

Bernd Eistert und Lothar Klein *)

Das verschiedene Verhalten einiger *o*-Chinone und des Benzils gegen Dimethyl- und Diäthylzink; Analogie zum Verhalten gegen Diazomethan und -äthan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 26. September 1967)

Durch Umsetzen von Phenanthrenchinon (**2**) mit Dimethylzink wurde 10-Hydroxy-10-methyl-9,10-dihydro-phenanthron-(9) (**8**) erhalten, während mit Diäthylzink, wie bekannt, der Monoäthyläther **7b** entsteht. Dialkyläther des Phenanthrenhydrochinons konnten nicht hergestellt werden. Auch 3-Chlor- und 3,4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (**17** bzw. **12**) bildeten mit Dimethylzink Carbinolketone **18a** bzw. **13a**. Mit Diäthylzink entstand aus **12** ein Monoäthyläther des entspr. Hydrochinons, aus **17** ein 4,4'-Binaphthyl-Derivat **19** (oder Isomeres). Benzil reagiert nicht mit Dimethylzink; mit Diäthylzink entstand Benzoin-äthyläther. Das unterschiedliche Verhalten von Dimethyl- und Diäthylzink wird mit dem von Diazomethan und -äthan verglichen.

Zum Vergleich mit den Phenanthro-dioxolen **1** interessierten die offenen Dialkyläther **10** des Phenanthren-hydrochinons **6**.

Dioxole **1** entstehen durch Umsetzen von Phenanthrenchinon (**2**) mit Diazoäthan, Phenyl-diazomethan oder Diaryldiazomethanen^{1,2)}, während man mit ätherischer Diazomethanlösung unter Methanol-Zusatz das Mono-epoxid **3**^{3,4)}, in Gegenwart von Lithiumchlorid auch das Bis-epoxid, und unter anderen Bedingungen ein ringerweitertes Epoxid erhält²⁾.

Durch Umsetzen von **6** mit Dimethylsulfat/Alkali⁵⁾ oder durch Einleiten von Schwefeldioxid in die wäßrig-methanolische Suspension von **2**⁶⁾ erhielt man lediglich den Monomethyläther **7a** in sehr mäßigen Ausbeuten. Durch Acetanhydrid wird **7a** zwar in sein Acetylderivat **10b** umgewandelt⁷⁾, aber es gelang nicht, aus **6** oder **7** mit ätherischer Diazomethanlösung mit oder ohne Methanol-Zusatz Dialkyläther herzustellen.

Der Dimethyläther **10a** soll jedoch entstehen⁵⁾, wenn man auf **2** Dimethylzink einwirken läßt.

*) Aus der Dissertat. Lothar Klein, Univ. Saarbrücken 1965.

1) A. Schönberg und A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] **1946**, 746; A. Schönberg, A. Mustafa, W. J. Awad und I. M. Mouso, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2273 (1954).

2) B. Eistert, F. Wollheim, G. Fink, H. Minas und L. Klein, Chem. Ber. **101**, 84 (1968).

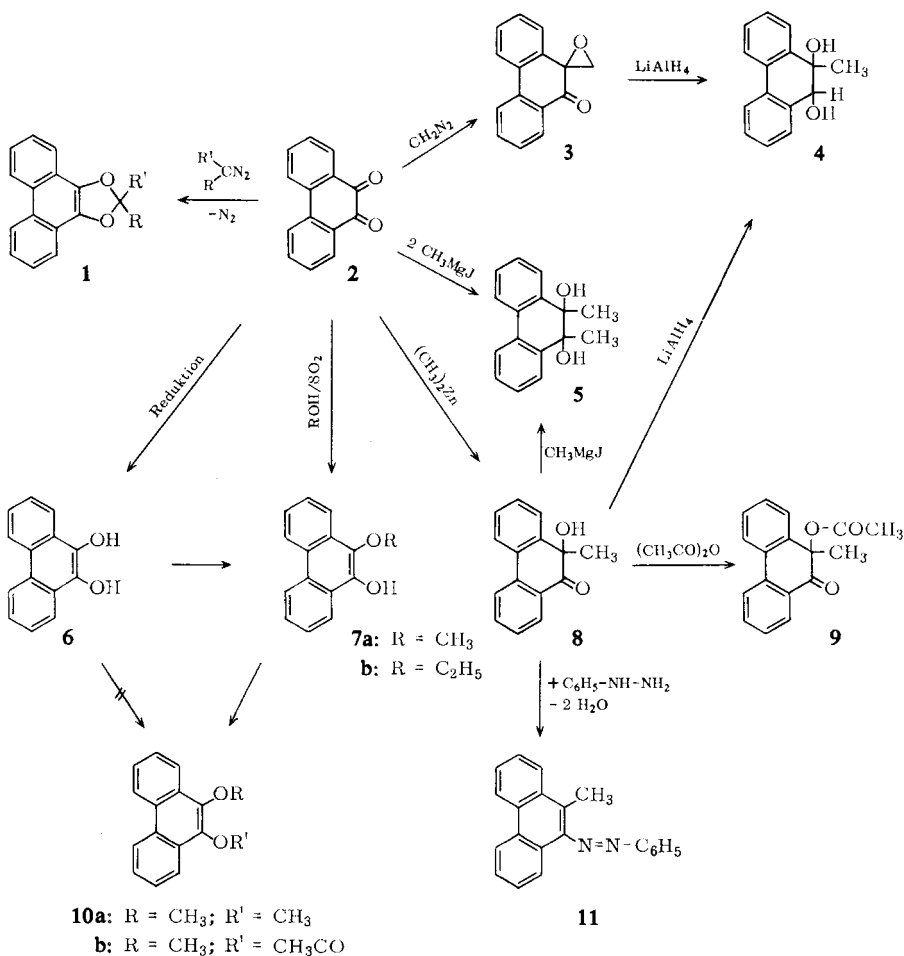
3) F. Arndt, J. Amende und W. Ender, Mh. Chem. **59**, 208 (1932).

4) B. Eistert, G. Fink und R. Wollheim, Chem. Ber. **91**, 2710 (1958).

5) St. Goldschmidt und W. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3207 (1922).

6) E. Forneau und J. Matti, Bull. Soc. chim. France [5] **9**, 633 (1942); dort wird nur die Herstellung des Äthyläthers beschrieben. Der Methyläther wurde von uns analog hergestellt.

7) R. F. Moore und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1953**, 240.



Bei der Nacharbeitung erhielten wir ein farbloses Produkt vom angegebenen Schmp. 87° , doch kann unser Produkt nicht der gewünschte Dimethyläther sein, denn sein IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande (bei $3425/\text{cm}$) und eine Benzoyl-CO-Bande (bei $1690/\text{cm}$).

Die in unserem Institut gefundenen C,H-Werte stimmen gut auf die Formel 8 des 10-Hydroxy-10-methyl-9,10-dihydro-phenanthron-(9), mit der sich auch die i. c.⁵⁾ angegebenen C,H-Werte leidlich gut vereinbaren lassen. Dagegen fanden wir, im Gegensatz zur Literatur⁵⁾, keinen Methoxylgehalt.

Mit Formel 8 stimmt überein, daß unser Produkt durch Lithiumalanat in das (auch aus 3 erhältliche⁴⁾) Monomethyldiol 4 und durch Methylmagnesiumjodid in das ebenfalls bekannte⁸⁾ Dimethyldiol 5 umgewandelt wurde. Mit Acetanhydrid bildete 8 ein Acetylderivat 9 und mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von 2 Moll. Wasser das bisher unbekannte 10-Benzolazo-9-methyl-phenanthren (11).

⁸⁾ Th. Zincke und W. Trop, Liebigs Ann. Chem. **362**, 242 (1908).

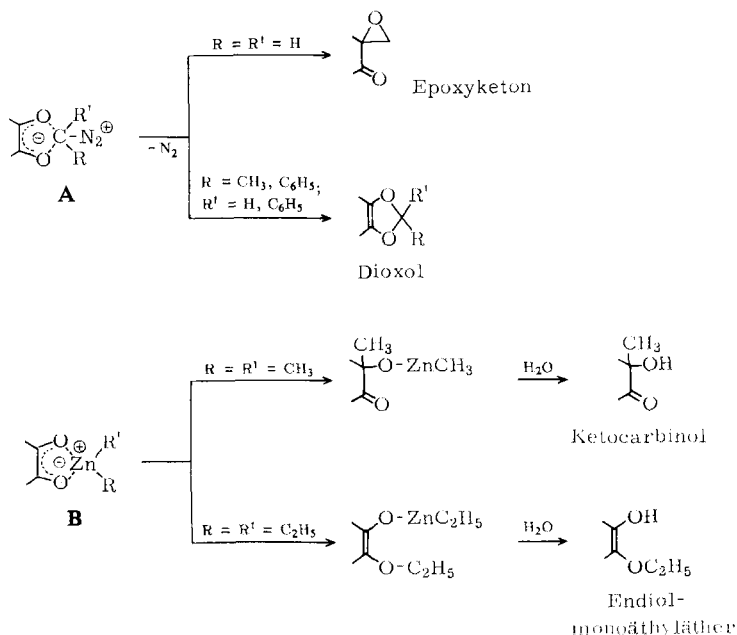
Bei der Umsetzung von **2** mit *Diäthylzink* entstand, wie in der Lit.^{9,5)} angegeben, der Phenanthrenhydrochinon-monoäthyläther **7b**, identisch mit dem aus **2** und wäßrigem Äthanol durch Einleiten von Schwefeldioxid erhältlichen Produkt⁶⁾. Während der Monoäthyläther aus Äthanol als wenig stabiles Alkoholat anfällt⁶⁾, erhielten wir ihn durch Umkristallisieren aus Methanol in reiner, stabiler Form.

Auch hier gelang weder mit Diazomethan oder -äthan mit oder ohne Methanol-Zusatz noch mit Diäthylsulfat/Alkali oder Triäthylxonium-tetrafluorborat eine Weiteralkylierung zum Dialkyläther **10**.

Das unterschiedliche Verhalten von **2** gegen Dimethyl- und Diäthylzink findet eine gewisse Parallele im bereits eingangs erwähnten Verhalten gegen Diazomethan und -äthan:

Bei den *Methanderivaten* (Diazomethan und Dimethylzink) erfolgt zunächst nur an *einer* CO-Gruppe von **2** nucleophile Einlagerung; zur Umsetzung der zweiten CO-Gruppe sind energiereichere Bedingungen (Polarisierung durch Lithiumchlorid bzw. Verwendung von Methylmagnesiumjodid statt Dimethylzink) erforderlich.

Durch die *Äthanderivate* (Diazoäthan und Diäthylzink) werden *beide* CO-Gruppen zur Hydrochinonstufe reduziert, wobei das Dioxol **1** bzw. der Monoäthyläther **7b** entsteht.



Man kann sich zur Deutung der Verhältnisse vorstellen, daß aus **2** und Diazoalkanen zunächst ein polares Übergangs-Addukt **A**, aus **2** und Dialkylzink ein analoger Komplex **B** entsteht¹⁰⁾. **A** liefert bei der N_2 -Abspaltung i. allgem. Dioxole, nur das relativ kleine CH_2 wendet sich unter Epoxidbildung einer CO-Gruppe zu, wobei die zweite regeneriert wird.

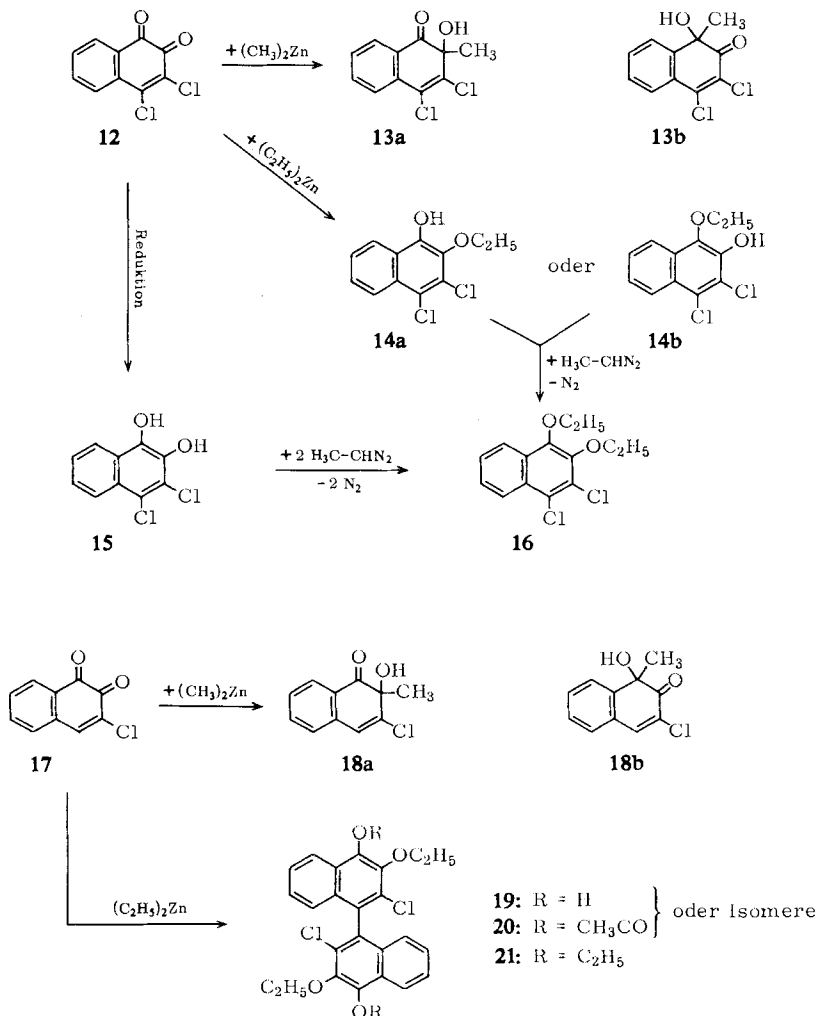
⁹⁾ F. R. Japp, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 761 (1880).

¹⁰⁾ Analoge 1:1-Komplexe bildet Phenanthrenchinon auch mit Zinkchlorid und anderen Metallhalogeniden: K. H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

Aus **B** entsteht, wenn R die relativ kleine CH₃-Gruppe bedeutet, auf dem angegebenen Wege das Carbinol; bei R = C₂H₅ wandert eine der Äthylgruppen an ein O-Atom, und es entsteht der Hydrochinon-monoäthyläther.

Um zu prüfen, ob das unterschiedliche Verhalten gegen Dimethyl- und Diäthylzink auf das Phenanthrenchinon **2** beschränkt ist oder sich, wie das gegen Diazomethan und andere Diazoalkane, auch bei anderen *o*-Chinonen wiederfindet, stellten wir orientierende Versuche mit solchen *o*-Chinonen an, deren Umsetzungen mit Diazoalkanen wir kürzlich beschrieben haben¹¹⁾.

3,4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (**12**), das mit ätherischer Diazomethanlösung bei Methanol-Zusatz 3,4-Dichlor-2-oxo-1.1-epoxymethano-1,2-dihydro-naphthalin liefert, reagierte mit Dimethylzink unter Bildung farbloser Kriställchen vom Schmp. 102°,



11) B. Eistert und L. Klein, Chem. Ber. **101**, 391 (1968).

deren IR-Spektrum eine OH-Bande (bei 3448/cm) und eine Benzoyl-CO-Bande (bei 1695/cm) aufwies. Es war also ebenfalls ein Carbinolketon entstanden. Für dieses standen die Formeln **13a** und **13b** zur Wahl. Da **13b** bereits auf anderem Wege hergestellt und als schwach gelbgrüne, langgestreckte Prismen vom Schmp. 114° beschrieben wurde¹²⁾, bleibt für unser Produkt die Formel **13a** übrig. Danach hat die Carbinolbildung an der 2-ständigen CO-Gruppe stattgefunden und nicht, wie die Epoxidbildung, an der 1-ständigen. Diese Verschiedenheit dürfte, wie Modellbetrachtungen zu den angenommenen Übergangszuständen **A** und **B** zeigen, sterisch erklärbar sein.

13a bildete mit Acetanhydrid/Natriumacetat ein Acetylderivat vom Schmp. 137°, während für das Acetylderivat von **13b** der Schmp. 149° angegeben wurde¹²⁾.

Bei der Umsetzung von **12** mit Diäthylzink erhielten wir einen Monoäthyläther des 3.4-Dichlor-naphthohydrochinons-(1.2), für den die Formeln **14a** und **14b** zur Wahl stehen, zwischen denen wir keine Entscheidung treffen. Hier gelang jedoch die Umsetzung mit ätherischer Diazoäthanlösung zum Diäthyläther **16**, den wir auch aus dem Hydrochinon **15** mit Diazoäthan erhalten hatten¹¹⁾.

Auch 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (**17**) lieferte mit Dimethylzink ein farbloses Carbinolketon. Sein IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande (bei 3390/cm) und eine Benzoyl-carbinolbande (bei 1678/cm). Wir nehmen für das bei 93° schmelzende, farblose Produkt die Formel **18a** an; für das bereits bekannte Isomere **18b**, das grünlich-gelbe Kristalle bildet, wird der Schmp. 70° angegeben¹²⁾.

Das Acetylderivat von **18a** schmolz bei 164°, das von **18b** bereits bei 133°.

Mit Diäthylzink wurde nicht nur die *o*-Chinon-Gruppe von **17** in eine Hydrochinon-monoäthyläther-Gruppe umgewandelt, sondern es erfolgte zugleich dehydrierende Verknüpfung zweier Molekeln in 4.4'-Stellung zu einem Binaphthyl-Derivat. Das Produkt, für das die Formel **19** oder die 1.2-isomere Formel (Vertauschung von OH und OC₂H₅) anzunehmen ist, ließ sich mit Acetanhydrid zu **20** (bzw. dem 1.2-Isomeren) acetylieren und mit Diazoäthan zu **21** äthylieren.

Benzil, das wir zum weiteren Vergleich herangezogen, reagierte unter den angewendeten Bedingungen nicht mit Dimethylzink; es wurde unverändert wiedergewonnen. Mit Diazomethan bildet es, wie früher mitgeteilt⁴⁾, das Mono-epoxid.

Mit Diäthylzink entstand aus *Benzil* der *Benzoin-äthyläther*, also die Ketoform des formal zu erwartenden Stilbendiol-monoäthyläthers.

Dimethyl- und Diäthylzink zeigen also gegen alle vorerst untersuchten *o*-Chinone und gegen *Benzil* verschiedenes Verhalten.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Ferner danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, für Forschungsbeihilfen, einigen Werken der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien, Herrn Dr. *H. G. Hahn* und Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dozent Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die Ultramikro-Elementaranalysen.

¹²⁾ *K. Fries* und *E. Hempelmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2614 (1908).

Beschreibung der Versuche

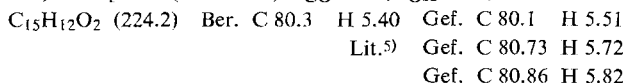
Das für die Umsetzungen benützte *Dimethylzink* wurde aus aktivem *Zink-Kupfergemisch* mit *Methyljodid*, das *Diäthylzink* analog mit einem Gemisch aus *Äthyljodid* und *-bromid* hergestellt¹³⁾.

Die Elementaranalysen wurden nach von *Walisch*¹⁴⁾ ausgearbeiteten Methoden in unserem analytischen Laboratorium ausgeführt, die IR-Spektren mittels eines Beckman-IR-4-Gerätes aufgenommen.

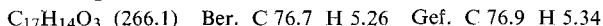
Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Umsetzungen in der Phenanthrenchinon-Reihe

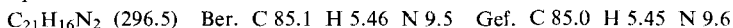
10-Hydroxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthron-(9) (**8**): Zur Lösung von 8.0 g *Dimethylzink* in 75 ccm absol. Äther gab man 13.0 g feingepulvertes **2** in Portionen von je 0.5 g. Nach Beendigung der Reaktion wurde Methanol zugesetzt, kurz aufgekocht, filtriert und i. Vak. eingedampft. Zur Entfernung von unumgesetztem **2** wurde der hellgelbe Rückstand mit Natriumhydrogensulfid-Lösung gekocht. Nach Erkalten ätherte man aus, trocknete die Ätherschicht über Natriumsulfat, dampfte ein und kristallisierte aus wenig Benzol/Kohle um. Farblose Kristalle, Schmp. 87° (Lit.⁵⁾: 87°). ν_{CO} 1690; ν_{OH} 3425/cm.



10-Acetoxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthron-(9) (**9**): 1.0 g **8** wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 1.0 g wasserfr. Natriumacetat 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten auf Eiswasser gegossen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 116°.



9-Benzolazo-10-methyl-phenanthren (**11**): 1.0 g **8** wurden in 25 ccm Äthanol mit 0.8 g *Phenylhydrazin* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fügte man wenig Wasser zu; das ausfallende rotbraune Öl erstarrte beim Ankratzen. Aus Äthanol rote Blättchen vom Schmp. 133°.



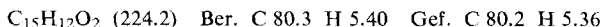
9.10-Dihydroxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthren (**4**): Zur Lösung von 5.0 g **8** in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran (Dreihalskolben, Rückflußkühler, Magnetrührer) gab man in kleinen Portionen insgesamt 0.5 g *Lithiumalanat*, erhitze die allmählich grün werdende Lösung mehrere Stdn. unter Rückfluß, beließ über Nacht, goß auf Eis und säuerte mit verd. Schwefelsäure an. Der farblose Niederschlag wurde aus verd. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.0 g, Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus **3** und Lithiumalanat erhaltenen Produkt⁴⁾: 110°; die IR-Spektren stimmten überein.

9.10-Dihydroxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (**5**): Zu einer aus 1.6 g Magnesium-Spänen und 6.0 g *Methyljodid* in 50 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung ließ man unter Rühren die Lösung von 3.0 g **8** in 50 ccm absol. Äther tropfen, erhitze 2 Stdn. unter Rückfluß, destillierte den Äther weitgehend ab, kochte den Rückstand 2 Stdn. mit 200 ccm absol. Benzol, goß auf Eis/verd. Schwefelsäure, trennte die Benzolschicht ab, kochte sie einige Min. mit Kohle, filtrierte und engte i. Vak. ein. Aus Benzol/Benzin (1:1) kamen farblose Kristalle vom Schmp. 167°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit unabhängig^{4,8)} hergestelltem **5**.

¹³⁾ R. R. *Renshaw* und C. E. *Greenlaw*, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1472 (1920); Org. Syntheses Coll. Vol. **2**, 184 (1950).

¹⁴⁾ W. *Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); automatische Ultramikro-Halogenanalyse: W. *Walisch* und O. *Jaenicke*, Mikrochim. Acta [Wien] **1967**, 1147.

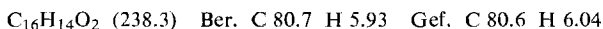
10-Methoxy-phenanthrol-(9) (7a): In Anlehnung an das bekannte⁶⁾ Verfahren zur Herstellung des Äthoxy-Analogen **7b** wurde durch eine Suspension von 10 g fein gepulvertem **2** in einem Gemisch aus 56 ccm *Methanol* und 6 ccm Wasser bei Siedetemperatur unter Rückfluß 6 Stdn. lang ein Strom von Schwefeldioxid geleitet. Nach Abkühlen wurde filtriert, ausgeäthert und die Ätherschicht nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. eingedampft. Man kochte den Rückstand mit soviel Petroläther, daß sich alles löste, ließ dann auf Raumtemperatur abkühlen, goß von dem abgeschiedenen Öl ab und stellte das Filtrat in die Tiefkühltruhe. Dabei schieden sich farblose Kristalle ab; sie wurden noch 2 mal der gleichen Reinigungsprozedur unterworfen. Ausb. ca. 4 g vom Schmp. 95° (Lit.⁵⁾: 92–103°).



Beim Eintragen von **7a** in ätherische *Diazomethan*-Lösung trat keine N₂-Entwicklung auf; auch durch Zugabe von etwas *Methanol* erfolgte keine Umsetzung zum Dimethyläther **10a**.

10-Methoxy-9-acetoxy-phenanthren (10b): Man kochte 1.0 g **7a** mit 5 ccm *Acetanhydrid* 45 Min. unter Rückfluß, goß nach Erkalten auf Eiswasser, neutralisierte mit Natriumcarbonat und kristallisierte den gelblichen Niederschlag aus Äthanol/Kohle um. Farblose Kristalle vom Schmp. 114° (Lit.⁷⁾: 113°).

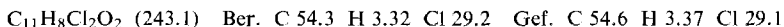
Die Umsetzung von **2** mit Diäthylzink zum *10-Äthoxy-phenanthrol-(9) (7b)* erfolgte wie in der Lit.^{5,9)} angegeben, jedoch wurde der bei der Aufarbeitung erhaltene Rückstand nicht aus Äthanol, sondern aus *Methanol* umkristallisiert. Man erhielt auf diese Weise beständige, kristallalkohol-freie, fast farblose Kristalle vom Schmp. 80° (Lit.^{5,9)}: 80°).



Das Produkt wurde nach Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid bzw. Lithiumalanat unverändert zurückerhalten. Mit ätherischer *Diazoäthan*-Lösung, mit Diäthylsulfat/Alkali sowie mit Triäthylxonium-fluoroborat wurden ölige Gemische erhalten, die sich bei der Destillation zersetzten.

Umsetzungen mit 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (12)

3.4-Dichlor-2-hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (13a): Zur Lösung von 5.0 g *Dimethylzink* (0.05 Mol) in 50 ccm absol. Äther gab man unter Rühren allmählich in kleinen Portionen insgesamt 5.0 g (0.02 Mol) feingepulvertes **12**, erhitze dann 2 Stdn. unter Rückfluß und rührte über Nacht bei Raumtemperatur weiter. Zur Zerstörung überschüss. *Dimethylzinks* ließ man zu der Lösung durch den Rückflußkühler allmählich insgesamt 25 ccm *Methanol* tropfen, ließ dann 1 Stde. stehen, destillierte den Äther ab und kochte den Rückstand 4 Stdn. mit 200 ccm *Methanol*. Nach Einengen i. Vak. schüttelte man den Rückstand mit Äther und verd. Schwefelsäure, trocknete die ätherische Schicht über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Aus dem roten Öl erhielt man durch Aufkochen mit Benzol, Zusatz von Kohle, Filtrieren und Kühlen farblose Kristalle vom Schmp. 102°. ν_{CO} 1695; ν_{OH} 3448/cm. Die Kristalle verfärbten sich nach längerer Zeit gelblich-braun.



Durch 30 Min. Erhitzen mit *Acetanhydrid* und einer kleinen Menge Natriumacetat, Zersetzen mit Wasser und Abkühlen wurde das *Acetyl*derivat von **13a** erhalten. Farblose Kriställchen, Schmp. 137° (aus Petroläther).

3.4-Dichlor-1-hydroxy-2-äthoxy-naphthalin (14a) (oder *3.4-Dichlor-2-hydroxy-1-äthoxy-naphthalin (14b)*?) : Wie vorstehend wurden 5.0 g **12** in kleinen Portionen in die Lösung von 5.6 g *Diäthylzink* in 60 ccm absol. Äther eingerührt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach 12 Stdn. gab man vorsichtig tropfenweise insgesamt 25 ccm Äthanol hinzu, wobei die Lösung rotbraun wurde. Man ließ 1 Stde. stehen, destillierte dann den Äther ab und erhitze

den Rückstand 5 Stdn. unter Rückfluß mit 100 ccm Äthanol. Nach erneutem Eindampfen i. Vak. wurde der grüne Rückstand mit verd. Schwefelsäure und Äther geschüttelt, die Ätherschicht über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Aus Benzin fast farblose Nadeln vom Schmp. 115°. ν_{OH} 3390; ν_{CH} 2941/cm; keine CO-Bande.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (257.1) Ber. C 56.1 H 3.92 Cl 27.6 Gef. C 56.2 H 3.89 Cl 27.3

3,4-Dichlor-1,2-diäthoxy-naphthalin (16): Beim Übergießen von **14** mit überschüss. ätherischer *Diäzoäthanlösung* ging es unter stürmischer N_2 -Entwicklung in Lösung. Nach 1 Stde. wurde eingedampft und aus verd. Äthanol/Kohle umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 46°. Der Misch-Schmp. mit einem aus dem *Hydrochinon 15* und *Diäzoäthan* erhaltenen Produkt¹¹⁾ zeigte keine Depression, die IR-Spektren stimmten überein.

Umsetzungen mit 3-Chlor-naphthochinon-(1,2) (17)

3-Chlor-2-hydroxy-1-oxo-2-methyl-1,2-dihydro-naphthalin (18a): Zur Lösung von 15 g *Dimethylzink* (0.15 Mol) in 100 ccm absol. Äther gab man, wie oben beschrieben, in kleinen Portionen unter Rühren 10 g **17**. Nach ca. 30 Min. fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus. Man kochte das Reaktionsgemisch 2 Stdn. unter Rückfluß, ließ über Nacht stehen und zersetzte dann erst das überschüss. *Dimethylzink* mit Methanol. Bei analoger Aufarbeitung wie oben erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 93°. ν_{CO} 1678; ν_{OH} 3390/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_2$ (208.7) Ber. C 63.3 H 4.35 Cl 17.0 Gef. C 63.0 H 4.36 Cl 16.8

Das wie oben hergestellte *Acetylderivat* von **18a** bildete farblose Kriställchen vom Schmp. 164° (aus Petroläther); ν_{CO} 1779/cm; keine OH-Bande.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (250.7) Ber. C 62.3 H 4.42 Gef. C 62.3 H 4.51

3,3'-Dichlor-1,1'-dihydroxy-2,2'-diäthoxy-binaphthyl-(4,4') (19) (oder isomeres *2,2'-Dihydroxy-1,1'-diäthoxy-Derivat*): Zur Lösung von 5.0 g *Diäthylzink* (0.04 Mol) in 70 ccm absol. Äther gab man 4.0 g (0.02 Mol) **17**. Dabei löste sich der gesamte Ausgangsstoff, während ein farbloses Produkt ausfiel. Man kochte 2 Stdn. unter Rückfluß und verfuhr weiter wie oben beschrieben. Man erhielt farblose Kristalle vom Schmp. 208°. ν_{OH} 3448/cm; keine CO-Bande.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (443.3) Ber. C 65.0 H 4.55 Cl 16.0 Gef. C 64.9 H 4.59 Cl 15.4

Diäcetylderivat 20 (oder Isomeres): Aus **19** durch 30 Min. Kochen mit dem 6fachen Gewicht *Acetanhydrid* und etwas Natriumacetat, Eintragen in Eiswasser, Absaugen, Trocknen und Umkristallisieren aus Benzin. Farblose Kriställchen vom Schmp. 136°; ν_{CO} 1786/cm (*Acetyl-CO*).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_6$ (527.4) Ber. C 63.8 H 4.59 Cl 13.4 Gef. C 64.4 H 4.47 Cl 13.4

3,3'-Dichlor-1,1'.2,2'-tetraäthoxy-binaphthyl-(4,4') (21): Aus **19** durch Übergießen mit überschüss. ätherischer *Diäzoäthanlösung*. Die N_2 -Entwicklung verlief relativ langsam. Nach 12 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft und aus Benzin umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 86°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (499.4) Ber. C 67.3 H 5.65 Cl 14.2 Gef. C 67.6 H 5.66 Cl 13.9

Umsetzungen mit Benzil

Bei der Umsetzung von *Dimethylzink* mit *Benzil* unter den oben geschilderten Bedingungen blieb es unverändert; Schmp. und Misch-Schmp. 90°.

Die Umsetzung von 18 g (0.15 Mol) *Diäthylzink* mit 10 g *Benzil* in 100 ccm absol. Äther gab nach der Aufarbeitung farblose Kristalle von *Benzoin-äthyläther*; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent.¹⁵⁾ Präparat 62°. Die IR-Spektren stimmten überein.

¹⁵⁾ E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2412 (1893).