

## ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE ALKYL- UND WASSERSTOFFWANDERUNG—II<sup>1</sup>

CH. WÜNSCHE, A. SACHS und W. MAYER

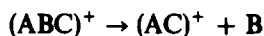
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 22 July 1968; Received in UK for publication 24 July 1968)

**Zusammenfassung**—Anhand weiterer Beispiele werden die strukturellen Bedingungen für das Zustandekommen einer kombinierten Alkyl- und Wasserstoffwanderung<sup>1</sup> bei *ortho*-substituierten Diphenensäuren präzisiert. Der Mechanismus dieser Umlagerung wird durch Isotopenmarkierung und hochaufgelöste Messungen untersucht. Der gleiche Reaktionstyp wird auch bei Diphenyläthern festgestellt.

**Abstract**—The structural requirements for a concerted alkyl and hydrogen migration in *ortho*-substituted diphenic acids has been substantiated by further examples. The mechanism of this skeletal rearrangement has been studied by isotopic labelling and precision mass measurements. The same type of reaction occurs with diarylethers.

SKELETTUMLAGERUNGEN unter Elektronenbeschuss sind schon öfters beobachtet worden.<sup>2</sup> In einigen Fällen handelt es sich dabei um Fragmentierungen des Typs



wobei unter Verlust des Brückengliedes B (u.a.  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ) eine Diphenyl-

bindung hergestellt wird.<sup>3</sup> Der umgekehrte Vorgang, das Lösen einer Diphenylbindung unter Skelettumlagerung (kombinierte Alkyl- und Wasserstoffwanderung unter Bildung des Ions A<sup>+</sup>), wurde erstmals bei geeignet substituierten Diphenensäuren beobachtet,<sup>1</sup> z.B.:

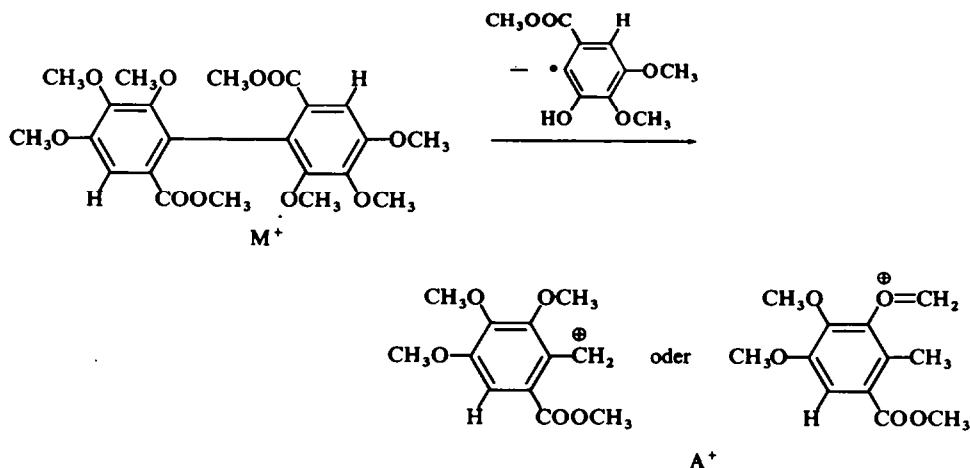
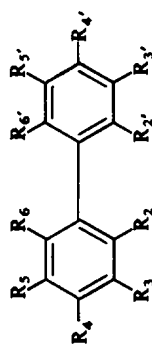


TABELLE I



Verbindung	R <sub>2</sub> , R <sub>2'</sub>	R <sub>3</sub> , R <sub>3'</sub>	R <sub>4</sub> , R <sub>4'</sub>	R <sub>5</sub> , R <sub>5'</sub>	R <sub>6</sub> , R <sub>6'</sub>	M <sup>+</sup>		A <sup>+</sup>		m* für M <sup>+</sup> → A <sup>+</sup>	wandernde Gruppen	
						m/e	I <sub>rel</sub> %	m/e	I <sub>rel</sub> %			
I <sup>4</sup>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub>	242	100	135	4	75.3	CH <sub>3</sub> , H
II	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	360	100	149	15	—	CH <sub>3</sub> , H
III	OCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	390	100	209	15	112.0	CH <sub>3</sub> , H
IV	COOCH <sub>3</sub> , H	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	392	100	239	7	145.8	CH <sub>3</sub> , H
V	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	405	100	194	7	92.9	CH <sub>3</sub> , H
VI	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	405	100	194	7	92.9	CH <sub>3</sub> , H
VII	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	506	100	295	13	172.0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , H
VIII	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	534	100	323	3	195.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , H
IX	COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	540	100	284	5	149.3	CH <sub>3</sub> , H
X	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	602	100	391	17	254.0	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , H
XI <sup>5</sup>	COOH, H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	348	100	225	4	145.3	CH <sub>3</sub> , H
XII	COOH, H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , OCD <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , OCD <sub>3</sub>	351	100	227	2.3	—	CD <sub>3</sub> , D
XIII	COOCH <sub>3</sub> , H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	362	100	239	5.0	—	CD <sub>3</sub> , H
XIV	COOCH <sub>3</sub> , H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , OCD <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , OCD <sub>3</sub>	365	100	241	3.7	—	CH <sub>3</sub> , H
XV	COOCD <sub>3</sub> , H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , OCD <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , OCD <sub>3</sub>	368	100	244	3.6	—	CD <sub>3</sub> , D
XVI	COOCH <sub>3</sub> , H	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	302	100	91	—	—	—
XVII	COOH, NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	393	100	195	—	—	—

Diese Skelettumlagerung stellt immer dann die Hauptfragmentierung dar, wenn vier *ortho*-ständige Substituenten eine ausreichende Verdrillung der Phenylkerne gegeneinander bewirken und diese Substituenten ihrerseits nicht bevorzugt abgespalten werden. Unsere jetzigen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Sie bestätigen die früher gemachten Aussagen<sup>1</sup> und zeigen darüber hinaus, dass schon drei Substituenten in den *ortho*-Positionen ausreichen, um die beschriebene Umlagerung auszulösen. Die Intensität dieses Fragmentierungsschrittes sinkt dann allerdings, während die direkte Abspaltung der Substituenten zum Hauptweg des Abbaus wird. Die geringere Verdrillung bei nur drei Substituenten führt also dazu, dass die Skelettumlagerung nur noch in vermindertem Umfang eintritt. Zum Vergleich enthält die folgende Tab. 2 auch Verbindung III mit vier *ortho*-ständigen Substituenten:

TABELLE 2

Fragmention	II	IV	V	VI	XII	XIII	III
(M—OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> (I <sub>rel</sub> %)	12	23	5	6	7	16	12
(M—COOCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> (I <sub>rel</sub> %)	26	2.5	22	18	—	2	1.5
A <sup>+</sup> (I <sub>rel</sub> %)	15	7	7	7	3	5	15

Eine weitere Reduzierung auf nur zwei Substituenten lässt die Umlagerung ganz verschwinden (Tab. 1, Verb. XVI), da die sterischen Voraussetzungen durch die weitgehend coplanare Einteilung der Phenylkerne nicht mehr gegeben sind.\* Auch vier *ortho*-ständige Substituenten, von denen einer leicht abgespalten wird (z.B. eine Nitrogruppe), ermöglichen dem System eine coplanare Einstellung, wodurch die Skelettumlagerung unterbleibt (Tab. 1, Verb. XVII). Dass nicht nur die Raumerfüllung der *ortho*-ständigen Substituenten und die dadurch bedingte Verdrillung, sondern auch die Ausbildung des sterisch günstigen, fünfgliedrigen Übergangszustands für die Umlagerung von Bedeutung ist, könnte der Vergleich der in der folgenden Tabelle angeführten Verbindungen zeigen:

TABELLE 3

Verbindung	R <sub>2</sub> · R <sub>2</sub>	R <sub>6</sub> · R <sub>6</sub> '	A <sup>+</sup> (I <sub>rel</sub> %)	(M — 15) <sup>+</sup> (I <sub>rel</sub> %)
*	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	32**	1.5
I	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	4	17
***	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	83

\* s.loc.cit. (1) und zwar S. 3410, Verbindung XVI.

\*\* Die Elementarzusammensetzung des dazugehörigen Ions der Massenzahl 151 (2,6-Dimethoxy-benzylkation) wurde hochaufgelöst kontrolliert.

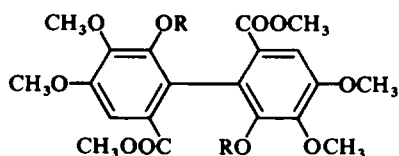
\*\*\* s.loc.cit. (1) und zwar S. 3410, Verbindung XXII.

Während 2,6,2',6'-Tetramethoxydiphenyl<sup>1</sup> die höchsten relativen Intensitäten für die Umlagerung aufweist, findet sie bei 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenyl<sup>1</sup> nicht statt. Die Dimethoxy-dimethyl-Verbindung I nimmt eine Zwischenstellung ein, die Umlagerung tritt zwar noch ein, aber sie ist bereits eine Nebenreaktion.

\* s.loc.cit. (1) und zwar S. 3410, Verbindung XVIII.

Grössere Reste am Äthersauerstoff von  $R_6$  bzw. von  $R_6'$  unterdrücken die Umlagerung, da sie bei zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome selbst als relativ stabiles Radikal oder Olefin abgespalten werden. Die Grenze ist schon bei den Äthyläthern<sup>1</sup> erreicht, da hier die Abspaltung der Substituenten mit gleicher Intensität wie die Umlagerung erfolgt.

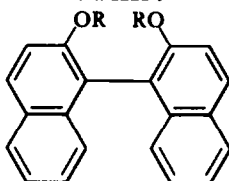
TABELLE 4



R	A <sup>+</sup> (I <sub>rel</sub> %)	abgespaltene Gruppen	m/e	I <sub>rel</sub> %
CH <sub>3</sub>	20	CH <sub>3</sub>	435	2.5
		OCH <sub>3</sub>	419	6.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	449	0.7
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	433	0.5
		COOCH <sub>3</sub> + OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	373	25
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	13	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + OCH <sub>3</sub> +	358	75
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>3</sub>		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	478	2
		OCH <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	446	7.5
CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	17	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	511	50

Von der analogen Skelettumlagerung bei 2,2'-Dialkoxy-1,1'-dinaphthylen wurde schon berichtet.<sup>1</sup> In diesen Verbindungen überwiegt in allen Fällen die Abspaltung der Reste am Äthersauerstoff. Beim Propyl- und Butyläther findet überhaupt keine Umlagerung mehr statt, wie folgende Tabelle zeigt:

TABELLE 5



Verbindung	R	M <sup>+</sup>		A <sup>+</sup>		abgespaltene Gruppen	m/e	I <sub>rel</sub> %
		m/e	I <sub>rel</sub> %	m/e	I <sub>rel</sub> %			
*	CH <sub>3</sub>	314	100	171	2.0	CH <sub>3</sub>	299	3
						CH <sub>3</sub> + OCH <sub>3</sub>	268	35
**	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	342	100	199	2.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	314	12
						2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	286	16
XVIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	370	100	—	—	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	328	10
						2C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	286	41
XIX	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	398	100	—	—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	342	14
						2C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	286	56

\* s.loc.cit (1) und zwar S. 3413, Verbindung XXV.

\*\* s.loc.cit (1) und zwar S. 3413, Verbindung XXVI.

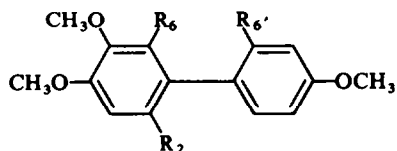
Bei den Diphenylverbindungen verringern Substituenten an C-3, C-3', C-4, C-4', C-5 und C-5' die Intensität der Skelettumlagerung, da sie die Möglichkeiten für Parallelfragmentierungen vergrößern. Eine direkte Abhängigkeit von der Art der Substituenten ist aber noch nicht festzustellen (Tab. 6):

TABELLE 6

$R_2 \cdot R_2'$	$R_3 \cdot R_3'$	$R_4 \cdot R_4'$	$R_5 \cdot R_5'$	$R_6 \cdot R_6'$	$A^+ (I_{rel}\%)$
COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	15
COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	7
COOCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	19
COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	19
COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	20
COOCH <sub>3</sub>	Br	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	13
COOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10
COOCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	5
OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	32
OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	9.5
OCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	15

Auffällig ist, dass das Vorhandensein von H anstelle von OCH<sub>3</sub> in der *para*-Stellung von Diphenylsäuren praktisch ohne Einfluss bleibt, während beim Übergang vom 2,6,2',6'-Tetramethoxydiphenyl<sup>1</sup> zum 2,4,6,2',4',6'-Hexamethoxydiphenyl<sup>1</sup> ein starkes Absinken des Umlagerungspeaks festzustellen ist.

Um die Herkunft des rückübertragenen Wasserstoffs zu klären, wurde als Modellverbindung ein unsymmetrisches Molekül in verschiedenen Positionen deuteriert (Tab. 1, Verb. XII, XIV und XV):

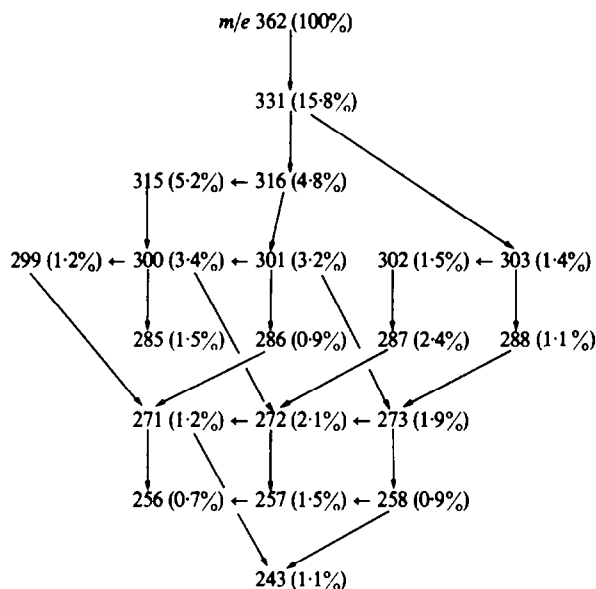


- XII:  $R_2 = \text{COOH}$ ,  $R_6 = \text{OCH}_3$ ,  $R_6' = \text{OCD}_3$   
 XIII:  $R_2 = \text{COOCH}_3$ ,  $R_6 = \text{OCH}_3$ ,  $R_6' = \text{OCH}_3$   
 XIV:  $R_2 = \text{COOCH}_3$ ,  $R_6 = \text{OCH}_3$ ,  $R_6' = \text{OCD}_3$   
 XV:  $R_2 = \text{COOCD}_3$ ,  $R_6 = \text{OCH}_3$ ,  $R_6' = \text{OCD}_3$

Wie bei lediglich drei *ortho*-ständigen Substituenten zu erwarten ist, hat in diesen Verbindungen der Umlagerungspeak eine relative geringe Intensität, da die direkte Abspaltung der Substituenten zum Hauptweg wird. Die wichtigsten Schritte dieser Hauptfragmentierung sind in Schema 1 am Modell der nichtdeuterierten Verbindung XIII aufgezeigt, wobei alle relativen Intensitäten auf das reine <sup>12</sup>C-Spektrum korrigiert sind.

Der stärkste Fragmentpeak entspricht einer Methoxylabspaltung aus dem Molekülion. Wie ein Vergleich mit den deuterierten Verbindungen zeigt, stammt dieses

## XIII



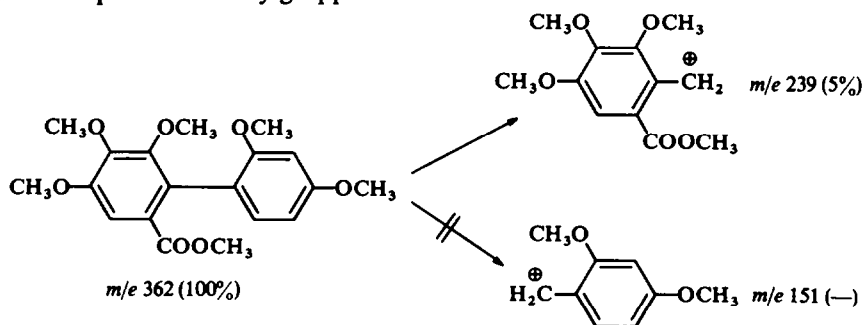
SCHEMA 1

Radikal zu etwa 80% aus dem Substituenten  $R_6$ , und zu etwa 20% aus der Estergruppe  $R_2$ , während der Verlust des Restes  $R_6$  mit etwa 3% zum  $(M-OCH_3)^+$ -Ion beiträgt (Tab. 7):

TABELLE 7

Ion	XIII		XIV		XV	
	<i>m/e</i>	<i>I<sub>rel</sub></i> %	<i>m/e</i>	<i>I<sub>rel</sub></i> %	<i>m/e</i>	<i>I<sub>rel</sub></i> %
$M^+$	362	100	365	100	368	100
$(M-OCH_3)^+$	331	15.8	334	3.5	337	0.5
$(M-OCD_3)^+$	—	—	331	12.8	334	15.3

Die Skelettlagerung ist im Prinzip in zwei Richtungen möglich. Tatsächlich findet sie jedoch nur in derjenigen Richtung statt, bei der der Säureteil des Moleküls den Rezeptor der Methylgruppe bildet:



Durch die Verschiebung des Umlagerungspeaks von  $m/e$  239 bei Verbindung XIII nach  $m/e$  241 und 244 bei den Verbindungen XIV und XV ist eindeutig bewiesen, dass bei den Estern von Diphensäuren Wasserstoff bzw. Deuterium nur aus der wandernden Alkylgruppe unter Bildung eines Benzylkations\* rückübertragen wird. In der Bildung der mesomeriestabilisierten Benzylkationen ist eine zusätzliche Erklärung für das Auftreten der Skelettlagerung zu sehen.

Tabelle 8 enthält die Anteile folgender Masseneinheiten am Totalionenstrom:

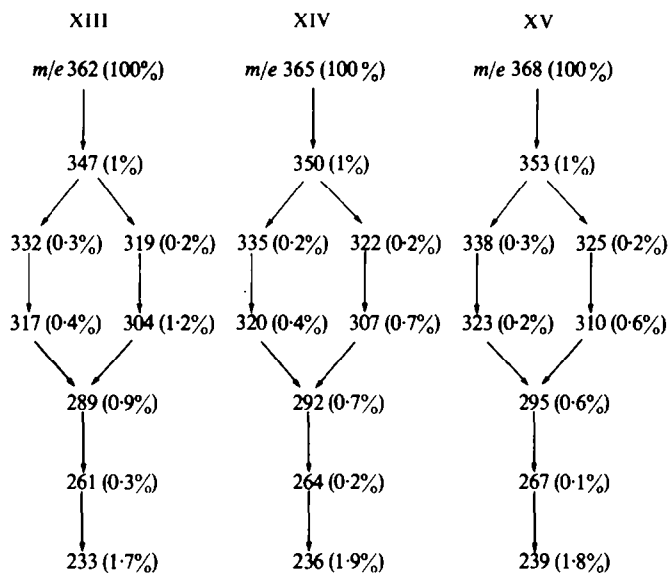
TABELLE 8

$m/e$	XIII	$\% \Sigma_{25}$ XIV	XV
233	0.55	0.10	0.10
234	0.06	0.06	0.06
235	0.03	0.03	0.03
236		0.61	0.10
237		0.10	
238		0.03	0.03
239	<u>1.60</u>	0.06	0.57
240	0.29	0.10	0.13
241	0.26	<u>1.19</u>	0.22
242	0.22	0.29	0.16
243	0.35	0.29	0.29
244	0.19	0.19	<u>1.14</u>
245	0.26	0.13	0.25
246	0.10	0.16	0.16
247	0.03	0.10	0.10
248		0.19	0.13
249		0.06	0.06
250		0.03	0.03
251			0.06
252			0.03
253			0.03
Summe	3.94	3.74	3.68

Die Ergebnisse bei den deuterierten Verbindungen werden insofern kompliziert, als auch bei Verbindung XV ein beachtlicher Peak bei  $m/e$  239, der Massenzahl des umgelagerten Ions von Verbindung XIII, auftritt. Dieser Peak stammt aber vom sechsfach deuterierten Ion eines Nebenwegs, das in den Spektren von XIII und XIV bei  $m/e$  233 bzw. 236 erscheint (vgl. Tab. 8) und der Abspaltung von je drei Methylradikalen und CO-Molekülen zuzuordnen ist (Schema 2). Die Elementarzusam-

\* Für  $C_6H_5-CH_2^+$  wie auch  $R-C_6H_4-CH_2^+$ -Ionen ist eine Umlagerung zum Tropyliumion in vielen Fällen bewiesen [H. M. Grubb, S. Meyerson und P. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 842 (1957)]. Speziell beim *p*- und *m*-Methoxykation konnte jedoch aus den unterschiedlichen Appearance-Potentialen auf ein Erhaltenbleiben des Sechsrings geschlossen werden [J. M. Tait, T. W. Shannon und A. G. Harrison, *Ibid.* **84**, 4 (1962)].

mensetzung  $C_{13}H_{10}D_3O_4$  bei XIV bzw.  $C_{13}H_7D_6O_4$  bei XV wurde durch hochauflösende Messung kontrolliert.



SCHEMA 2

Abweichend davon führen bei der freien Säure XII zwei konkurrierende Wege zum Umlagerungspeak. Die Rückübertragung des Wasserstoffs erfolgt teilweise aus der Säuregruppe.

Tabelle 9 enthält die auf reine  $^{12}C$ -Ionen korrigierten Intensitäten des  $A^+$ - und  $(A + 1)^+$ -Peaks:

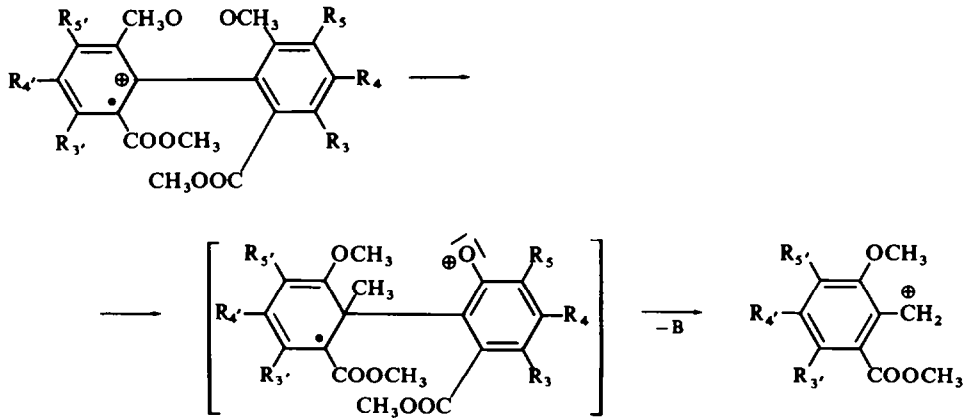
TABELLE 9

Verbindung	$A^+$	$(A + 1)^+$	Summe	$\% \Sigma_{25}$
XI	4.0	0.2	4.2	1.32
XII	2.3	1.0	3.3	1.03
XIII	5.0	0.2	5.2	1.67
XIV	3.6	0.3	3.9	1.25
XV	3.7	0.4	4.1	1.30

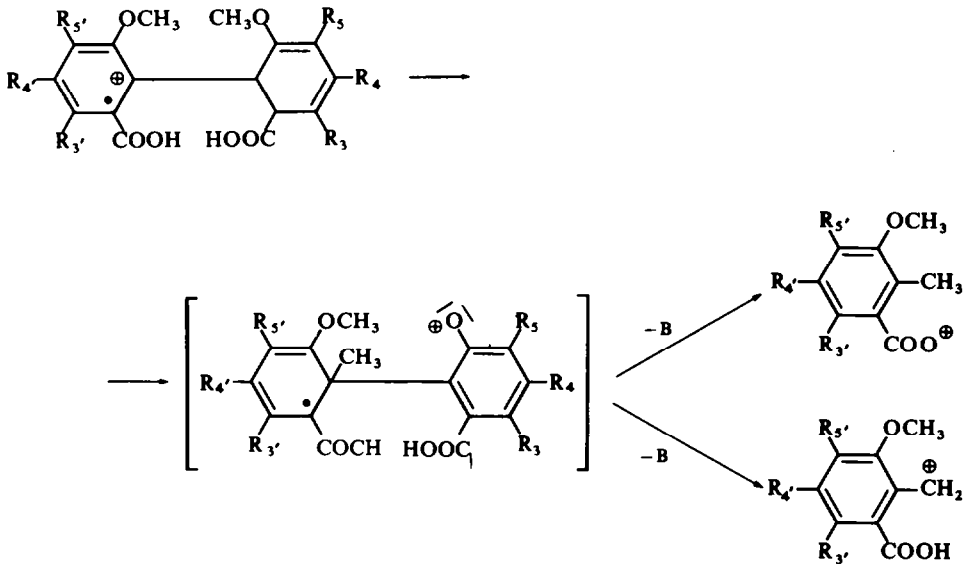
Damit stehen für die Skelettlagerung, die unter Lösen der Diphenylbindung zur Entstehung des Ions  $A^+$  und des Radikals B führt, folgende Mechanismen in Einklang:



(1) Für Ester:



(2) Für Säuren:



Während bei freien Säuren der rückübertragene Wasserstoff sowohl aus der Carboxylgruppe als auch aus der übertragenen Alkylgruppe stammen kann, stammt er bei den restlichen Diphenylverbindungen nur aus der übertragenen Alkylgruppe. Die Bildung eines Oxoniumkations, das bei der Rückübertragung eines Wasserstoffs aus einer *ortho*-ständigen Methoxygruppe entstehen würde, ist somit ausgeschlossen.

Bei den deuterierten Verbindungen ist ein deutliches Absinken der Umlagerungshäufigkeit festzustellen. Der Isotopeneffekt

$$I = \text{Quotient aus den Intensitäten der Ionen } A_D^{\ddagger} \text{ und } A_H^{\ddagger}$$

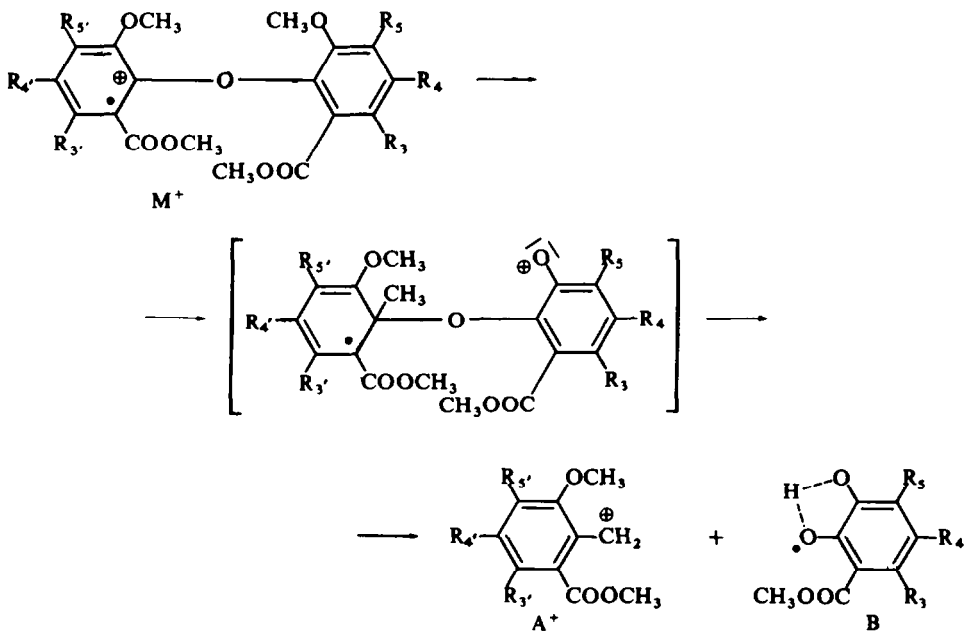
wird durch die gegenüber Wasserstoff erschwerte Ablösung von Deuterium aus der wandernden Alkylgruppe verursacht. Bei der Säure XII ist der Quotient grösser, da ein Teil des rückübertragenen Wasserstoffs aus der Carboxylgruppe abgespalten wird. Dieser Anteil, der zu  $A^+$  addiert wurde, weil ein entsprechender Wert bei der unmarkierten Säure nicht beobachtbar ist, führt zu dem scheinbar abweichenden Verhalten.

TABELLE 10

Isotopeneffekt	XII	XIV	XV
I	0.78	0.72	0.74

Entsprechende Skelettumlagerungen durch Alkylwanderung fanden wir auch bei Diphenyläthern:

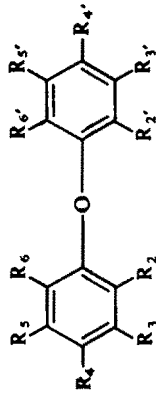
Bei der Spaltung des Diphenyläthers bleibt der Brückensauerstoff auf der Seite des Radikals B, sodass wie bei den Diphenylverbindungen ein Benzylkation gebildet wird:



Drei statt vier Substituenten in den *ortho*-Positionen bewirken nur eine geringe Intensitätsverminderung der Umlagerung, da der räumliche Bau im wesentlichen durch die Ätherbrücke festgelegt ist.

Verbindung XVIII zeigt darüber hinaus eine Umlagerung, bei der eine Methoxygruppe an den Brückensauerstoff wandert. Die Spaltung erfolgt dann ohne Wasserstoffrückübertragung.

TABELLE 11



Verbindung	R <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> '	R <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> '	R <sub>4</sub> , R <sub>4</sub> '	R <sub>5</sub> , R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> , R <sub>6</sub> '	M <sup>+</sup>		A <sup>+</sup>	I <sub>rel</sub> %	m/e	I <sub>rel</sub> %	m <sup>*</sup> für M <sup>+</sup> → A <sup>+</sup>	wandernde Gruppen
						m/e	I <sub>rel</sub> %						
XVIII <sup>6</sup>	COOCH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub>	H	H, COOCH <sub>3</sub>	H	H, OCH <sub>3</sub>	346	100	149 <sup>+</sup>	55	226 <sup>+</sup>	100	64·2	CH <sub>3</sub> , H
XIX <sup>7</sup>	COOCH <sub>3</sub> , H	H, COOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	436	100	239	5·5	209	100	147·8	CH <sub>3</sub>
XX <sup>6</sup>	COOCH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , COOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub>	436	100	239	5·0	209	100	131·0	CH <sub>3</sub> , H
XXI <sup>8</sup>	NO <sub>2</sub> , OCH <sub>3</sub>	H	H, COOCH <sub>3</sub>	H	H, OCH <sub>3</sub>	333	6·2	136	—	—	—	—	—
XXII <sup>5</sup>	COOCH <sub>3</sub> , H	H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	OCH <sub>3</sub> , H	318	100	91	—	—	—	—	—
XXIII <sup>8</sup>	OCH <sub>3</sub> , H	H	COOCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub> , H	333	100	136	—	—	—	—	—
XXIV <sup>8</sup>	OCH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	H	COOCH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	485	4·7	212	—	—	—	—	—

<sup>+</sup> Die angenommene Elementarzusammensetzung wurde durch die hochauflösende Messung bestätigt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH-4-Gerät bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen. Mit Hilfe einer Vakuumschleuse wurden die Proben direkt in die Ionenquelle (Temperatur je nach Vorbehandlung 80–150°) eingebracht. Die hochaufgelösten Messungen wurden mit einem CEC 110 B-Gerät ausgeführt.

Bei der Bestimmung des Methoxylgehalts methylierter Hydroxydiphenylsäuren nach Zeisel<sup>9</sup> treten erhebliche Defizite gegenüber den errechneten Werten auf. In den betreffenden Fällen wurde deshalb der Methoxylgehalt nach einer modifizierten Vorschrift von Mayer<sup>10</sup> bestimmt.

4,5,6-Trimethoxy-diphenylsäure-dimethylester (II). 2.1 g 2-Brom-benzoesäure-methylester<sup>11</sup> und 3.0 g Brom-trimethyläther-gallussäure-methylester<sup>12</sup> werden mit 5 g Naturkupfer C innig vermischt und 2 Stdn. auf 200–230° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch erschöpfend mit Aceton extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden zur Trockne eingedampft und an Silicagel/Celite 5:1 (Benzol/Aceton 30:1) chromatographiert. Die Fraktionen vom  $R_f = 0.26$  ergeben 0.65 g farbloser Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 93–94°. ( $C_{19}H_{20}O_7$  (360.4). Ber: C, 63.33; H, 5.59; OCH<sub>3</sub>, 43.05. Gef: C, 63.17; H, 5.79; OCH<sub>3</sub>, 43.29%).

2,6,2',6' Tetramethoxy-diphenyl-4,4'-dicarbonsäure-dimethylester (III). 2.75 g 4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäure-methylester<sup>13</sup> werden mit 3 g Naturkupfer C vermischt und drei Stdn. auf 250–270° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch erschöpfend mit Aceton extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden zur Trockne eingeeigt. 0.72 g farbloser Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 229–231°. ( $C_{20}H_{22}O_8$  (390.4). Ber: C, 61.53; H, 5.68; OCH<sub>3</sub>, 47.70; Gef: C, 61.36; H, 5.83; OCH<sub>3</sub>, 47.93%).

4,5,6,4',5',6'-Hexamethoxy-diphenyl-2-carbonsäure-methylester (IV). 2.5 g 4,5,6,4',5'-Pentamethoxy-6'-hydroxy-diphenyl-2-carbonsäure-lacton<sup>14</sup> werden mit 2.5 g gepulverter KOH, 10 ml Methyljodid und 3 ml Methanol 10 Stdn. unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird i. Vak. zur Trockne eingeeigt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1.2 g farbloser Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 89–90°. ( $C_{20}H_{24}O_8$  (392.4). Ber: C, 61.22; H, 6.16; OCH<sub>3</sub>, 55.36; Gef: C, 61.41; H, 5.90; OCH<sub>3</sub>, 55.52%).

5'-Nitro-4,5,6-trimethoxy-diphenylsäure-dimethylester (V). 2.6 g 2-Brom-4-nitro-benzoesäure-methylester<sup>15</sup> und 3 g Brom-trimethyläther-gallussäure-methylester<sup>12</sup> werden mit 5 g Naturkupfer C innig vermischt und 2 Stdn. auf 200–230° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch erschöpfend mit Aceton extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden zur Trockne eingedampft und an Silicagel/Celite 5:1 (Benzol/Aceton 30:1) chromatographiert. Die Fraktionen vom  $R_f = 0.32$  ergeben Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 117–119°. ( $C_{19}H_{19}NO_9$  (405.4). Ber: C, 56.30; H, 4.72; N, 3.46; OCH<sub>3</sub>, 38.28; Gef: C, 56.12; H, 4.74; N, 3.51; OCH<sub>3</sub>, 38.41%).

4'-Nitro-4,5,6-trimethoxy-diphenylsäure-dimethylester (VI). 2.6 g 2-Brom-5-nitro-benzoesäure-methylester<sup>16</sup> und 3 g Brom-trimethyläther-gallussäure-methylester<sup>12</sup> werden mit 5 g Naturkupfer C nach vorstehender Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Die Fraktionen vom  $R_f = 0.37$  (Benzol/Aceton 30:1) ergeben 0.65 g gelber Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 123–134°. ( $C_{19}H_{19}NO_9$  (405.4). Ber: C, 56.30; H, 4.72; N, 3.46; OCH<sub>3</sub>, 38.28; Gef: C, 56.06; H, 4.75; N, 3.53; OCH<sub>3</sub>, 38.29%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-di-n-propyläther-diphenylsäure. 3 g Tetramethyläther-ellagsäure<sup>17</sup> werden mit 5 g gepulverter KOH, 10 ml n-Propylbromid und 3 ml Methanol 16 Stdn. unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Danach wird i. Vak. zur Trockne eingeeigt und der gelb gefärbte Rückstand 1 Std. mit 2n KOH erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. 1.5 g farblose Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 223–225°. ( $C_{24}H_{30}O_{10}$  (478.5). Ber: C, 60.24; H, 6.32; OCH<sub>3</sub>,\* 38.92; Gef: C, 60.27; H, 6.29; OCH<sub>3</sub>, 39.12%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-di-n-propyläther-diphenylsäure-dimethylester (VII). 0.2 g der voranbeschriebenen Säure werden in wenig Aceton gelöst und bei 0° mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. 0.18 g farblose Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 104–105°. ( $C_{26}H_{34}O_{10}$  (506.6). Ber: C, 61.65; H, 6.77; OCH<sub>3</sub>,\* 49.01; Gef: C, 61.66; H, 6.59; OCH<sub>3</sub>, 48.74%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-di-n-butyläther-diphenylsäure. 3 g Tetramethyläther-ellagsäure<sup>17</sup> werden mit 10 ml n-Butylbromid nach vorstehender Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. 1.6 g farblose Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 183–185°. ( $C_{26}H_{34}O_{10}$  (506.6). Ber: C, 61.65; H, 6.77; OCH<sub>3</sub>,\* 36.76; Gef: C, 61.45; H, 6.85; OCH<sub>3</sub>, 36.44%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-di-n-butyläther-diphenylsäure-dimethylester (VIII). 0.2 g der vorstehend beschriebenen Säure werden in methanolischer Lösung mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. 0.16 g farblose Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 47–48°. ( $C_{28}H_{38}O_{10}$  (534.6). Ber: C, 62.91; H, 7.16; OCH<sub>3</sub>,\* 46.44; Gef: C, 62.94; H, 7.00; OCH<sub>3</sub>, 46.44%).

3,3'-Dinitro-4,5,6,4',5',6'-hexamethoxy-diphensäure-dimethylester (IX). 0.9 g 4,5,6,4',5',6'-Hexamethoxy-diphensäure-dimethylester<sup>16</sup> werden in 5 ml Acetanhydrid gelöst. Unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung lässt man vorsichtig 1 ml rauchende HNO<sub>3</sub> zutropfen. Nach 1 Std. wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen. 0.8 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 146–147°. (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (540.5). Ber: C, 48.89; H, 4.47; N, 5.18; OCH<sub>3</sub>, 45.94; Gef: C, 48.76; H, 4.32; N, 5.24; OCH<sub>3</sub>, 46.09%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-dibenzyläther-diphensäure-dibenzylester. 7 g Tetramethyläther-ellagsäure<sup>17</sup> werden mit 8 g gepulverter KOH und 20 ml Benzylchlorid 16 Stdn. unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Danach wird die Flüssigkeit i. Vak. weitgehend abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Trennung des Dibenzylesters von der gelben Verunreinigung gelingt durch Säulenchromatographie an Silicagel/Celite 5:1 (Benzol/Aceton 40:1). Die Reifractionen vom R<sub>f</sub> = 0.52 ergeben 2.8 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 110–111°. (C<sub>46</sub>H<sub>42</sub>O<sub>10</sub> (754.8). Ber: C, 73.19; H, 5.61; OCH<sub>3</sub>, 16.45; Gef: C, 73.00; H, 5.52; OCH<sub>3</sub>, 16.71%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-dibenzyläther-diphensäure. 0.4 g der vorstehend beschriebenen Verbindung werden mit 50 ml 4n methanolischer KOH 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das verdampfende Methanol wird durch Wasser ersetzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. 0.3 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 227–229°. (C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> (574.6). Ber: C, 66.89; H, 5.26; OCH<sub>3</sub>, 21.60; Gef: C, 66.79; H, 5.20; OCH<sub>3</sub>, 21.64%).

4,5,4',5'-Tetramethoxy-6,6'-dibenzyläther-diphensäure-dimethylester (X). 0.2 g der voranbeschriebenen Säure werden in wenig Aceton gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. 0.15 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 97–98°. (C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> (602.6). Ber: C, 67.76; H, 5.69; OCH<sub>3</sub>, 30.90; Gef: C, 67.58; H, 5.51; OCH<sub>3</sub>, 30.86%).

4,5,6,4',6'-Pentamethoxy-diphenyl-2-carbonsäure-methylester (XIII). 0.2 g 4,5,6,4',6'-Pentamethoxy-diphenyl-2-carbonsäure<sup>5</sup> werden in wenig Aceton gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. 0.2 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 97–98°. (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (362.4). Ber: C, 62.97; H, 6.12; OCH<sub>3</sub>, 51.38; Gef: C, 62.92; H, 6.10; OCH<sub>3</sub>, 51.53%).

6'-Trideuteromethoxy-4,5,6,4'-tetramethoxy-diphenyl-2-carbonsäure-trideuteromethylester (XV). 2 g 4,5,6,4'-Tetramethoxy-6'-hydroxy-diphenyl-2-carbonsäure-lacton<sup>5</sup> werden mit 3 g gepulverter KOH, 10 ml Trideuteromethyljodid und 3 ml Methanol 12 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1.6 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 98–99°. (C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>D<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (368.4). Ber: C, 61.94; H + D, 7.66; OCH<sub>3</sub>\*, 50.54; Gef: C, 61.72; H + D, 7.57; OCH<sub>3</sub>, 50.80%).

6'-Trideuteromethoxy-4,5,6,4'-tetramethoxy-diphenyl-2-carbonsäure (XII). 1.4 g XV werden mit 50 ml 4n methanolischer KOH 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das verdampfende Methanol wird durch Wasser ersetzt. Nach dem Abkühlen wird mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. 1.2 g farblosler Plättchen (aus Methanol) vom Schmp. 181–183°. (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>D<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (351.4). Ber: C, 61.53; H + D, 6.60; OCH<sub>3</sub>\*, 44.16; Gef: C, 61.81; H + D, 6.61; OCH<sub>3</sub>, 44.06%).

6'-Trideuteromethoxy-4,5,6,4'-tetramethoxy-diphenyl-2-carbonsäure-methylester (XIV). 0.5 g XII werden in wenig Aceton gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. 0.4 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 98–99°. (C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>D<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (365.4). Ber: C, 62.45; H + D, 6.89; OCH<sub>3</sub>\*, 50.96; Gef: C, 62.60; H + D, 6.86; OCH<sub>3</sub>, 51.11%).

2'-Nitro-4,6,4',5',6'-pentamethoxy-diphenyl-2-carbonsäure (XVII). 0.3 g 2'-Nitro-4,6,4',5',6'-pentamethoxy-diphenyl-2-carbonsäure-methylester<sup>1</sup> werden in 20 ml 4n methanolischer KOH gelöst und 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das verdampfende Methanol wird durch Wasser ersetzt. Nach dem Abkühlen wird mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. 0.25 g gelber Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 172–173°. (C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>9</sub> (393.4). Ber: C, 54.96; H, 4.87; N, 3.56; OCH<sub>3</sub>, 39.45; Gef: C, 54.81; H, 5.13; N, 3.64; OCH<sub>3</sub>, 39.25%).

4,5,6-Trimethoxy-diphenyl-2-carbonsäure-methylester (XVI). 4 g Jodbenzol und 6 g Brom-trimethyläthergallussäure-methylester<sup>12</sup> werden mit 10 g Naturkupfer C jnnig vermischt und 2 Stdn. auf 200–230° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch erschöpfend mit Aceton extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden zur Trockne eingengt und an Silicagel/Celite 5:1 (Benzol/Aceton 20:1) chromatographiert. Die Reifractionen vom R<sub>f</sub> = 0.67 ergeben 1.4 g farblosler Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 68–69°. (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (302.3). Ber: C, 67.54; H, 6.00; OCH<sub>3</sub>, 41.06; Gef: C, 67.28; H, 6.06; OCH<sub>3</sub>, 41.26%).

\* Zur Analyse wird das gesamte Alkoxy (Methoxy + Propoxy, Methoxy + Butoxy, Methoxy + Trideuteromethoxy) als Methoxy berechnet und als solches bestimmt.

2,6'-Dimethoxy-diphenyläther-6,4'-dicarbonsäure-dimethylester (XVIII).<sup>6</sup> 21.5 g 2-Brom-benzoesäure-methylester<sup>11</sup> werden mit 23.4 g Na-Salz des Syringasäure-methylesters,<sup>19</sup> 3.5 g Naturkupfer C und 3 g Kupferacetat innig vermischt und unter Feuchtigkeitsausschluss 1 Std. auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch erschöpfend mit Aceton extrahiert. Beim Abkühlen scheidet sich bereits die Substanz aus. 19.5 g farbloser Prismen (aus Aceton unter Zusatz von Aktivkohle) vom Schmp. 204–206. (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (346.3). Ber: C, 62.42; H, 5.24; OCH<sub>3</sub>, 35.84; Gef: C, 62.44; H, 5.08; OCH<sub>3</sub>, 35.50%).

4,5,6,2',6'-Pentamethoxy-diphenyläther-2,4'-dicarbonsäure-dimethylester (XX).<sup>6</sup> 3 g Brom-trimethyläther-gallussäure-methylester<sup>12</sup> werden mit 2.4 g Na-Salz des Syringasäure-methylesters,<sup>19</sup> 0.15 g Naturkupfer C und 0.15 g Kupferacetat innig vermischt und nach vorstehender Vorschrift umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird erschöpfend mit Methanol extrahiert und die Lösung mit ätherischer Diazomethanlösung nachmethyliert. Vom Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert und die Lösung nacheinander mit 2n NaOH, Wasser, 2n HCl und nochmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. 1.6 g farbloser Prismen (aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle) vom Schmp. 123–124°. (C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub> (436.4). Ber: C, 57.80; H, 5.54; OCH<sub>3</sub>, 49.78; Gef: C, 57.80; H, 5.80; OCH<sub>3</sub>, 50.07%).

4-Nitro-2,6-dimethoxy-diphenyläther-4-carbonsäure-methylester (XXIII).<sup>8</sup> 5 g 4-Nitro-brombenzol,<sup>20</sup> 5.5 g Na-Salz des Syringasäure-methylesters,<sup>19</sup> 1 g Naturkupfer C und etwas Kupferacetat werden innig vermischt und 6 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Aceton extrahiert. Die braune Lösung wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit 2n NaOH und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel wieder abdestilliert. 3.3 g farbloser Nadeln (aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle) vom Schmp. 152–154°. (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (333.3). Ber: C, 57.66; H, 4.54; N, 4.20; OCH<sub>3</sub>, 27.93; Gef: C, 57.62; H, 4.30; N, 4.45; OCH<sub>3</sub>, 27.63%).

4-Nitro-2,6-dihydroxy-diphenyläther-4-carbonsäure-methylester.<sup>8</sup> In die Lösung von 25 g AlBr<sub>3</sub> in 100 ml über AlCl<sub>3</sub> destilliertem, thiophenfreiem Benzol tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss eine Lösung von 7.5 g XXIII in 50 ml gleich vorbehandeltem Benzol. Zuerst wird 2 Stdn. bei 20° gerührt, dann noch weitere 2 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Danach wird unter Eiskühlung und starkem Rühren 20 ml konz. Salzsäure und 200 ml Eiswasser zugegeben. 6.0 g farbloser Nadeln (aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle) vom Schmp. 207–209°. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>7</sub> (305.3). Ber: C, 55.09; H, 3.63; N, 4.59; OCH<sub>3</sub>, 10.17; Gef: C, 55.30; H, 3.63; N, 4.62; OCH<sub>3</sub>, 10.15%).

4-Nitro-2,6-dibenzoxy-diphenyläther-4-carbonsäure-methylester (XXIV).<sup>8</sup> Zu einer Suspension von 2 g der vorstehend beschriebenen Verbindung in 100 ml Petroläther (40–60) wird bis zur Lösung THF zugegeben. Hierzu wird bei 10–15° die erforderliche Menge Phenyl Diazomethan,<sup>21</sup> gelöst in Petroläther, gegeben. Man lässt 12 Stdn. in der Kälte stehen, saugt den inzwischen gebildeten Niederschlag ab und wäscht mit Methanol. 2.8 g farbloser Nadeln (aus Aceton/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle) vom Schmp. 161–163°. (C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> (485.5). Ber: C, 69.27; H, 4.78; N, 2.89; OCH<sub>3</sub>, 6.39; Gef: C, 69.04; H, 4.54; N, 2.93; OCH<sub>3</sub>, 6.45%).

2-Nitro-2',6'-dimethoxy-diphenyläther-4'-carbonsäure-methylester (XXI).<sup>8</sup> 5 g 2-Nitro-brombenzol,<sup>20</sup> 5.5 g Na-Salz des Syringasäure-methylesters,<sup>19</sup> 1 g Naturkupfer C werden mit etwas Kupferacetat unter den gleichen Bedingungen umgesetzt und aufgearbeitet wie bei Verbindung XXIII beschrieben ist. 3.5 g schwach gelb gefärbter Rhomben (aus Aceton/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle) vom Schmp. 186–188°. (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (333.3). Ber: C, 57.66; H, 4.54; N, 4.20; OCH<sub>3</sub>, 27.93; Gef: C, 57.69; H, 4.71; N, 4.25; OCH<sub>3</sub>, 27.69%).

2,2'-Di-n-propyläther-1,1'-dinaphthyl (XVIII). In eine Natriumäthylat-Lösung, hergestellt aus 0.5 g Na und 25 ml Äthanol, gibt man eine Lösung von 2.9 g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthyl<sup>22</sup> in 20 ml abs. Äthanol. Unter Rühren werden dann 5 g n-Propylbromid zugegetropft. Man fügt noch eine Spatelspitze KJ-wfr. hinzu und lässt 5 Stdn. am Rückfluss kochen. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in 250 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. 1.8 g farbloser Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 81–82°. (C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (370.5). Ber: C, 84.29; H, 7.07; OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 31.90; Gef: C, 84.01; H, 6.96; OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 32.01%).

2,2'-Di-n-butyläther-1,1'-dinaphthyl (XIX). Der unter den gleichen Bedingungen wie Verbindung XVIII nur unter Verwendung von n-Butylbromid als Alkylierungsmittel hergestellte Äther schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 86–87°. (C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (398.5). Ber: C, 84.38; H, 7.59; OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 36.69; Gef: C, 84.37; H, 7.70; OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 36.55%).

*Danksagung*—Herrn Dr. M. Senn (Heidelberg) danken wir für die Aufnahme hochaufgelöster Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh. danken wir für Sachbeihilfen.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> Ch. Wünsche, A. Sachs, A. Einwiller und W. Mayer, *Tetrahedron* **24**, 3407 (1968).
- <sup>2</sup> Übersicht bei P. Brown und C. Djerassi, *Angew. Chem.* **79**, 481 (1967).
- <sup>3</sup> P. C. Wszolek, F. W. McLafferty und J. H. Brewster, *Org. Mass Spekt.* **1**, 127 (1968).
- <sup>4</sup> Y. Sugii und H. Shindo, *J. Pharm. Soc. Japan* **54**, 829 (1934); *Chem. Abstr.* **29**, 791<sup>3</sup> (1935).
- <sup>5</sup> W. Mayer und R. Fikentscher, *Chem. Ber.* **91**, 1536 (1958).
- <sup>6</sup> W. Mayer und H. Scheuermann, unveröffentlicht.
- <sup>7</sup> W. Mayer und R. Fikentscher, *Chem. Ber.* **91**, 1542 (1958).
- <sup>8</sup> W. Mayer und H. J. Rabe, unveröffentlicht.
- <sup>9</sup> Pregl-Roth, *Die quantitative organische Mikroanalyse* S.216. Springer-Verlag, Wien (1949).
- <sup>10</sup> W. Mayer, *Z. Analyt. Chem.* **5**, 141 (1954).
- <sup>11</sup> M. Rhalis, *Liebigs Ann.* **198**, 109 (1879).
- <sup>12</sup> A. M. Hamburg, *Mh. Chem.* **19**, 593 (1898).
- <sup>13</sup> H. Erdtman und B. Leopold, *Acta Chem. Scand.* **2**, 34 (1948).
- <sup>14</sup> A. Kurmeier, *Collegium* (Zeitschrift des Internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker) **686**, 273 (1927).
- <sup>15</sup> L. Stoicescu-Crivetz und L. Mändăsescu, *Acad. rep. populare Romăne, Studii cercetări Chim.* **4**, 175 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 1042i (1957).
- <sup>16</sup> R. E. Buckles, R. Filler und L. Hilfman, *J. Org. Chem.* **17**, 233 (1952).
- <sup>17</sup> J. Herzig und J. Polak, *Mh. Chem.* **29**, 268 (1908).
- <sup>18</sup> J. Grimshaw und R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.* 4225 (1956).
- <sup>19</sup> C. Graebe und E. Martz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 215 (1903).
- <sup>20</sup> H. S. Fry und I. W. Grote, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 710 (1926).
- <sup>21</sup> H. Staudinger und A. Gaule, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1906 (1916).
- <sup>22</sup> H. Dianin, *Ibid.* **6**, 1252 (1873).