

GUSTAV EHRHART

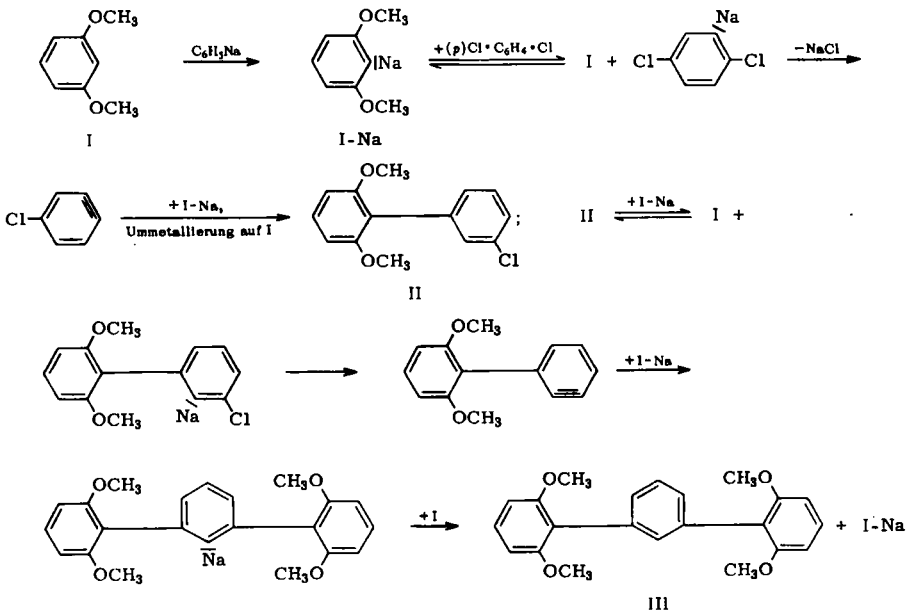
Über Umsetzungen mit Phenylnatrium, II¹⁾

Aus der Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt a. M.-Höchst

(Eingegangen am 18. Juli 1963)

Phenylnatrium bildet mit Halogenbenzolen die entsprechenden Dehydrobenzole, die zu weiteren Umsetzungen verwendet werden.

In der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde die Umsetzung von Dehydrobenzol und Methoxydehydrobenzolen mit Resorcindimethyläther beschrieben. Von besonderem Interesse war das Verhalten der drei Dichlorbenzole bei der Einwirkung von Phenylnatrium und die Umsetzung der dabei gebildeten Arine mit Resorcindimethyläther. Bei tropfenweiser Zugabe eines Gemisches äquivalenter Mengen 1,4-Dichlorbenzol und Resorcindimethyläther (I) zu Phenylnatrium bei 30–40° entstehen 3'-Chlor-2,6-dimethoxy-biphenyl (II) und 2',6',2'',6''-Tetramethoxy-*m*-terphenyl (III) nebeneinander:

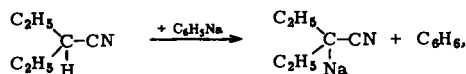


Aus 1,3-Dichlor-benzol und I erhält man unter den angegebenen Bedingungen in analoger Reaktion ebenfalls II und III. Das erklärt sich daraus, daß I-Na das 1,3-Dichlor-benzol in 2-Stellung metalliert, gefolgt von NaCl-Eliminierung zu 2,3-Dehydro-chlorbenzol, welches mit I-Na die gleichen Produkte II und III liefert wie das isomere 3,4-Dehydro-chlorbenzol gemäß vorstehendem Schema, was mit vielfältigen Erfahrungen der Arin-Chemie im Einklang steht.

¹⁾ I. Mitteil.: G. EHRHART, Chem. Ber. 96, 2042 [1963].

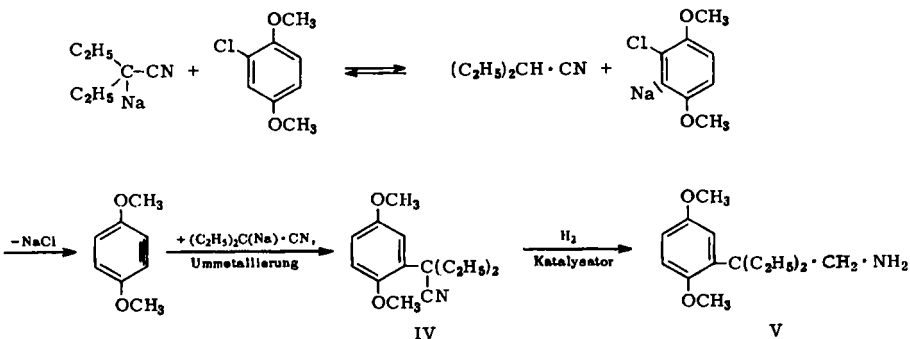
Die analoge Umsetzung mit 1.2-Dichlor-benzol liefert überraschenderweise II überhaupt nicht und III nur in geringer Ausbeute. In der Hauptsache werden bei diesem Versuch, der unter verschiedenen Bedingungen öfter wiederholt wurde, die Ausgangsmaterialien zurückerhalten. Man muß daher annehmen, daß entweder 1.2-Dichlor-benzol durch I-Na kaum metalliert wird oder — wahrscheinlicher — daß in seiner 3-Na-Verbindung die Ablösung von NaCl durch den induktiven Effekt des Chloratoms behindert wird²⁾.

Wie schon früher beobachtet³⁾, metalliert Phenylnatrium Diäthylacetonitril zu Diäthylacetonitril-natrium,



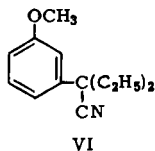
aus dem z. B. durch Einwirkung von Alkylhalogeniden in sehr guter Ausbeute tertiäre Acetonitrile erhältlich sind.

Während Diäthylacetonitril-natrium Chlor- oder Fluorbenzol, wie zu erwarten, bei Raumtemperatur nicht zu metallieren vermag (bei höherer Temperatur verlaufende Reaktionen sind noch nicht vollständig geklärt), reagiert es mit 2-Chlor-1.4-dimethoxy-benzol zu [2.5-Dimethoxy-phenyl]-diäthylacetonitril (IV):



Katalytische Hydrierung von IV führt zu β -[2.5-Dimethoxy-phenyl]- β , β -diäthyl-äthylamin (V).

In analoger Reaktion entsteht aus 3-Chlor-anisol und Diäthylacetonitril-natrium VI.



Die Versuche werden fortgesetzt.

Meinem Mitarbeiter H. OTT bin ich zu großem Dank verpflichtet.

²⁾ Herrn Dr. G. SEIDL danke ich für viele anregende Diskussionen über den vermeintlichen Reaktionsablauf.

³⁾ M. BOCKMÜHL und G. EHRHART, Dtsch. Reichs-Pat. 622875; Friedländer 21, 236 [1934]; Liebigs Ann. Chem. 561, 63 [1948].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Zur Suspension von *Phenylnatrium*, hergestellt aus 23 g Natrium und 56 g Chlorbenzol in 200 ccm Benzol¹⁾, läßt man ein Gemisch aus 48.3 g *Resorcindimethyläther* (I) und 24.5 g *1.4-Dichlor-benzol* bei 30–40° (Kühlung) zutropfen. Nach der Umsetzung wird mit Wasser versetzt, der benzol. Auszug mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen, das Benzol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

a) Sdp._{0.1} 137–138°, 16 g öliges, bald kristallisierendes *3'-Chlor-2.6-dimethoxy-biphenyl* (II), aus Cyclohexan Schmp. 128–129°.

$C_{14}H_{13}ClO_2$ (248.7) Ber. C 67.55 H 5.24 Cl 14.29
Gef. C 67.6, 67.6 H 5.4, 5.3 Cl 14.4, 14.6

b) Siedebereich_{0.05} 180–210°, 18 g dickes, gelbliches Öl. Aus heißem Benzol beim Abkühlen *2'.6'.2''.6''-Tetramethoxy-m-terphenyl* (III) vom Schmp. 174–175°.

$C_{22}H_{22}O_4$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.28 Gef. C 76.0 H 6.5
Mol.-Gew. 331, 332 (kryoskop. in Benzol)

2. Zur Suspension von *Phenylnatrium*, wie bei 1. angegeben, werden zunächst 56 g I bei 25–35°, dann 73.5 g *1.3-Dichlor-benzol* bei 30–40° zutropft. Die Aufarbeitung analog oben ergibt 10 g öliges II vom Siedebereich_{0.01} 115–145°, das aus heißem Cyclohexan beim Abkühlen kristallisiert. Schmp. 129°, identisch mit II aus Versuch 1. Als 2. Fraktion erhält man 12 g zähflüssiges, gelbliches Öl vom Siedebereich_{0.01} 160–200°, das aus 45 ccm Benzol kristallisiert. Schmp. 175°, identisch mit III aus Versuch 1.

3. Eine Suspension von *Phenylnatrium* (analog oben) wird mit dem Gemisch aus 48.3 g I und 49 g *1.2-Dichlor-benzol* bei 10–20° tropfenweise versetzt. Die Aufarbeitung liefert 41 g I/1.2-Dichlor-benzol und 5.9 g öliges III vom Siedebereich_{0.02} 150–230°. Aus Benzol 3 g III, Schmp. 175–176° (identisch mit III aus obigem Versuch).

Aus dem Destillationsrückstand läßt sich mit heißem Benzol noch wenig III gewinnen. Ansätze mit veränderten Mengen I und 1.2-Dichlor-benzol erbrachten das gleiche Resultat.

4. Zu 23 g fein verteiltem *Natrium* in 200 ccm Benzol wird bei 25–35° ein Gemisch aus 56 g *Chlorbenzol* und 45 g *Diäthylacetnitril* getropft. Nach der Umsetzung fügt man langsam 80 g *2-Chlor-1.4-dimethoxy-benzol* bei 30–40° zu, zersetzt mit Wasser, befreit den Auszug von Benzol und fraktioniert den Rückstand bei 110–125°/0.1 Torr (32 g Rohprodukt). Nochmalige Destillation liefert 27 g IV vom Sdp._{0.06} 104–106°.

24.0 g IV werden in 300 ccm Methanol/100 ccm methanol. Ammoniak mit Raney-Nickel bei 80° unter Druck *hydriert*. 18.9 g V, Sdp._{0.1} 115–117°. 0.5 g V verbrauchen 21.0 ccm 0.1 n HCl (ber. 21.1 ccm 0.1 n HCl).

Pikrat: Schmp. 144–145°.

5. Zu *Diäthylacetnitril-natrium* (hergestellt nach 4.) läßt man 60 g *3-Chlor-anisol* bei 20–30° (Kühlung) tropfen. Aufarbeitung und wiederholte Destillation ergeben 22 g VI, Sdp.₉ 148–152°.

19 g VI werden wie in Versuch 4. mit Raney-Nickel *hydriert*. 12 g β -[*m*-Methoxy-phenyl]- β . β -diäthyl-äthylamin, Sdp.₉ 150–154°. Die Substanz (*Pikrat*: Schmp. 156°) ist identisch mit dem aus *m*-Methoxy-benzylcyanid durch Diäthylierung und Hydrierung erhältlichen Amin (*Pikrat*: Schmp. 156°).