ungeklärten Reaktionen gleichzeitig *Triphenylphosphinoxyd* und *Phenyl-diphenylphosphinoxyd* entstanden. Analog bildete *Triphenylarsin* — ebenfalls in mäßiger Ausbeute — *Phenyl-diphenylarsin* unter gleichzeitiger Abscheidung von Natriumhydrid, während *Triphenylstibin* die Cyclisierungsreaktion nicht einging. Da bei den letztgenannten Umsetzungen Einflüsse sterischer Natur die Verhältnisse komplizieren, erscheint eine Diskussion der Ergebnisse erst auf größerer experimenteller Basis angezeigt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Unterstützung zu Dank verpflichtet.



18) J. Amer. chem. Soc. **62**, 979, 3208 [1940]; bei Nacharbeitung der Umsetzung — allerdings ohne Kupferpulver — isolierte man ebenfalls *Triphenylamin-carbonsäure-(3)* und eine geringe Menge der oben genannten *o,o'*-Dicarbonsäure.

19) Vgl. R. HUISGEN und H. RIST, Liebigs Ann. Chem. **594**, 148 [1955].

20) Liebigs Ann. Chem. **580**, 45 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung der Metallierungsmittel

Phenyl-lithium (salzfrei): 12 g (34 mMol) *Diphenyl-quecksilber*²¹⁾ vom Schmp. 124° wurden in 50 ccm absol. Äther (alle Operationen unter Stickstoff) mit 1.8 g *Lithium*-Schnitzeln unter Zusatz von Glassplittern 20 Stdn. geschüttelt. Unter Erwärmung und Amalgamierung des Metalls bildete sich die äther. Lösung von *Phenyl-lithium*, die man in eine Vorratsbürette überführte; der Titration einer Probe zufolge war sie 1.3 normal.

Diphenyl-lithium-natrium: Man vereinigte 20 ccm einer salzfreien 1*n* *Phenyl-lithium*-Lösung (20 mMol) mit einer Suspension von 3.6 g (10 mMol) *Diphenyl-quecksilber* in 110 ccm absol. Äther, preßte 2 g *Natrium*-Draht hinein und schüttelte die Mischung nach Zusatz von Glasscherben 2 Stdn., wobei das *Diphenyl-quecksilber* in Lösung ging und eine blanke Amalgamkugel am Boden entstand. Die Lösung des gebildeten *Diphenyl-lithium-natriums* war 0.15 normal, stets bezogen auf den Komplex *Phenyl-lithium plus Phenyl-natrium*!

Phenyl-lithium/Phenyl-natrium-Suspension (Mol.-Verhältnis 1:10): 2 ccm einer salzfreien 1*n* *Phenyl-lithium*-Lösung (2 mMol) wurden zusammen mit 3.6 g (10 mMol) *Diphenyl-quecksilber* und 4.5 g *Natrium*-Draht in 50 ccm absol. Äther unter Zugabe von Glassplittern 2 Stdn. geschüttelt. Der rasch zerfallende Draht ballte sich zu einer Amalgamkugel zusammen, und *Phenyl-natrium* schied sich aus der Lösung von *Diphenyl-lithium-natrium* in farbloser Suspension ab. Für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen dekantierte man die Reaktionsmischung vom Amalgam in ein zweites Schlenk-Rohr ab.

B. Metallierung von Diphenylmethan

Zu einer Lösung von 20 mMol *Diphenylmethan* in 20 ccm absol. Äther fügte man 66 ccm einer 0.15*n* *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung (10 mMol des Komplexes), wobei sich die Mischung rasch gelb färbte. Nach 90 Min. wurde die jetzt rote Lösung mit *Trockeneis* versetzt und das farblose Reaktionsgut mit Wasser durchgeschüttelt. — Das abgeschiedene 1.1.2.2-*Tetraphenyl-äthanol* schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 229–230° (Mischprobe); Ausb. 0.3 g. Die äther. Phase lieferte neben weiteren 0.2 g des Carbinols (Gesamtausb. 7 % d. Th.) 61 % an *Diphenylmethan* vom Sdp.₁₂ 128–130° zurück. Aus der wäßr. Schicht erhielt man nach Ansäuern außer geringen Mengen (0.3 g) *Benzoessäure*, die in Petroläther löslich ist, 23 % d. Th. an *Diphenylmalonsäure* vom Schmp. 143–144° (Zers.), die unter CO₂-Abspaltung in *Diphenylessigsäure* vom Schmp. 146° überging. Zur weiteren Charakterisierung wurde *Diphenylmalonsäure* mit Diazomethan in ihren *Dimethylester* vom Schmp. 93° übergeführt¹⁴⁾.

In einem zweiten Ansatz wurde die Mischung von 10 mMol *Diphenylmethan* in 10 ccm absol. Äther mit 33 ccm 0.15*n* *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung (5 mMol) nach 16stdg. Aufbewahren unter Stickstoff auf *Trockeneis* gegossen und wie oben aufgearbeitet. Die neben *Diphenylessigsäure* gebildete *Diphenylmalonsäure* wurde durch Decarboxylieren einer abgewogenen Probe ermittelt. Ausb. 26 % *Diphenylmalonsäure* und 23 % *Diphenylessigsäure*. — Bei einem dritten Ansatz fügte man nach 16 Stdn. zur Reaktionsmischung *Benzophenon* bis zur Entfärbung hinzu. Das nach der Hydrolyse ausfallende 1.1.2.2-*Tetraphenyl-äthanol* schmolz nach Umkristallisation aus Propanol bei 231–232° (Mischprobe). Aus der äther. Mutterlauge entfernte man nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des unumgesetzten *Diphenylmethans* (40 % zurückerhalten) mit Petroläther unverbrauchtes *Benzophenon* und

21) S. vorstehende Mitteil. S. 870, Anm. 14.

anschließend mit Äther 25 % d. Th. an *Tritanol*. Ungelöst verblieb weiteres *Tetraphenyl-äthanol*; Gesamtausb. 53 % d. Th.

C. Metallierung von Phenoläthern

Anisol: 16 mMol *Anisol* vom Sdp.¹³ 42–43° und 8 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in insgesamt 63 ccm Äther wurden nach 3 Stdn. mit 16 mMol *Benzophenon* umgesetzt, wobei unter Aufsieden des Solvens die Reaktion erfolgte. Nach Hydrolyse und Verjagen des Äthers entfernte man aus dem Rückstand mit Petroläther unumgesetztes *Benzophenon*. Aus der verbliebenen Mischung (3.1 g) ließen sich durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd mit Benzol 23 % *o-Methoxy-tritanol* vom Schmp. 127–129° (Mischprobe) und anschließend mit Chloroform 49 % *Tritanol* vom Schmp. 159–160° (Mischprobe) eluieren. — Ein gleicher Ansatz lieferte nach 2 Tagen mit *Benzophenon* 71 % d. Th. an *o-Methoxy-tritanol* vom Schmp. 127–128° (aus Ligroin).

In einem weiteren Ansatz wurde die wie oben hergestellte *Suspension* von Phenyl-lithium/Phenyl-natrium (2 mMol Phenyl-lithium + 20 mMol Phenyl-natrium) in ca. 50 ccm Äther mit 22 mMol *Anisol* 3 Stdn. lang geschüttelt. Nach Umsetzung mit 20 mMol *Benzophenon* isolierte man 40 % d. Th. an *o-Methoxy-tritanol* vom Schmp. 126–127° und 46 % d. Th. an *Tritanol* vom Schmp. 158–159°.

Resorcin-dimethyläther: 12 mMol des Äthers wurden mit 6 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in 40 ccm Äther 90 Min. sich selbst überlassen und anschließend mit *Benzophenon* umgesetzt. Nach der Hydrolyse isolierte man 58 % an *2,6-Dimethoxy-tritanol* vom Schmp. 134–135° (Mischprobe²²) und 7 % *Tritanol* vom Schmp. 159–160°.

p-Brom-anisol: Eine Mischung von 16 mMol *p-Brom-anisol* vom Sdp.¹⁴ 96–97° und 8 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in 63 ccm Äther versetzte man nach 10 Min. mit 16 mMol *Benzophenon*, wobei eine lebhafte Reaktion erfolgte. Nach der Hydrolyse wurden aus der Ätherphase das Solvens und *Brombenzol* (0.6 g) i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand lieferte bei Umkristallisation aus Methanol 1.1 g *2-Methoxy-5-brom-tritanol* vom Schmp. 125–126°, das mit einem aus *2-Methoxy-tritanol*⁶) durch Bromieren in Eisessig gewonnenen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt identisch war. Der in Methanol lösliche Anteil wurde in Benzol/Cyclohexan (1:10) an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit derselben Solvenzmischung wurden 3 % *Biphenyl* vom Schmp. 68–69° (aus Äthanol) und 5 % *p-Methoxy-biphenyl* vom Schmp. 86–87° (aus Petroläther)²³) eluiert. Anschließend wurden mit Benzol 4 % *p,p'-Dimethoxy-biphenyl* vom Schmp. 170–172° (aus Äther und nach Sublimation) eluiert, das mit einem Vergleichspräparat²⁴) identisch war, und ferner 1.2 g *2-Methoxy-5-brom-tritanol* vom Schmp. 126–127° (aus Petroläther, Gesamtausb. 40 %). Chloroform als folgendes Eluierungsmittel lieferte 11 % *Tritanol* vom Schmp. 158–159° (aus Cyclohexan) und danach 8 % *4-Methoxy-tritanol* vom Schmp. 78–79° (aus Petroläther/Äther), das mit einem Präparat vom Schmp. 84°²⁵) ohne Depression schmolz. — Die bei der Hydrolyse des Ansatzes angefallene wäbr. Lösung wurde in einer abgemessenen Probe mit 0.1 *n* HCl gegen Methylrot titriert; danach waren 87 % des bei unumgesetztem Komplex

²²) Das Carbinol erwies sich in der Mischprobe als identisch mit dem von G. WITTIG, U. POCKELS u. H. DRÖGE (Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1910 [1938]) irrtümlich als *2,4-Dimethoxy-tritanol* bezeichneten Produkt, während das isomere *2,4-Dimethoxy-tritanol* vom Schmp. 137.8–138.6°, das G. WITTIG u. U. POCKELS (Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 92 [1939]) auf anderem Wege gewonnen hatten, mit *2,6-Dimethoxy-tritanol* eine deutliche Depression zeigte.

²³) Misch-Schmp. mit dem nach A. WERNER (Liebigs Ann. Chem. **322**, 167 [1902]) hergestellten Vergleichspräparat ohne Depression.

²⁴) F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. **332**, 67 [1904].

²⁵) A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3027 [1902].

zu erwartenden Alkaligehaltes verbraucht. Die Bromid-Titration nach VOLHARD ergab 13.5% des im eingesetzten *p*-Brom-anisol vorliegenden Halogens.

D. Metallierung von Diphenylsulfid

Eine Mischung von 20 mMol *Diphenylsulfid* vom Sdp.₁₄ 152–153° und 10 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in insgesamt 86 ccm Äther wurde nach 20stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur mit 20 mMol *Benzophenon* umgesetzt. Nach der Hydrolyse destillierte man aus der äther. Phase das Solvens und unverbrauchtes *Diphenylsulfid* (55%) ab und chromatographierte den Rückstand an Aluminiumoxyd. Man erhielt 33% *Tritanol* vom Schmp. 156–158°, 26% 2-[*Hydroxy-diphenyl-methyl*]-*diphenylsulfid* (III) vom Schmp. 142 bis 143° (aus Petroläther) und 4.5% 2.2'-*Bis*-[*hydroxy-diphenyl-methyl*]-*diphenylsulfid* (IV) vom Schmp. 204.5–205.5° (aus Cyclohexan).

$C_{25}H_{20}OS$ (368.5) Ber. C 81.49 H 5.47 Gef. C 81.25 H 5.50

$C_{38}H_{30}O_2S$ (550.6) Ber. C 82.88 H 5.49 Gef. C 83.13 H 5.73

Eine Probe von III in siedendem Eisessig zeigte eine grüne Halochromie, die bei Zugabe eines Tropfens konz. Salzsäure verschwand. Das sich abscheidende 9.9-*Diphenyl-thioxanthen* (V) schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 210–211°.

$C_{25}H_{18}S$ (350.4) Ber. C 85.68 H 5.18 Gef. C 85.74 H 5.05

Die ebenfalls grüne Halochromie einer Probe von IV in siedendem Eisessig blieb nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure. Das auskristallisierende Gemisch von 1-[*Hydroxy-diphenyl-methyl*]-9.9-*diphenyl-thioxanthen* (VI) und seinem *Acetat* lieferte nach Umkristallisation aus Essigester einheitliches *Acetat* vom Schmp. 306–308°.

$C_{40}H_{30}O_2S$ (574.7) Ber. C 83.59 H 5.26 Gef. C 83.75 H 5.53

In einem weiteren Ansatz wurde eine Mischung von 18 mMol *Diphenylsulfid* und 9 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in 80 ccm Äther 4 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend 4 Tage auf 60° erwärmt, wobei sich *Natriumhydrid* als feinkörniger Niederschlag abschied. Man dekantierte das Reaktionsgut davon in Wasser ab und schüttelte die äther. Schicht mit 20-proz. Natronlauge durch. Aus dem alkalischen Extrakt schied sich nach Ansäuern *Thiophenol* aus (Geruch), das nach Ausäthern destilliert wurde; Ausb. 90 mg. — Die äther. Schicht hinterließ nach Verjagen des Solvens ein Gemisch von *Diphenylsulfid* und *Diphenylen-sulfid* (3.2 g), das nach Abpressen und Umkristallisation aus Äthanol bei 97 bis 97.5° schmolz; Ausb. 57% d. Th. — Das im Schlenk-Rohr verbliebene *Natriumhydrid* wurde in Anisol mit Wasser zersetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelte.

E. Metallierung von Triphenylamin und Analogen

Triphenylamin: Eine Mischung von 18 mMol *Triphenylamin* vom Schmp. 126–127° und 9 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in 60 ccm Äther ließ man 2 Wochen bei Raumtemperatur stehen, wobei keine Abscheidung von *Natriumhydrid* zu beobachten war. Nach Aufgießen auf *Trockeneis* nahm man das Reaktionsgut in Äther auf, der nach Abdestillieren 82% *Triphenylamin* zurücklieferte. — Aus der wäbr. Phase isolierte man nach Ansäuern und Ausäthern 1 g eines *Carbonsäuregemisches*, aus dem mit Cyclohexan *Benzoessäure* herausgelöst wurde. Die verbleibende rohe *Triphenylamin-dicarbonsäure*-(2.2') (11%) schmolz nach Umkristallisation aus verd. Äthanol bei 223–224° (Zers.).

$C_{20}H_{15}NO_4$ (333.3) Ber. C 72.06 H 4.54 Gef. C 71.73 H 4.64

Zur Synthese des Vergleichspräparates wurde eine Mischung von 1.5 g *N-Phenyl-anthranil-säure*, 2.6 g *o-Jod-benzoessäure-methylester*, 2 g *Kaliumcarbonat* und 0.5 g *Naturkupfer C* in 1 ccm *Xylol* 11 Stdn. auf 190° erhitzt. Das Reaktionsgut wurde mit trockenem Äther aus-

gezogen, anschließend 30 Min. mit 10-proz. Kalilauge gekocht und filtriert. Beim Ansäuern fiel *Triphenylamin-dicarbonensäure-(2.2')* aus, die nach Umkristallisation aus Ameisensäure bei 224–225° (Zers.) schmolz und mit der oben erhaltenen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Ausb. 0.82 g.

Die in gleicher Weise aus *N-Phenyl-anthranilsäure* und *m-Jod-benzoesäure-methylester* synthetisierte *Triphenylamin-dicarbonensäure-(2.3')* schmolz nach Umkristallisation aus Ameisensäure bei 224.5–225.5° (Ausb. 1.1 g) und ergab in der Mischprobe mit der *o,o'*-isomeren Dicarbonensäure eine starke Schmelzpunktsdepression.

$C_{20}H_{15}NO_4$ (333.3) Ber. C 72.06 H 4.54 Gef. C 72.03 H 4.75

Triphenylarsin: Eine Mischung von 18 mMol *Triphenylarsin* vom Schmp. 59–60° und 9 mMol *Diphenyl-lithium-natrium*-Lösung in 60 ccm Äther wurde 2 Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei sich *Natriumhydrid* abschied. Nach der Hydrolyse filtrierte man von geringen Mengen eines Harzes und befreite die äther. Schicht vom Solvens. Der Rückstand wurde in Cyclohexan aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Eluierung mit dem gleichen Solvens lieferte 30 % *Triphenylarsin* zurück und nachfolgende Eluierung mit Benzol 4.4 % *Phenyl-diphenylen-arsin*, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 84–85° schmolz und mit einem Vergleichspräparat²⁶⁾ identisch war.

Anhang

*Synthese des Triptycens*²⁷⁾: Zu 7.4 g (42 mMol) aus Benzol umkristallisiertem *Anthracen* vom Schmp. 212–213° und 0.8 g (33 mGrammatom) *Magnesium*-Spänen in 35 ccm Tetrahydrofuran, das über Benzophenon-natrium von Wasser befreit war, fügte man unter Stickstoff nach gelindem Erwärmen ca. $\frac{1}{4}$ von 5.3 g (30 mMol) *o-Fluor-brombenzol* vom Schmp. –35° in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran. Nach Einsetzen der Reaktion ließ man unter Rühren die restliche Lösung zutropfen, wobei die Temperatur auf etwa 60° gehalten wurde. Nach 90 min. Kochen goß man die noch warme Lösung in Methanol ein, wobei unumgesetztes Anthracen ausfiel. Nach Verjagen der Solvenzien (zum Schluß i. Vak.) wurde der Rückstand 2mal mit je 50 ccm heißem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgezogen, abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

Seine Lösung in 45 ccm heißem Xylol kochte man 20 Min. mit 5 g (51 mMol) *Maleinsäureanhydrid*²⁸⁾ und saugte das in 2 Stdn. auskristallisierte *Anthracen-Maleinsäureanhydrid-Addukt* (7.8 g) vom Schmp. 256–258° ab. Das Filtrat wurde in 80 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. gekocht, gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Xylols verblieben 4.1 g eines mit Kristallen durchsetzten Öles, das durch mehrmaliges Digerieren mit Benzin (50–70°) entfernt wurde. Den Rückstand (2.8 g) löste man in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff und chromatographierte ihn an 280 g saurem Aluminiumoxyd (WOELM). Nach Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffes verblieben 2.14 g (28 % d. Th.) *Triptycen* vom Schmp. 240–248°, der nach Umkristallisation des Kohlenwasserstoffes aus Cyclohexan auf 255–256.5° stieg. Die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat²⁹⁾ zeigte keine Schmelzpunktsdepression. — Beim Nachwaschen der Säule mit Benzol erhielt man 0.25 g (11 %) *Triphenylen*, das nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff bei 194–195° schmolz und mit einem Vergleichspräparat identisch war. Die Ausbeuten sind auf das eingesetzte *o-Fluor-brombenzol* bezogen.

²⁶⁾ *Phenyl-diphenylen-arsin* wurde zum Vergleich aus *Diphenylen-chlor-arsin* und Phenyl-lithium hergestellt; s. F. F. BLICKE und E. L. CATALINE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 419 [1938].

²⁷⁾ Bearbeitet von RENATE LUDWIG; vgl. G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. **68**, 40 [1956].

²⁸⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2198 [1931].

²⁹⁾ P. D. BARTLETT, M. J. RYAN und S. G. COHEN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2649 [1942]; Prof. BARTLETT sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt.