

5 Tln. Wasser mit Tierkohle erhält man feine, hellgelbe Nadeln, die trocken stark elektrisch sind. Kein Verlust, Schmp. 112—113°.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190). Ber. N 14.74. Gef. N 14.81.

Reagiert gegen Lackmus neutral; spielend löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht auch mit dunkelgelber Farbe in Benzol, ziemlich leicht in kaltem Äther.

Pikrat aus dem Betain: Aus 20 Tln. Alkohol derbe, domatische Prismen vom Schmp. 123—124°.

$C_{16}H_{13}O_9N_5$ (419). Ber. N 16.71. Gef. N 16.97.

Aus dem zum Digerieren benutzten Alkohol wurde der Trimethylen-tricyan-tricarbonsäure-ester⁹⁾ isoliert als farblose, auch in 5-*n*. Säuren kaum lösliche Substanz, spielend löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Benzol, mäßig in Äther und Petroläther; Schmp. aus 15 Tln. Alkohol 119—120°. Kein Verlust.

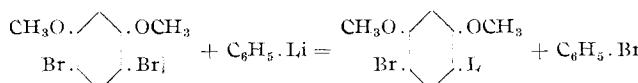
$C_{10}H_{10}O_4N_2$ (222). Ber. N 12.61. Gef. N 12.97.

Beim Stehenlassen des Iminbeträts mit *n*-Perchlorsäure und etwas Alkohol wurde das Cyanmethyl-pyridinium-perchlorat erhalten (Ab-spaltung von CO_2): Schmp. und Misch-Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Wasser 125°.

19. Georg Wittig und Utta Pockels: Über den Austausch von aromatisch gebundenem Brom gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 12. Dezember 1938.)

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt¹⁾, daß bei der Umsetzung von 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther mit der äquivalenten Menge Phenyl-lithium in wenigen Minuten das eine Bromatom gegen Lithium entsprechend dem folgenden Schema:



ausgetauscht wird. Daß das Lithium an die Stelle des einen verdrängten Bromsubstituenten tritt, konnte dadurch sichergestellt werden, daß beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung von 4-Lithium-6-brom-resorcin-dimethyläther die 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzosäure entsteht, die mit dem Vergleichspräparat²⁾ keine Schmelzpunkts-depression liefert³⁾.

¹⁾ Wittig, Pockels u. Dröge, B. **71**, 1903 [1938].

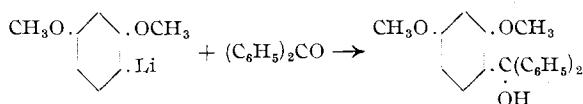
²⁾ G. P. Rice, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3125 [1926].

³⁾ Das aus dem 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoat des Lithiums und Lithium-brom-resorcin-dimethyläther in einer Folgereaktion entstehende 5,5'-Dibrom-2,2'-4,4'-tetramethoxy-benzophenon und Tris-[5-brom-2,4-dimethoxy-phenyl]-carbinol wurden durch Trennung mittels Essigesters und Umkristallisieren aus Dioxan völlig gereinigt. Das Keton schmilzt bei 224.2—225.2°, das Tritanöl bei 255.5—256.5°.

Im Anschluß daran ließ man auf die ätherische Lösung von 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther zwei Mol Phenyl-lithium einwirken. Während der Austausch des einen Halogenatoms in wenigen Minuten statt hatte, erfolgte die Verdrängung des zweiten Halogens sehr viel langsamer. Nach 18-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur hatte sich ein gelblicher Niederschlag abgeschieden, der zusammen mit der ätherischen Lösung bei der Hydrolyse 72% halogenfreien Resorcin-dimethyläther und 8% 4-Brom-resorcin-dimethyläther (neben 60% Brombenzol) lieferte. Danach gelingt es also, in einer Operation beide Halogenatome gegen Lithium auszutauschen, wobei der 4,6-Dilithium-resorcin-dimethyläther gebildet wird.

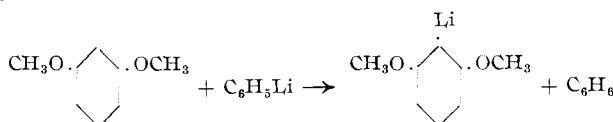
Ferner gelangte der 4-Brom-resorcin-dimethyläther zur Umsetzung mit Phenyl-lithium. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde Kohlendioxyd in die ätherische Lösung eingeleitet, wobei die zugehörige 2,4-Dimethoxybenzoësäure vom Schmp. 108—109° entsteht, die mit der bekannten methylierten β -Resorcylsäure⁴⁾ keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Die Einwirkung von Benzophenon auf den 4-Lithium-resorcin-dimethyläther führte in glatter Reaktion zum 2,4-Dimethoxy-tritanol vom Schmp. 137.8—138.6°⁵⁾:



Aus diesen überraschenden Austauschreaktionen, deren Untersuchung auf andere orthohalogenierte Phenole übertragen wird, läßt sich soviel mit Sicherheit entnehmen, daß sie die Anwesenheit von Lithium- und Brom-Ionen ausschließen, da diese sich zu Lithiumbromid vereinigen müßten, anstatt sich zwischen zwei organischen Resten auszuwechseln.

Das 2,4-Dimethoxy-tritanol, dessen Konstitution feststeht, erwies sich als nicht identisch mit dem (bei 134.5—136° schmelzenden) Dimethoxy-tritanol, das durch Einwirkung von Phenyl-lithium auf Resorcin-dimethyläther und durch nachfolgende Umsetzung des Lithium-resorcin-dimethyläthers mit Benzophenon gewonnen wurde¹⁾. Danach ist beim Austausch des Wasserstoffs gegen Lithium das Metall nicht (wie früher angenommen) in die 4-Stellung, sondern zwischen die beiden Methoxygruppen eingetreten:



Die Umsetzung des 2-Lithium-resorcin-dimethyläthers mit Benzophenon führt dann sinngemäß zum 2,6-Dimethoxy-tritanol.

Der Eintritt des Metalls in die 2-Stellung wurde durch Überführung der lithiumorganischen Verbindung in die 2,6-Dimethoxy-benzoësäure

⁴⁾ J. Tambor, B. 43, 1888 [1910].

⁵⁾ Diese ebenfalls im Schrifttum beschriebene Verbindung (H. Kauffmann u. P. Pannwitz, B. 43, 1211 [1910]) liefert beim Bromieren das 5-Brom-2,4-dimethoxy-tritanol, das mit dem Schmp. 192.8—193.8° über dem in der Lit. angegebenen liegt und mit dem früher von uns dargestellten Produkt (Wittig u. Mitarbb., B. 71, 1903 [1938]) identisch ist.

vom Schmp. 185.5—186.5° mittels Kohlendioxyds bewiesen; schließlich wurde aus der Säure deren Methylester vom Schmp. 88—89° hergestellt. Beide Schmelzpunkte stimmen mit den Angaben des Schrifttums⁶⁾ gut überein.

Da die Einführung des Lithiums in die 2-Stellung des Resorcin-dimethyläthers glatt erfolgt, ist diese Methode geeignet, die Darstellung anderer 2-Resorcin-Derivate zu vermitteln.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sei an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung gedankt.

Beschreibung der Versuche.

A) Umsetzung von Phenyl-lithium mit 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther.

0.1 Mol Phenyl-lithium in 90 ccm absol. Äther wird unter Stickstoff mit 0.05 Mol (14.8 g) 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther versetzt. Nach etwa 3 Stdn. beginnt die Abscheidung eines Niederschlags, der zusammen mit der überstehenden Lösung nach weiteren 15 Stdn. hydrolysiert wird. Die getrocknete ätherische Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 12 mm destilliert; man erhält 11.2 g Brombenzol vom Sdp. 42—45° und 5.3 g Resorcin-dimethyläther vom Sdp. 92—95°, bei 0.8 mm weiterhin 0.8 g 4-Brom-resorcin-dimethyläther vom Sdp. etwa 120°.

B) Umsetzung von Phenyl-lithium mit 4-Brom-resorcin-dimethyläther.

Zur Darstellung von 4-Brom-resorcin-dimethyläther: Der für die nachfolgenden Umsetzungen angewandte 4-Brom-resorcin-dimethyläther wird am reinsten und in guter Ausbeute durch Umsetzung von 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther mit einem Mol Phenyl-lithium und durch nachfolgende Hydrolyse der Lithium-Verbindung gewonnen. Nach der bereits beschriebenen Arbeitsweise¹⁾ gewinnt man den bei 24—26° schmelzenden Äther in einer Ausbeute von 95%.

2,4-Dimethoxy-benzoësäure: Eine Mischung von 0.08 Mol (17 g) 4-Brom-resorcin-dimethyläther und 0.08 Mol Phenyl-lithium in 80 ccm absol. Äther lässt man einige Stunden stehen. Anschließend leitet man trocknes, sauerstoff-freies Kohlendioxyd in lebhaftem Strom ein, wobei unter Erwärmung ein reichlicher Niederschlag entsteht. Nach dem Zersetzen mit Wasser saugt man den Niederschlag ab und trennt die wässrige von der ätherischen Schicht. Der wässrige Auszug liefert nach dem Ansäuern und nach wiederholtem Umkristallisieren der 2,4-Dimethoxy-benzoësäure aus Wasser etwa 1 g vom Schmp. 108—109°.

Der Niederschlag, der aus 2,2',4,4'-Tetramethoxy-benzophenon und Tris-[2,4-dimethoxy-phenyl]-carbinol besteht, wird auf der Nutsche so lange mit 2-n. Salzsäure gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das verbleibende Keton erreicht nach wiederholtem Umkristallisieren den Schmp. 137.2—139.5° und bildet farblose Krystalle⁷⁾. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe. Ausb. 6.1 g.

5.036 mg Sbst.: 12.510 mg CO₂, 2.740 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₅. Ber. C 67.5, H 6.0. Gef. C 67.8, H 6.1.

⁶⁾ F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] **121**, 259 [1929].

⁷⁾ Im Schrifttum (Tambor, I. c.) wird für dieselbe Verbindung der Schmp. 130° angegeben.

Das Salzsäure-Filtrat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit der oben erhaltenen ätherischen Schicht vereinigt. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt das Carbinol, das nach dem Unikrystallisieren aus Alkohol bei 148—149° schmilzt. Ausb. 3 g. Die bereits bekannte Verbindung⁸⁾ erteilt konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Halochromie.

2.4-Dimethoxy-tritanol: Eine Mischung von 0.05 Mol Phenyl-lithium und 0.05 Mol (10.8 g) 4-Brom-resorcin-dimethyläther in 50 ccm absol. Äther lässt man unter Stickstoff einige Stunden stehen und fügt dann 0.05 Mol (9.1 g) Benzophenon hinzu, wobei der Röhreninhalt lebhaft aufsiedet und ein Niederschlag abgeschieden wird. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. hydrolysiert man das Reaktionsgemisch und saugt den entstandenen Niederschlag ab, der hierbei zum größten Teil (11.3 g) und in fast reinem Zustand ausfällt. Die ätherische Schicht des Filtrates wird abgehoben, es wird nachgeäthert und das Lösungsmittel nach dem Trocknen vertrieben. Bei 12 mm gehen 5.7 g Brombenzol bei 43—46° über. Der Rückstand (3 g) besteht aus dem Tritanol, das zusammen mit dem oben erhaltenen aus Eisessig umkristallisiert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 137.8—138.6°. Ausb. 95%.

5-Brom-2.4-dimethoxy-tritanol: Zu einer Lösung von 1 g 2.4-Dimethoxy-tritanol in wenig Eisessig lässt man die Hälfte einer Lösung von 2 g Brom in 10 ccm Eisessig zutropfen und fügt Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzu. Hierauf lässt man den Rest der Bromlösung zutropfen, wobei die tiefrote Farbe der Lösung plötzlich verschwindet. Der Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisiert und schmilzt bei 192.8—193.8°. Mit dem auf anderem Wege¹⁾ erhaltenen Carbinol liefert die Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.

C) Umsetzung von Phenyl-lithium mit Resorcin-dimethyläther.

2.6-Dimethoxy-benzoësäure: 0.08 Mol Phenyl-lithium und 0.08 Mol Resorcin-dimethyläther in 80 ccm absol. Äther lässt man unter Stickstoff bei 15—20° 60 Stdn. aufeinander einwirken, wobei sich große wasserklare Krystalle aus der Lösung abscheiden. Sodann leitet man trocknes, sauerstoff-freies Kohlendioxyd in lebhaftem Strome ein, bis die Krystalle verschwunden sind und ein neuer dicker Niederschlag entstanden ist. Nach der Hydrolyse wird abgesaugt und die wäßrige Schicht im Filtrat abgetrennt. Diese wird angesäuert und ausgeäthert. Die nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbliebene 2.6-Dimethoxy-benzoësäure bildet nach dem Umkristallisieren aus Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 185.5—186.8°. Ausb. 2 g.

Der abgesaugte Niederschlag wird mit verd. Salzsäure gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Das 2.2'.6.6'-Tetramethoxy-benzophenon bildet schimmernde Blättchen vom Schmp. 205.4—206.2°⁹⁾. Ausb. 25%.

2.796 mg Sbst.: 6.94 mg CO₂, 1.51 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₅. Ber. C 67.5, H 6.0. Gef. C 67.7, H 6.0.

Das in den sauren Wachwässern gelöste Tris-[2.6-dimethoxy-phenyl]-carbinol, das durch eine tiefviolette Halochromie ausgezeichnet ist, wurde nicht isoliert.

⁸⁾ H. Kauffmann u. F. Kieser, B. 45, 2336 [1912].

⁹⁾ A. v. Baeyer (A. 372, 130 [1910]) gibt 204° an.