

einen aliquoten Teil der wäßrigen Schicht mit 0.1-*n*.Salzsäure gegen Methylrot. Es wurden 84% ($\pm 3\%$) Lithiumhydroxyd zurückerhalten.

Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Der erstarrende Rückstand (14.2 g) wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man farblose Krystalle vom Schmp. 218—220° erhielt. Dieses 9.9-Diphenyl-fluoren gab bei der Mischprobe mit dem von Wittig, Pockels und Dröge¹¹⁾ dargestellten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 220—221° keine Schmelzpunktsdepression. Die dort durchgeführte Analyse liefert auf das Diphenyl-fluoren bezogen folgende Werte:

2.740 mg Subst.: 9.48 mg CO₂, 1.43 mg H₂O.

C₂₈H₁₈. Ber. C 94.3, H 5.7. Gef. C 94.4, H 5.8.

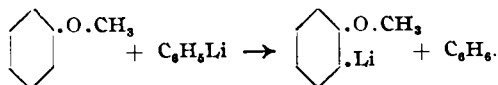
Die Ausbeute betrug 2.5 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 218—220°, also 16% d. Theorie. Das in den Mutterlaugen verbliebene Tritanol wurde nicht aufgearbeitet.

195. Georg Wittig und Gerhard Fuhrmann: Über das Verhalten der halogenierten Anisole gegen Phenyl-lithium (V. Mitteil. über die Reaktionsweise des Phenyl-lithiums*).

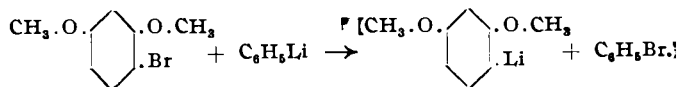
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1940.)

Nach früheren Beobachtungen¹⁾ vermag Anisol bei der Einwirkung einer ätherischen Phenyl-lithium-Lösung bei 100° orthoständigen Wasserstoff gegen Lithium auszutauschen:



Die gleiche Umsetzung — ebenfalls nahezu vollständig, aber bereits in der Kälte — gibt das *p*-Brom-anisol. Ganz anders verhält sich das Halogen in Ortho-Stellung zur Methoxylgruppe. Während im Resorcin-dimethyläther das Metall unter Verdrängung des Wasserstoffs zwischen die beiden Methoxylgruppen tritt, bleibt die erwartete Wasserstoff-Lithium-Austauschreaktion beim 4-Brom-resorcindimethyläther aus, und statt dessen wird das Halogen in augenblicklich und vollständig verlaufender Reaktion durch das Metall ersetzt²⁾:



Es erschien uns der Mühe wert, diesen glatten Austausch eines stark elektro-negativen gegen einen ausgesprochen elektropositiven Substituenten bei den vier möglichen *o*-Halogen-anisolen zu studieren und im Zusammenhang

¹¹⁾ B. 71, 1910 [1938].

*) IV. Mitteil. voranstehend.

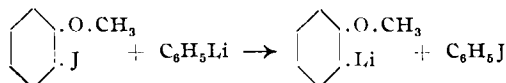
¹⁾ Wittig, Pockels u. Dröge, B. 71, 1903 [1938].

²⁾ Wittig u. Pockels, B. 72, 89 [1939].

damit sämtliche *meta*- und *para*-halogenierten Anisole auf ihr Verhalten gegen Phenyl-lithium hin zu überprüfen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung soll im folgenden berichtet werden³⁾.

Reihe der *ortho*-Halogen-anisole.

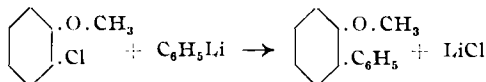
Vereinigt man äquivalente Lösungen von *o*-Jod-anisol und Phenyl-lithium in Äther und zersetzt das Gemisch nach 2 Min. mit Wasser, so gewinnt man in etwa 90-proz. Ausbeute Anisol und Jodbenzol. Daß dabei ein glatter Austausch von Jod gegen Lithium entsprechend der Reaktion:



erfolgt ist, ließ sich weiterhin damit beweisen, daß bei Einwirkung von Benzophenon statt Wasser das zu erwartende 2-Methoxy-tritanol in 90-proz. Ausbeute zu erfassen war⁴⁾.

Entsprechend verhält sich das *o*-Brom-anisol. Auch das orthoständige Brom wird gegen Lithium ausgetauscht, nur benötigt es hierzu längere Zeit. Eine Umsetzung zu 90% vollzieht sich bei Zimmertemperatur in 1 Stunde⁵⁾.

Ganz anders dagegen verläuft die Umsetzung des *o*-Chlor-anisols mit Phenyl-lithium. Nach 20-stdg. Reaktionsdauer gewinnt man den größten Teil des *o*-Chlor-anisols (90%⁶⁾) wieder zurück, die restlichen 10% haben entsprechend dem Schema:



o-Methoxy-diphenyl gebildet, das durch Entmethylieren zu *o*-Oxydiphenyl und durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat näher charakterisiert wurde. Ob nebenher der Wasserstoff in Orthostellung zur Methoxygruppe (oder auch zum Chlor) gegen Lithium ausgetauscht wird, konnte nicht entschieden werden. Im bejahenden Falle kann die Metallierung des Wasserstoffs nur in ganz untergeordnetem Maße stattgefunden haben, da bei der Einwirkung von Benzophenon auf das Reaktionsgemisch Tritanol als einziges Carbinol isoliert wurde.

Das *o*-Fluor-anisol schließt sich im Verhalten gegen das Lithium-reagens dem *o*-Chlor-anisol an. Nach 20-stdg. Einwirkung der Reaktions-

³⁾ Mit H. Gilman, der analoge Feststellungen bei dem Studium des Butyllithiums etwa gleichzeitig und unabhängig von uns (Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 106 [1939]) machte, wurde vereinbart, daß er seine Untersuchungen auf die aliphatischen Lithiumverbindungen begrenzt, während wir das Gebiet der Lithiumaryle weiter untersuchen.

⁴⁾ Vergl. hierzu Gilman u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 346 [1940].

⁵⁾ Im 4-Brom-resorcindimethyläther hinwiederum wird das Brom augenblicklich gegen Lithium ausgewechselt (Wittig u. Poekels, B. **72**, 89 [1939]), ein Ergebnis, das auf die Häufung der Methoxyle im Benzol zurückzuführen ist.

⁶⁾ Entsprechend dem möglichen Fehler von $\pm 5\%$ sind die im Versuchsteil angegebenen Ausbeuten hier abgerundet.

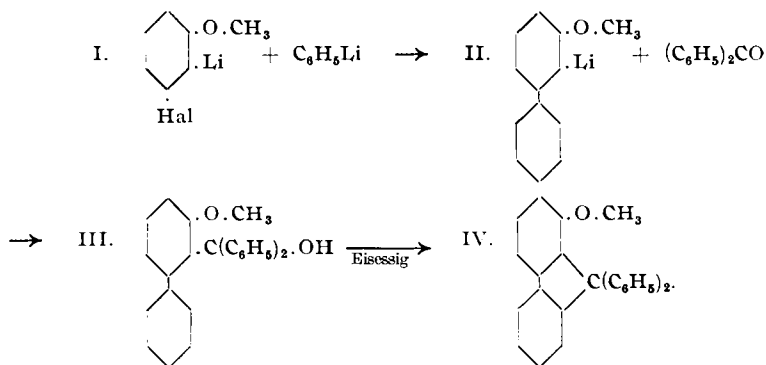
partner gewinnt man bei der Hydrolyse 25% *o*-Methoxy-diphenyl neben undefinierbarem Harz, und außerdem 45% *o*-Fluor-anisol zurück.

Es zeigt sich also, daß bei der Umsetzung der vier *o*-Halogen-anisole mit Phenyl-lithium Jod rasch und Brom langsamer gegen das Metall ausgetauscht werden, während sich Chlor und Fluor (dieses schneller als jenes) mit dem Metall zu Lithium-halogenid vereinigen, wobei sinngemäß *o*-Methoxy-diphenyl gebildet wird.

Reihe der *meta*-Halogen-anisole.

Die Umsetzungen der vier *meta*-halogenierten Anisole mit Phenyl-lithium wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei denen der Orthoreihe⁷⁾ durchgeführt, nur die Reaktionsdauer wurde hier auf 5 Stdn. reduziert, da die Austauschreaktionen im ganzen schneller als bei den *ortho*- und *para*-Isomeren verliefen. Die Umsetzung des *m*-Jod-anisols mit dem Lithiumaryl ist komplexer Natur. Bei der Hydrolyse eines Ansatzes äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten wurden 40% Jodbenzol und etwa 25% *m*-Methoxy-diphenyl neben einer merklichen Menge Harz erhalten. Das *m*-Methoxy-diphenyl wurde durch Verseifung mit Jodwasserstoff zum *m*-Oxy-diphenyl und dieses durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identifiziert. Hiernach vermag das metaständige Jod sich sowohl mit Lithium auszutauschen als auch zum Lithiumjodid zu vereinigen, wobei *m*-Methoxy-diphenyl entsteht.

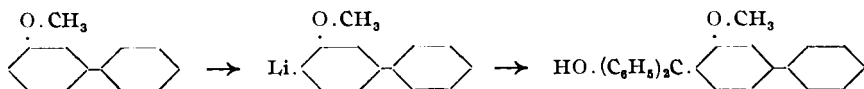
Als man *m*-Jod-anisol und Phenyl-lithium nach 5-stdg. Reaktionsdauer mit Benzophenon umsetzte, entstanden Carbinole, aus denen beim Behandeln mit Eisessig und durch fraktionierte Krystallisation aus Cyclohexan 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren (IV) und 1.5- (bzw. 1.8)-Dimethoxy-9.9-diphenyl-fluoren (V) herausgearbeitet wurden. Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen ist durch Analysen belegt und die Struktur des Fluorens IV außerdem durch folgende Feststellungen gesichert. IV entsteht auch bei der Umsetzung der drei anderen *m*-Halogen-anisole mit Phenyl-lithium und Benzophenon, wobei das obengenannte Fluoren V nicht auftritt. Wenn man das resultierende Reaktionsgemisch nicht mit Eisessig, sondern



⁷⁾ Um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurden bei allen Umsetzungen die *m*-halogenierten Anisole und das Phenyl-lithium in äquimolekularen Mengen und bei gleichen Konzentrationen (0.5-n. Lösungen im Reaktionsraum) zur Einwirkung gebracht. Die Temperaturen waren stets 15–20°, sofern nicht anders vermerkt.

mit Methanol behandelt, dann erhält man statt des Fluorens das 2-Methoxy-6-phenyl-tritanol (III), das beim Eintragen in siedenden Eisessig dem Lösungsmittel eine vorübergehende dunkelbraune Farbe (Halochromie) erteilt und dabei in das 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren übergeht⁸⁾. Damit ist zunächst die Bildung des Fluorens entsprechend der Reaktionsfolge $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ geklärt.

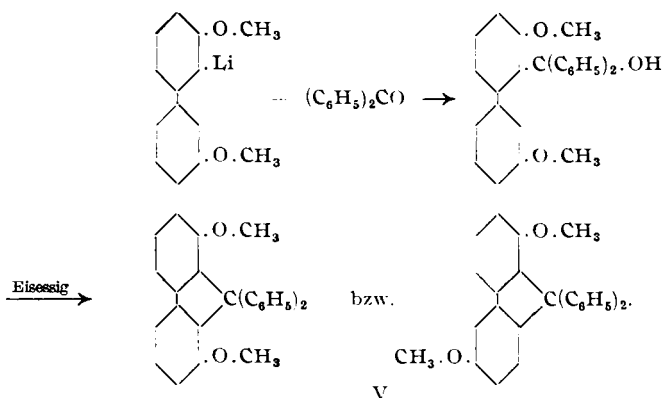
Es war nun noch zu entscheiden, ob das *o*-Lithium-*m*-methoxydiphenyl (II) gemäß dem Schema $\text{I} \rightarrow \text{II}$ aus *o*-Lithium-*m*-halogenanisol und Phenyl-lithium entsteht, oder ob das nichtmetallierte *m*-Halogenanisol mit Phenyl-lithium zu *m*-Methoxy-diphenyl zusammentritt, das nun nachträglich unter der Einwirkung von Phenyl-lithium in II übergeht. Zur Klärung der Frage wurde *m*-Methoxy-diphenyl mit Phenyl-lithium unter vergleichbaren Versuchsbedingungen umgesetzt und nach 20-stdg. Stehenlassen mit Benzophenon in Reaktion gebracht. Hierbei erhielt man neben unverändertem Methoxydiphenyl in 10-proz. Ausbeute ein Carbinol, das sich in siedendem Eisessig oder konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löst, ohne sich zu verändern. Seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften zufolge ist es als das 2-Methoxy-4-phenyl-tritanol anzusprechen, dessen Bildungsweise aus folgendem Schema zu ersehen ist:



Da also bei der Metallierung des *m*-Methoxydiphenyls nicht das *o*-Lithium-methoxydiphenyl II, sondern ausschließlich das para-isomere Lithiumderivat entsteht, so entfällt hiermit die Möglichkeit, daß II auf diesem Wege gebildet wird. Demnach muß das Metall bereits vor der Methoxydiphenyl-Bildung in den Anisylrest eingetreten sein; Phenyl-lithium metalliert bei der Umsetzung mit *m*-Halogenanisol zunächst den Wasserstoff zwischen Methoxyl und Halogen und vereinigt sich dann mit dem entstandenen I zu *o*-Lithium-*m*-methoxy-diphenyl (II). Damit ist die Bildungsweise von II und seine weitere Umformung zum Fluoren bei der Einwirkung von Benzophenon und Eisessig in allen Reaktionsstufen I—IV festgelegt.

Bei der Umsetzung von *m*-Jod-anisol mit Phenyl-lithium ließ sich neben dem Fluoren IV, wie bereits erwähnt, das 1.5(bzw. 1.8)-Dimethoxy-9.9-diphenyl-fluoren isolieren, das bei den Ansätzen der übrigen metahalogenierten Anisole nicht auftritt. Seine Entstehungsweise läßt sich nun zwanglos so erklären: Das bei der Jod-Lithium-Austauschreaktion sich bildende *m*-Lithium-anisol wird mit *o*-Lithium-*m*-jod-anisol (I) zum *o*-Lithium-*m*.*m'*-dimethoxy-diphenyl zusammentreten, das mit Benzophenon über das zugehörige Carbinol schließlich das 1.5-Dimethoxy-9.9-diphenyl-fluoren (V) oder dessen 1.8-Isomeres liefert:

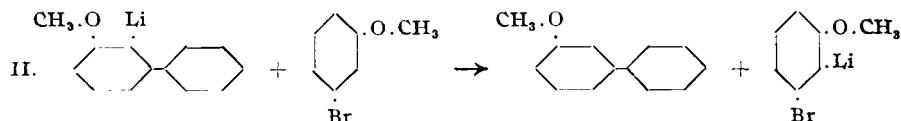
⁸⁾ Das Fluoren-Derivat IV bildet dimorphe Formen vom Schmp. 180.5—181° und 193—194°. Dies führte uns anfänglich zu der Vermutung, daß es sich bei der fraglichen Substanz um das Benzpinakolin handelt, das die gleiche Zusammensetzung und denselben Schmp. 180° hat. Doch zeigt die Mischprobe damit eine starke Depression. Dagegen sprachen weiterhin die im Versuchsteil S. 1213 beschriebenen Reaktionen.



Die Darlegungen über die Reaktionsweise des *m*-Jod-anisols mit Phenyl-lithium führen nun zu dem abschließenden Urteil, daß dieses Halogen-anisol in zwei nebeneinanderhergehenden Primärreaktionen sowohl Jod als auch Wasserstoff gegen Metall austauscht; die entstehenden Lithium-Verbindungen liefern in Folgereaktionen Diphenyl-Derivate, von denen bei der Hydrolyse das *m*-Methoxy-diphenyl zu isolieren war. Auf die Bildungsweise des bei der Hydrolyse erhaltenen Harzes kommen wir noch zurück.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf *m*-Brom-anisol. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Hydrolyse lieferte 55% *m*-Methoxy-diphenyl neben 20% unverändertem Bromanisol. Hier tritt also die Methoxydiphenyl-Bildung unter gleichzeitiger Lithiumbromid-Abscheidung in den Vordergrund; Anzeichen einer Halogen-Metall-Austauschreaktion wurden nicht gefunden. Ein weiterer Ansatz, der mit Benzophenon umgesetzt wurde, lieferte neben 20% unverändertem Bromanisol nur 35% *m*-Methoxy-diphenyl und außerdem 15% 2-Methoxy-6-phenyl-tritanol (III), das in warmem Eisessig in das 2-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren überging.

Bei der Umsetzung von *m*-Brom-anisol mit dem Lithiumreagens wird also der Wasserstoff zwischen den beiden Substituenten metalliert, wobei *o*-Lithium-*m*-brom-anisol (I) entsteht; in dieser Verbindung wird das Halogen durch das benachbarte Metall so reaktionsfähig, daß sich I mit weiterem Phenyl-lithium unter Bildung von II und Lithiumbromid vereinigen kann. Daß neben den als Methoxydiphenyl-fluoren IV gefaßten 15% der Lithiumverbindung II noch 35% nicht-metalliertes *m*-Methoxy-diphenyl zu isolieren waren, läßt sich zwanglos damit deuten, daß II mit Phenyl-lithium konkurrierend *m*-Brom-anisol metalliert:



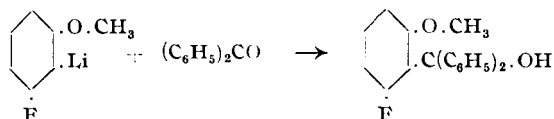
Die Verhältnisse sind also die gleichen wie bei der Bildung von Diphenyl aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium⁹⁾; Voraussetzung zur Diphenyl-

⁹⁾ Siehe die voranstehende Arbeit.

und Lithiumhalogenid-Bildung ist die Metallierung des zum Halogen orthoständigen Wasserstoffs. Ob gegebenenfalls auch nicht-metalliertes Halogen-anisol mit Phenyl-lithium unmittelbar Methoxy-diphenyl zu liefern vermag, bleibt noch dahingestellt.

m-Chlor-anisol schließt sich in seinem Verhalten gegenüber Phenyl-lithium ganz der Reaktionsweise des *m*-Brom-anisols an. Auch hier findet man neben 35% *m*-Methoxy-diphenyl etwa 15% 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren, das aus *o*-Lithium-*m*-methoxy-diphenyl (II) und Benzophenon entstanden ist.

m-Fluor-anisol, das lebhafter als die übrigen *m*-Halogen-anisole reagiert, liefert mit Phenyl-lithium nach 5-stdg. Umsetzung zum größten Teil (etwa 80%) ein undefinierbares hellgelbes Harz. Einblick in seine Reaktionsweise gewannen wir erst, als die Umsetzung unter milderer Bedingungen (bei 0° mit nur 1-stdg. Reaktionsdauer) durchgeführt wurde. Nach der Zugabe von Benzophenon konnte wieder 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren (zu etwa 30% Ausbeute) neben harzigen Bestandteilen isoliert werden. Daneben wurde ein Carbinol gefaßt, von dem wir vermuten, daß es das 2-Methoxy-6-fluor-tritanol darstellte, dessen Bildung durch das folgende Schema:

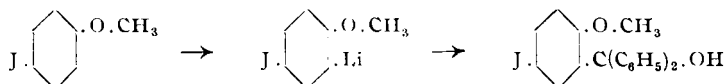


wiederzugeben wäre. Allerdings ist die Zusammensetzung des Carbinols noch nicht sichergestellt.

Zusammenfassend läßt sich über das Verhalten der metahalogenierten Anisole aussagen, daß der Wasserstoff zwischen Methoxyl und Halogen leicht gegen Lithium austauschbar ist, und daß im Zusammenhang mit der Metallierung hier die Bildung von Methoxydiphenyl und Lithiumhalogenid dominiert. Demgegenüber tritt die Halogen-Metall-Austauschreaktion, die nur beim *m*-Jod-anisol zu beobachten war, in den Hintergrund.

Reihe der *para*-Halogen-anisole.

Äquivalente Mischungen der parahalogenierten Anisole mit Phenyl-lithium gelangten erst nach 20-stdg. Stehenlassen zur Hydrolyse oder Benzophenon-Umsetzung, da die Paraverbindungen allgemein langsamer als die Metaisomeren reagieren. *p*-Jod-anisol lieferte unter diesen Bedingungen bei der Hydrolyse 35% Jodbenzol und die äquivalente Menge Anisol, woraus zu entnehmen ist, daß sich auch paraständiges Jod gegen Lithium austauschen läßt. Gleichzeitig wird ein weiterer Anteil (40%) des *p*-Jod-anisols metalliert, wie die Umsetzung mit Benzophenon erkennen läßt:

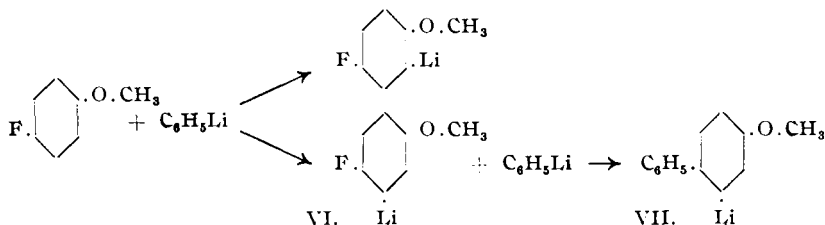


Das 2-Methoxy-5-jod-tritanol wurde dabei in 40-proz. Ausbeute isoliert.

Den Erwartungen gemäß tritt bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf *p*-Brom-anisol die Halogen-Metall-Austauschreaktion gegenüber der Metallierung in den Hintergrund. Der Austausch von Brom gegen Lithium erfolgt hier nur zu 10%, die Verdrängung des zur Methoxylgruppe orthoständigen Wasserstoffs im Brom-anisol dagegen zu 60%. Das entstehende *o*-Lithium-*p*-brom-anisol¹⁰⁾ wurde wieder mit Benzophenon in das zugehörige Carbinol, hier das 2-Methoxy-5-brom-tritanol, übergeführt.

Der Ansatz mit *p*-Chlor-anisol lieferte 75% *o*-Lithium-*p*-chlor-anisol, das unter der Einwirkung von Benzophenon in das greifbare 2-Methoxy-5-chlor-tritanol¹¹⁾ überging. Anzeichen einer Halogen-Metall-Austauschreaktion konnten nicht beobachtet werden.

Ebensowenig beim *p*-Fluor-anisol, das bei der Einwirkung von Phenyl-lithium neben 30% *o*-Lithium-*p*-fluor-anisol (als 2-Methoxy-5-fluor-tritanol gefaßt) 50% *p*-Methoxy-diphenyl liefert. Hier konkurriert also mit der Metallierung des zur Methoxylgruppe orthoständigen Wasserstoffs die Vereinigung von Fluor mit Lithium zu Lithiumfluorid unter gleichzeitiger Bildung von *p*-Methoxy-diphenyl. Da Diphenyl aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium nachweislich über das *o*-Lithium-fluor-benzol entsteht, so dürfte der bei der Umsetzung von *p*-Fluor-anisol mit dem Lithiumreagens sich abspielende Gesamtprozeß in dem folgenden Schema zum Ausdruck kommen:



Hiernach wird also der Wasserstoff in zwei gleichlaufenden Reaktionen metalliert. Das entstehende Lithium-fluor-anisol (VI) setzt sich aus den in der voranstehenden Arbeit dargelegten Gründen sehr schnell zum Methoxydiphenyl-Derivat VII um, das nun wieder sein Metall an *p*-Fluor-anisol unter Bildung der beiden isomeren Lithium-fluor-anisole weitergibt. Da also lithiumfreies *p*-Methoxy-diphenyl entsteht, läßt sich bei der nachfolgenden Benzophenon-Einwirkung kein entsprechendes Carbinol herausarbeiten.

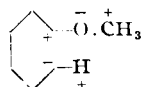
Den parasubstituierten Anisolen gemeinsam ist also die Metallierung „beweglichen“ Wasserstoffs, die mit zunehmendem elektronegativen Charakter des Halogens begünstigt wird und beim Fluor-anisol die Bildung von *p*-Methoxy-diphenyl zur Folge hat. *p*-Jod-anisol und Brom-anisol tauschen nebenher ihr Halogen gegen Lithium aus.

¹⁰⁾ Vergl. Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1909 [1938].

¹¹⁾ Brand u. Pabst haben das Carbinol bereits dargestellt (Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 209 [1928]).

Besprechung der Ergebnisse.

Wie der eine von uns bereits früher¹²⁾ darlegte, ist die Austauschbarkeit aromatisch gebundenen Wasserstoffs gegen Lithium auf eine Polarisation der C—H-Bindungen durch elektronegative Substituenten wie OCH₃ oder I⁺ zurückzuführen. Eine Deutung des Effektes ist im Rahmen der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten zu geben, wie das nachfolgende Induktionsschema verdeutlichen mag:

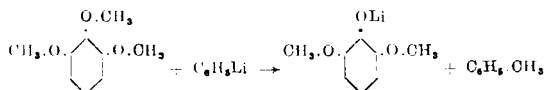


Daß nur orthoständiger Wasserstoff metallierbar ist, kann damit erklärt werden, daß der acidifizierende Effekt mit zunehmender Entfernung vom negativen Substituenten abklingt. Ebenfalls zu verstehen ist die Feststellung, daß zwei metaständige Substituenten den Eintritt des Lithiums in den Benzolkern noch weitergehend erleichtern, und daß das Metall dabei den Wasserstoff zwischen den beiden Substituenten verdrängt. Während sich Anisol erst bei 100° metallieren läßt, bildet Resorcin-dimethyläther bereits in der Kälte nach 60-stdg. Stehenlassen den 2-Lithium-resorcin-dimethyläther in einer Ausbeute von 70%, und der Phloroglucin-trimethyläther liefert nach 60 Stdn. 85% des gewünschten Lithiumderivates¹³⁾. Noch günstiger liegen die Verhältnisse bei den *m*-Halogen-anisolen, die bereits nach 5 Stdn. bei 15—20° das *o*-Lithium-*m*-halogen-anisol (bzw. dessen Umwandlungsprodukte) in Ausbeuten um 50% bilden. Das *m*-Fluor-anisol hat sich bereits nach 1 Stde. bei 0° zur Hälfte metalliert. Offenbar treten die acidifizierenden Eigenschaften der Substituenten mit zunehmendem elektronegativen Charakter verstärkt in Erscheinung.

Nach unseren Beobachtungen gibt der Einfluß der Methoxygruppe und der vier Halogene auf die Acidität der Essigsäure zwar nicht ein Maß, aber doch die Reihe an, in der sich die Substituenten hinsichtlich ihrer

¹²⁾ Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1905 [1938]; vergl. auch voranstehende Arbeit S. 1193.

¹³⁾ Im Anhang des Versuchsteils ist die Umsetzung des Phloroglucin-trimethyläthers mit Phenyl-lithium sowie die des Veratrols und des Pyrogallol-trimethyläthers beschrieben. Die letztere Verbindung lieferte bei der Umsetzung mit Phenyl-lithium neben dem zu erwartenden 4-Lithium-Derivat das Lithiumphenolat des Pyrogallol-dimethyläthers-(1.3) und Toluol. Das Phenolat wurde mit Benzoylchlorid in das Benzoat des Pyrogallol-dimethyläthers-(1.3) verwandelt, und das Toluol charakterisierte man in Form der Benzoesäure. Demzufolge vermag das Phenyl-lithium bereits unter milden Bedingungen die mittelständige Methoxygruppe im Sinne des Schemas:



aufzuspalten. Vergl. dazu Lüttringhaus u. Mitarbb., B. **71**, 1673 [1938]; Angew. Chem. **51**, 915 [1938].

acidifizierenden Wirkung anordnen. Es folge daher zur Orientierung eine Übersicht über die Dissoziationskonstanten der betreffenden Säuren:

$\text{HCH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \dots\dots\dots$	1.8×10^{-5}	$\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \dots\dots\dots$	1.4×10^{-3}
$\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \dots\dots\dots$	3.1×10^{-4}	$\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \dots\dots\dots$	1.6×10^{-3}
$\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \dots\dots\dots$	7.1×10^{-4}	$\text{F}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \dots\dots\dots$	2.1×10^{-3}

Während sich die hier beschriebenen Beobachtungen zwanglos mit der induzierten alternierenden Polarität im Benzolkern deuten lassen, fügen sich andere Erscheinungen nicht dem Rahmen der Theorie. Hierher gehört die Feststellung, daß ganz allgemein eine Häufung negativer Substituenten auch in Parastellung den Austausch von Wasserstoff gegen Lithium weitgehend erleichtert. So liefert der Hydrochinon-dimethyläther das zugehörige Lithiumderivat nach 60-stdg. Stehenlassen in 65-proz. Ausbeute, rascher werden die *p*-Halogen-anisole metalliert, die entsprechend der oben gebrachten „Aciditätsreihe“ bereits nach 20-stdg. Stehenlassen das *o*- (bzw. *m*)-Lithium-*p*-halogen-anisol

beim Jodanisol	in Ausbeuten von 40 %
„ Bromanisol	„ „ 60 %
„ Chloranisol	„ „ 75 %
„ Fluoranisol	„ „ 80 %

liefern. Die Umsetzungen erfolgen zwar durchweg langsamer als in der Reihe der metahalogenierten Anisole, aber gegenüber dem träge reagierenden Anisol sind die Metallierungsgeschwindigkeiten bei den Paraverbindungen erheblich heraufgesetzt.

Die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten versagt hier, da sie umgekehrt eine Herabsetzung der Metallierungsgeschwindigkeiten fordert. Hier wie in anderen bekannten¹⁴⁾ Fällen wird die alternierende Induktion von einem zweiten Effekt überlagert, der sich als „allgemeiner Effekt“ von Kohlenstoff zu Kohlenstoff auswirkt, so wie der acidifizierende Einfluß eines Halogens in einer Fettsäure mit zunehmender Entfernung von der Carboxylgruppe abklingt.

Daß schließlich auch sterische Effekte bei den Metallierungen mitspielen, dürfte daraus ersichtlich sein, daß das substituierende Lithium die Orthostellung zur Methoxylgruppe bevorzugt, obwohl z. B. *p*-Chloranisol sehr viel rascher reagiert als der Hydrochinon-dimethyläther; nur das *p*-Fluor-anisol vermag auch den zum Halogen orthoständigen Wasserstoff gegen Lithium auszutauschen.

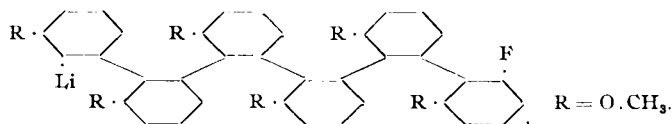
Tritt das den Wasserstoff ersetzende Lithium in Orthostellung zum Halogen, wie das beim Fluorbenzol bewiesen ist und wie das zwangsläufig beim *m*-Halogen-anisol geschieht, dann wird das Halogen außerordentlich reaktionsfähig. Die nachfolgende Bildung von Diphenylderivaten unter der weiteren Einwirkung von Phenyl-lithium geht so schnell vor sich, daß es bis auf einen Fall noch nicht gelungen ist, das fragliche *o*-Lithium-halogenbenzol mit Benzophenon in Form des zugehörigen Carbinols abzufangen. Bemerkenswert ist also, daß der polarisierenden Wirkung des Halogens eine polarisierende Gegenwirkung des Lithiums entspricht, ganz im Sinne der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten.

¹⁴⁾ W. Hückel, „Theoret. Grundlagen d. organ. Chem.“, Leipzig 1935, Bd. 2, S. 241.

Aus dem Gesagten folgt, daß die Bildungsgeschwindigkeiten von Lithium-halogenid und Diphenyl-Derivaten in grober Annäherung symbar sind. Dies mag die nachstehende tabellarische Übersicht über die Lithiumhalogenid-Ausbeuten (nicht eingeklammerte Werte) und die Diphenyl- bzw. Methoxydiphenyl-Ausbeuten (eingeklammerte Werte) belegen, die Prozentwerte darstellen. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Werte für die Reaktion der vier Halogenbenzole mit Phenyl-lithium beigelegt. Der mögliche Fehler bei der Titration des LiOH-Gehaltes der hydrolysierten Ansätze beträgt $\pm 3\%$, der mögliche Fehler bei der Ausbeutebestimmung der Diphenyl-derivate $\pm 5\%$.

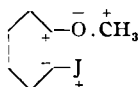
	Halogenanisole			Halogenbenzole
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
Jod	0 (0)	50 (25)	1 (0)	5 (8)
Brom	0 (0)	63 (50)	3 (0)	7 (10)
Chlor	11 (10)	65 (50)	4 (0)	5 (8)
Fluor	47 (25)	81 (5)	53 (50)	75 (70)
Nach Stunden	20	5	20	20

Die Übereinstimmung in den prozentualen Ausbeuten an Lithium-halogenid und Diphenyl- bzw. Methoxydiphenyl ist in der Mehrzahl der Fälle hinreichend. Größere Unterschiede finden sich beim *o*-Fluor-anisol, *m*-Jod-anisol und *m*-Fluor-anisol. Diese Diskrepanzen sind darauf zurückzuführen, daß in den genannten Fällen neben dem Methoxydiphenyl eine merkliche Menge Harz erhalten wird, das demnach seine Entstehung ebenfalls der Bildung von *o*-Lithium-halogen-benzolen verdankt. Hierfür spricht auch, daß die Harze praktisch halogenfrei sind, aber noch Methoxyl (Alkalilöslichkeit nach Behandlung mit Jodwasserstoff) enthalten. Die Harze werden dann auftreten, wenn z. B. das *o*-Lithium-*m*-fluor-anisol (statt mit Phenyl-lithium unter Bildung von *m*-Methoxydiphenyl) mit sich selbst reagiert, wobei Polyphenyl-derivate der folgenden Zusammensetzung entstehen:

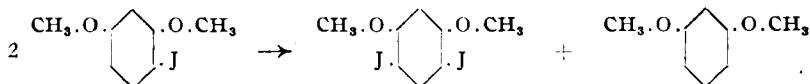


Während die hier diskutierte Austauschbarkeit von Wasserstoff gegen Lithium verständlich ist, erscheint der Austausch von Halogen gegen Lithium zunächst befremdlich, da ein ausgesprochen elektronegativer Substituent seinen Platz mit einem ausgesprochen elektropositiven Liganden wechselt. Diese Reaktionsweise ist um so überraschender, als das Metall bei der Einwirkung von Phenyl-lithium z. B. auf *o*-Jod-anisol die Möglichkeit hätte, den zur Methoxylgruppe orthoständigen Wasserstoff zu ersetzen; statt dessen wird in wenigen Minuten das Jod durch Lithium verdrängt. Daß Jod im Gegensatz zum Fluor wegen seiner großen und daher eher deformierbaren Elektronenhülle leicht polarisiert wird und infolgedessen aus dem anionischen Zustand in den homöopolaren Bindungszustand übergeführt

werden kann, ist bekannt. Aber hier geht die Deformierbarkeit darüber hinaus zu einer dem kationischen Zustand sich nähernden Bindungsart:



d. h. das Elektronenpaar, das die Bindung zwischen Kohlenstoff und Jod vermittelt, haftet so fest am Kohlenstoff in dessen Oktettbereich, daß sich das Jod mit seinem Elektronensextett, also kationisch, ablösen und gegen das kationische Lithium austauschen kann. Es liegt auf der Hand, daß sich das Jod mit einem Elektronensextett nicht mit dem kationischen Lithium zu Lithiumjodid vereinigen kann. Dieser kationische Austausch ist aber nicht als das Spiel freier Ionen in Lösung aufzufassen, sondern er ist ein Platzwechsel beim Zusammentreffen der undissoziierten Reaktionspartner Jodanisol und Phenyl-lithium. Mit dieser Anschauung, zu der unsere Beobachtungen zwangsläufig hinführen, deutet Meerwein¹⁵⁾ u. a. die von ihm gemachte interessante Feststellung, daß sich 4-Jod-resorcin-dimethyläther mit Borfluorid-ätherat glatt zu 4.6-Dijod-resorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther disproportioniert:



Da Brom weniger als Jod polarisierbar ist, so erfolgt die Halogen-Lithium-Austauschreaktion beim *o*-Brom-anisol langsamer, und beim entsprechenden Chlor- und Fluor-anisol bleibt sie aus. Ebenso verständlich ist die Beobachtung, daß *p*-Jod- und Brom-anisol langsamer als die Orthoverbindungen ihr Halogen gegen Metallkation austauschen; denn die polarisierende Wirkung des Methoxyls nimmt bei größerer Entfernung der „Störstelle“ vom gestörten Liganden ab.

Dagegen versagt die Vorstellung der Induktion alternierender Polaritäten bei dem von uns nachgewiesenen Austausch des Jods gegen Lithium beim *m*-Jod-anisol. Hier haben wir die Auswirkung des allgemeinen Effektes, der hier besonders eindrucksvoll ist, da das *m*-Jod-anisol in 5 Stdn. 40% seines Halogens gegen Lithium ausgewechselt hat. Es erhebt sich damit die Frage, wieweit auch in der Ortho- und Parareihe der Austausch von kationischem Wasserstoff oder Halogen gegen das Metallkation auf das Konto des allgemeinen Effektes zu schreiben ist. Es erscheint uns noch verfrüht, auf Grund des vorliegenden Materials weitergehende Schlüsse zu ziehen.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, ebenso dankt der eine von uns der Justus-Liebig-Gesellschaft für die gewährte Studienbeihilfe.

¹⁵⁾ H. Meerwein, P. Hofmann u. F. Schill, Journ. prakt. Chem. [2] **154**, 266 [1940].

Beschreibung der Versuche.

Das Phenyl-lithium wurde in der von G. Wittig¹⁶⁾ beschriebenen Weise dargestellt, in ein Vorratsgefäß mit seitlich angesetzter Bürette übergeführt und durch Titration eines aliquoten Teiles mit 0.1-n. Salzsäure gegen Methylrot auf seinen Gehalt geprüft. Darstellung wie Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff im Stickstoffstrom. Hierbei gelangten modifizierte Schlenk-Röhren zur Verwendung, die in der gleichen Arbeit beschrieben sind. Das durch die Phenyl-lithium-Lösung bei den Umsetzungen miteingeschleppte Brombenzol und Diphenyl wurde jeweilig durch Blindproben bestimmt und ist bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen bereits in Abzug gebracht, soweit es nicht besonders vermerkt ist.

Nach der Einwirkung des Phenyl-lithiums auf das Halogen-anisol in der vorgeschriebenen Zeit wurde das Reaktionsgemisch entweder in Wasser gegossen (Hydrolyse) oder mit Benzophenon umgesetzt und dann mit Wasser hydrolysiert (Benzophenon-Einwirkung). Die ätherische Schicht wurde in der üblichen Weise über Natriumsulfat oder Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und dann der Rückstand gegebenenfalls rektifiziert. Die wäßrige Schicht wurde stets auf ihren Gehalt an Lithiumhydroxyd durch Titration mit 0.1-n. Salzsäure gegen Methylrot geprüft. Die ermittelten Werte wurden in Prozentsätze umgerechnet, die sich auf den Anfangswert: Hydrolysiertes Phenyl-lithium vor der Reaktion beziehen. Aus den Werten kann man gleichzeitig entnehmen, wieviel Lithium mit Halogen im Verlaufe der Umsetzung zu Lithiumhalogenid zusammengetreten ist.

A) Umsetzung der *o*-Halogen-anisole mit Phenyl-lithium.

o-Jod-anisol.

Hydrolyse: Zu einer Lösung von 0.1 Mol (23.4 g) *o*-Jod-anisol vom Sdp. 238—240° (Heyl & Co) in 135 ccm absol. Äther ließ man eine Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium in 65 ccm Äther zulaufen. Hierbei beobachtete man eine Verfärbung der Mischung zum Dunkelrotbraun¹⁷⁾ und eine leichte Erwärmung. Nach 5 Min. goß man den Inhalt der Schlenk-Röhre in Wasser (99% LiOH). Die Fraktionierung der ätherischen Schicht ergab

8.5 g Anisol vom Sdp. 153—157°,
19.6 g Jodbenzol vom Sdp. 185—189° und
1.8 g *o*-Jod-anisol vom Sdp.₁₃ 103—104°.

Aus der Jodbestimmung der Fraktion 185—189°:

4.800 mg Stbst.: 5.260 mg AgJ.

C_6H_5J . Ber. J 62.2. Gef. J 59.2

folgt, daß diese zu etwa 95% aus Jodbenzol bestand.

¹⁶⁾ Angew. Chem. **53**, 242, 243 [1940].

¹⁷⁾ Die gleiche Farbe beobachtete man bei der Umsetzung von Phenyl-lithium mit Jodbenzol, aber nur dann, wenn das Halogenbenzol in bekannter Weise aus Anilin gewonnen war. Da Nitrobenzol die gleiche dunkelbraune Farbe mit Phenyl-lithium gibt und da ein Jodbenzol-Präparat, das aus Phenyl-lithium und Jod hergestellt war, bei Einwirkung des Phenyl-lithiums nicht verfärbt wird, so nehmen wir an, daß die beobachtete Farbe auf die Anwesenheit von spurenweise beigemengtem Nitrobenzol zurückzuführen ist.

Benzophenon-Einwirkung: Ein weiterer Ansatz von 0.05 Mol *o*-Jod-anisol und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther wurde nach 5 Min. mit 0.05 Mol (9.1 g) Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt, wobei unter lebhaftem Aufsieden ein dicker Niederschlag entstand. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt. Nach dem Verjagen des Äthers verblieb eine mit Öl durchsetzte Krystallmasse, die man aus Methanol umkrystallisierte. Man erhielt 13.2 g (= 92% d. Th.) 2-Methoxy-tritanol vom Schmp. 129—129.5°; der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat¹⁸⁾ gab keine Depression.

o-Brom-anisol.

Hydrolyse: Zu einer Lösung von 0.1 Mol (18.7 g) *o*-Brom-anisol vom Sdp. 217—218° (Heyl & Co) in 140 ccm Äther ließ man 0.1 Mol Phenyl-lithium in 60 ccm Äther hinzufließen, wobei eine leichte Erwärmung festzustellen war. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen (100% LiOH zurück) und die ätherische Schicht nach Verjagen des Äthers im Vak. bei 14 mm der fraktionierten Destillation unterworfen. Es gingen über

21.8 g Anisol + Brombenzol bei 38—43° und

1.8 g *o*-Brom-anisol bei 95—98°.

Von der ersten Fraktion, die sich wegen der dicht beieinander liegenden Siedepunkte von Anisol und Brombenzol nicht in ihre Komponenten zerlegen läßt, wurde eine Brombestimmung durchgeführt:

3.815 mg Sbst.: 2.920 mg AgBr.

$C_7H_5O + C_6H_5Br = C_{13}H_{13}OBr$. Ber. Br 30.0. Gef. Br 32.6.

Bei Einbeziehung von 2.3 g Brombenzol, die auf Grund der Blindprobe von der Phenyl-Lithium-Lösung mit eingeschleppt sind, steigt der theoretisch zu erwartende Bromwert von 30.0 auf 32.0, was mit dem gefundenen Wert 32.6 in angemessener Übereinstimmung steht.

Benzophenon-Einwirkung: Ein weiterer Ansatz von 0.05 Mol *o*-Brom-anisol und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther wurde nach 1-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 25 ccm Äther versetzt, wobei der Äther lebhaft aufsedete. Nach 15 Min. goß man das Reaktionsgemisch in Wasser. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der erstarrende Rückstand mit Petroläther verrieben und aus Methanol umkrystallisiert. Das *o*-Methoxy-tritanol vom Schmp. 127.5—128° wurde in einer Ausbeute von 88% d. Th. gewonnen.

o-Chlor-anisol.

Hydrolyse: Bei der Vereinigung von 0.1 Mol (14.3 g) *o*-Chlor-anisol vom Sdp. 195—196° (Heyl & Co) in 150 ccm Äther und von 0.1 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther war keinerlei Reaktion zu beobachten. Nach 20-stdg. Stehenlassen hatte die Lösung eine bräunliche Farbe angenommen und etwas

¹⁸⁾ A. Baeyer, A. **354**, 168 [1907].

Lithiumchlorid abgeschieden. Die nachfolgende Hydrolyse (89% LiOH zurück) und Aufarbeitung führte zu

12.4 g *o*-Chlor-anisol vom Sdp.₁₄ 72—74° und

2.4 g Diphenyl + *o*-Methoxy-diphenyl vom Sdp.₅ 138—142°.

Im Kolben verblieb eine geringe Menge Harz. Chlorbenzol wurde nicht gefunden.

Die Fraktion 138—142° bestand auf Grund der Methoxylbestimmung:

4.628 mg Sbst.: 5.175 mg AgJ.

C₁₃H₁₂O. Ber. OCH₃ 16.85. Gef. OCH₃ 14.8

aus 88% *o*-Methoxy-diphenyl und 12% Diphenyl, das durch die Phenyl-lithium-Lösung eingeschleppt war. — Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Probe der Fraktion 138—142° 1 Stde. mit Jodwasserstoffsäure (spezif. Gew. 1.7) gekocht und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern des Alkaliunlöslichen wurde wieder angesäuert unter Zusatz von wenig Schwefliger Säure, ausgeäthert und der Äther verjagt. Das zurückgebliebene *o*-Oxy-diphenyl krystallisierte man aus Petroläther um, es schmolz bei 55—57° und gab mit einem Vergleichspräparat keine Depression.

Ein zweiter Ansatz wurde nach 7-tägigem Stehenlassen hydrolysiert (50% LiOH zurück) und lieferte bei der fraktionierten Destillation

7.0 g *o*-Chlor-anisol vom Sdp.₁₄ 72—74°,

5.6 g Diphenyl + *o*-Methoxy-diphenyl vom Sdp.₅ 138—142° und

2.4 g Harz als Rückstand.

Benzophenon-Einwirkung: Eine Mischung von 0.05 Mol *o*-Chlor-anisol und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther wurde nach 20-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt und nach 15 Min. in Wasser gegossen (85% LiOH zurück). Der beim Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde mehrere Male mit Petroläther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge lieferten bei der Destillation im Vak. bei 14 mm 5.1 g *o*-Chlor-anisol vom Sdp. 72—76° und einen öligen Rückstand, aus dem durch Verreiben und Umlösen aus Eisessig 0.3 g 1-Methoxy-9,9-diphenyl-fluoren vom Schmp. 180—181° isoliert wurden; die Mischprobe mit dem S. 1213 beschriebenen Vergleichspräparat gab keine Depression. Das Fluorenderivat hat seine Entstehung offenbar dem in geringen Mengen dem *o*-Chlor-anisol beigesellten Metaisomeren zu verdanken. Der nach dem Digerieren mit Petroläther verbliebene Rückstand (10.4 g) bestand nahezu ausschließlich aus Tritanol, wie der Schmp. 152—157° und die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat zeigte, ferner die orangefarbene Halochromie in konz. Schwefelsäure. — Das möglicherweise entstandene 2-Methoxy-3-chlor-tritanol ließ sich nicht nachweisen, die Beilstein-Probe des Tritanols vom Schmp. 152—157° war negativ.

o-Fluor-anisol.

Hydrolyse: Bei der Vereinigung von 0.05 Mol (6.3 g) *o*-Fluor-anisol vom Sdp. 154—155°¹⁹⁾ in 60 ccm Äther und von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther war zunächst keine sichtbare Reaktion festzustellen, aber

¹⁹⁾ Das Präparat wurde nach dem Verfahren von G. Schiemann (Ztschr. physik. Chem. (A) 156, 414 [1931]) aus *o*-Anisidin dargestellt.

im Verlauf 1 Stde. erwärmte sich die Mischung, wobei sie eine braunrote Farbe annahm und Lithiumfluorid abschied. Nach 20-stdg. Stehenlassen zersetzte man die Lösung mit Wasser (53% LiOH zurück) und fraktionierte die ätherische Schicht:

2.7 g *o*-Fluor-anisol vom Sdp.₁₄ 50—56°.

2.1 g Diphenyl + *o*-Methoxy-diphenyl vom Sdp._{0.01} 92—94° und

1.6 g braunes Harz als Rückstand.

Die Fraktion 92—94° bestand auf Grund der Methoxylbestimmung:

4.419 mg Sbst.: 5.160 mg AgJ.

C₁₃H₁₂O. Ber. OCH₃ 16.85. Gef. OCH₃ 15.4

aus 91% *o*-Methoxy-diphenyl und 9% Diphenyl, das durch die Phenyl-lithium-Lösung eingeschleppt war. Die Entmethylierung einer weiteren Probe mit Jodwasserstoff in der S. 1210 beschriebenen Weise führte auch hier zum *o*-Oxy-diphenyl vom Schmp. 55—57°.

Der Benzophenon-Ansatz konnte wegen Substanzmangels nicht durchgeführt werden.

B) Umsetzung der *m*-Halogen-anisole²⁰⁾ mit Phenyl-lithium.

m-Jod-anisol.

Hydrolyse: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (11.7 g) *m*-Jod-anisol vom Sdp.₁₂ 107—108° in 60 ccm Äther ließ man 0.05 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther zufließen. Der Äther geriet nach einigen Minuten in gelindes Sieden, das im Verlauf 1/2 Stde. abklang; gleichzeitig nahm er eine rote Farbe an, und es schied sich ein geringer Niederschlag ab. Nach insgesamt 5 Stdn. wurde das Reaktionsgut in Wasser gegossen (51% LiOH zurück) und die ätherische Schicht der fraktionierten Destillation unterworfen:

5.2 g Anisol + Jodbenzol vom Sdp.₁₂ 44—63° (davon 4 g Jodbenzol vom Sdp. 185—188° bei nachfolgender Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck),

1.0 g *m*-Jod-anisol vom Sdp.₁₂ 105—108°.

2.3 g *m*-Methoxy-diphenyl + *m*, *m'*-Dimethoxy-diphenyl (?) vom Sdp._{0.05} 115—120° und

2.3 g braunes Harz als Rückstand.

Eine Probe der Fraktion 115—120° wurde in der S. 1210 beschriebenen Weise mit Jodwasserstoffsäure entmethyliert, wobei *m*-Oxy-diphenyl erhalten wurde, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 73—74° schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Depression gab. Der Nachweis des ebenfalls zu erwartenden *m*, *m'*-Dimethoxy-diphenyls war wegen Substanzmangels nicht mehr zu erbringen.

Benzophenon-Einwirkung: Ein zweiter Ansatz von 0.05 Mol *m*-Jod-anisol mit 0.05 Mol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther wurde nach 5-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt, wobei eine lebhafte Reaktion bis zur Zugabe der Hälfte der angeführten Menge zu beobachten war. Man ließ die Mischung noch 15 Min. stehen und hydrolysierte sie dann (49% LiOH zurück). Die ätherische Schicht wurde vom Lösungsmittel befreit und der Wasserdampfdestillation unterworfen, um Benzophenon, Jodbenzol und andere flüchtige Komponenten abzutreiben.

²⁰⁾ *m*-Jod-anisol, *m*-Brom-anisol, *m*-Chlor-anisol und einige Ausgangsmaterialien erhielten wir durch freundliche Vermittlung von Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein, dem wir an dieser Stelle verbindlichst danken. Die Präparate wurden im Vak. bei 12 mm fraktioniert und hatten dann die oben verzeichneten Siedepunkte.

Den Rückstand nahm man in heißem Eisessig auf, die beim Erkalten abgeschiedenen farblosen Krystalle wurden abgesaugt. Ausb. 4.2 g vom Schmp. 160—174°. Die Zerlegung dieses Gemisches in seine zwei Bestandteile, beide Fluoren-Derivate, gelang auf folgende Weise: Die Substanz wurde so oft (etwa 10-mal) aus Cyclohexan umkrystallisiert, bis das erhaltene 1.5 (bzw. 1.8)-Dimethoxy-9.9-diphenyl-fluoren scharf bei 201—202° schmolz.

4.229 mg Sbst.: 13.220 mg CO₂, 2.250 mg H₂O.

C₂₇H₂₂O₂. Ber. C 85.7, H 5.9. Gef. C 85.3, H 6.0.

Keine Verfärbung in konz. Schwefelsäure.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden bis zur Trockne eingedampft und den Rückstand krystallisierte man wiederholt aus Eisessig um, bis er den Schmp. 174—182° zeigte, der bei weiterem Umlösen der Substanz sich wieder dem Schmp. 202° näherte. Das Krystallisat vom Schmp. 174—182° wurde mit dem S. 1213 beschriebenen Vergleichspräparat 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren vom Schmp. 180.5—181° zu gleichen Teilen gemischt und schmolz nun bei 176—181°, lieferte also keine Depression. Eine Mischprobe mit dem Dimethoxy-diphenyl-fluoren dagegen bildete schon um 130° eine klare Schmelze. Die Mengenverhältnisse zwischen den beiden Methoxy-fluoren-Derivaten ließen sich nicht abschätzen.

m-Brom-anisol.

Hydrolyse: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (9.3 g) *m*-Brom-anisol vom Sdp. 210—211° in 60 ccm Äther ließ man eine solche von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther zulaufen; nach wenigen Minuten erwärmte sich die Mischung bis zum Aufsieden des Äthers. Nach 5 Stdn. wurde die dunkelbraune Lösung, die etwas Lithiumbromid abgeschieden hatte, hydrolysiert (37% LiOH zurück). Die Destillation des Ausgeätherten ergab:

2.2 g *m*-Brom-anisol vom Sdp.₁₂ 86—87°.

5.2 g *m*-Methoxy-diphenyl vom Sdp.₂ 134—138° und wenig braunes Harz als Rückstand.

Eine Probe des *m*-Methoxy-diphenyls wurde in der üblichen Weise mit Jodwasserstoff verseift und lieferte *m*-Oxy-diphenyl vom Schmp. 73—74° (Mischprobe).

Benzophenon-Einwirkung: Ein zweiter gleicher Ansatz wurde nach 5-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt. Die lebhafteste Reaktion war nach Zugabe etwa der Hälfte der ber. Menge beendet. Nach der Hydrolyse (36% LiOH zurück) und nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand durch Destillation im Vak. vom *m*-Brom-anisol (1.9 g) und vom *m*-Methoxy-diphenyl (3.3 g) befreit und schließlich in Eisessig aufgenommen²¹⁾. Aus der grünen Lösung krystallisierten 2.8 g

²¹⁾ Bei einem anderen Ansatz wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen und daraus wiederholt umkrystallisiert. Das vorliegende 2-Methoxy-6-phenyl-tritanol ließ sich jedoch nicht rein darstellen. Ein Präparat vom Schmp. 117—124° wurde analysiert:

4.992 mg Sbst.: 15.405 mg CO₂, 2.710 mg H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.2, H 6.1. Gef. C 84.2, H 6.1.

Beim Eintragen des Carbinols in konz. Schwefelsäure beobachtet man eine dunkelbraune Halochromie, die aber sofort wieder verschwindet, da es unter Wasserabspaltung den Ring zum 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren schließt.

reines 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren vom Schmp. 180.5—181° heraus.

5.038 mg Sbst.: 16.495 mg CO₂, 2.570 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O. Ber. C 89.6, H 5.8. Gef. C 89.3, H 5.7.

Dieses Fluorenderivat wandelt sich nach längerem Stehenlassen in eine dimorphe Modifikation vom Schmp. 193—194° um, die nach dem Erstarren der Schmelze wieder bei 180.5—181° schmilzt. Nach einiger Zeit zeigt auch dieses Präparat wieder den höheren Schmelzpunkt mit den gleichen Erscheinungen.

Konz. Schwefelsäure erteilt dem Fluoren, wie zu erwarten, keine Färbung, Beilstein- und Zerewitinow-Probe fallen negativ aus; aber auch die in der üblichen Weise durchgeführte Zeiselsche Methoxylbestimmung verläuft negativ. Zur weiteren Charakterisierung ließ man Phenyl-lithium-Lösung, ferner Chromsäure in Eisessig auf das Fluoren einwirken. Sowohl bei diesen Reaktionen als auch bei der Zinkstaubdestillation gewann man das Ausgangsmaterial zurück.

Mit Brom in siedendem Eisessig dagegen setzte sich die Verbindung um und lieferte das 1-Methoxy-2 (bzw. 4)-brom-9.9-diphenyl-fluoren vom Schmp. 222.5—223°.

5.311 mg Sbst.: 14.190 mg CO₂, 2.180 mg H₂O.

C₂₆H₁₉OBr. Ber. C 73.1, H 4.5. Gef. C 72.9, H 4.6.

m-Chlor-anisol.

Hydrolyse: Eine Lösung von 0.05 Mol (7.2 g) *m*-Chlor-anisol vom Sdp. 191—193° in 60 ccm Äther wurde mit einer solchen von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther vereinigt. Nach wenigen Minuten kam der Äther ins Sieden, und nach 5-stdg. Stehenlassen hatte die dunkelrote Lösung Lithiumchlorid abgeschieden. Man goß das Gemisch in Wasser (36% LiOH zurück) und fraktionierte die ätherische Schicht:

2.3 g *m*-Chlor-anisol vom Sdp.₁₂ 68—71°.

5.1 g *m*-Methoxy-diphenyl vom Sdp.₂ 132—136° und
geringe Mengen Rückstand.

Benzophenon-Einwirkung: Ein gleicher Ansatz lieferte nach der Umsetzung mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther und nach der Hydrolyse (35% LiOH zurück) bei der Vakuumdestillation

2.2 g *m*-Chlor-anisol und

3.4 g *m*-Methoxy-diphenyl.

Aus dem im Destillierkolben verbliebenen Rückstand wurden durch Umkrystallisation in Eisessig 2.9 g 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren vom Schmp. 180.5—181° gewonnen. Die Mischprobe mit dem aus *m*-Brom-anisol dargestellten Fluorenderivat gab keine Depression.

m-Fluor-anisol.

Hydrolyse: 0.05 Mol (6.3 g) *m*-Fluor-anisol²²⁾ in 55 ccm Äther vereinigte man mit 0.05 Mol Phenyl-lithium in 45 ccm Äther. Unter lebhaftem

²²⁾ Dargestellt aus *m*-Anisidin nach G. Schiemann, Ztschr. physik. Chem. (A) 156, 414 [1931].

Aufsieden des Lösungsmittels nahm das Reaktionsgemisch eine tiefdunkelrote Farbe an und schied Lithiumfluorid ab. Nach 5 Stdn. hydrolysierte man (19% LiOH zurück) und befreite die ätherische Schicht durch Filtration von dem gallertartigen Lithiumfluorid. Die Vakuumdestillation bei 13 mm lieferte 0.5 g *m*-Fluor-anisol vom Sdp. 41—45°. Das zurückgebliebene gelbbraune Harz wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei 0.3 g *m*-Methoxydiphenyl übergingen. Dieses lieferte beim Behandeln mit Jodwasserstoff *m*-Oxydiphenyl vom Schmp. 74—75°. Die Hauptmenge (5.0 g) war mit Wasserdampf nicht flüchtig und stellte ein hellgelbes, zähflüssiges Harz dar, das bei 2-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spezif. Gew. 1.7) z. Tl. in Natronlauge löslich wurde.

Benzophenon-Einwirkung: Die Lösungen von 0.04 Mol (5.0 g) *m*-Fluor-anisol in 40 ccm Äther und von 0.04 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther wurden unter gleichzeitiger Kühlung (Eiswasser) vereinigt. Man ließ das Reaktionsgemisch bei 0° 1 Stde. stehen, wobei eine Trübung, aber keine Verfärbung festzustellen war. Hierauf fügte man ebenfalls bei 0° 0.04 Mol (7.3 g) Benzophenon in 25 ccm Äther hinzu und ließ 30 Min. stehen. Nach der Hydrolyse (45% LiOH zurück) destillierte man bei 13 mm und gewann 0.8 g *m*-Fluor-anisol vom Sdp. 41—45° zurück.

Der Rückstand (8.3 g), ein dunkelrotes, zähes Öl, wurde mehrmals mit Petroläther ausgezogen und dann in Eisessig aufgenommen. Aus der tiefvioletten Lösung krystallisierten beim Erkalten 2.4 g 1-Methoxy-9.9-diphenyl-fluoren vom Schmp. 180—181° aus (Mischprobe mit Vergleichspräparat gab keine Depression). Aus der Mutterlauge fielen nach 1-tägigem Stehenlassen 0.6 g einer Substanz vom Schmp. 156—158° aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan scharf bei 156.2—156.8° schmolz und mit Tritanol eine Schmelzpunktsdepression von 25° gab, vermutlich 2-Methoxy-6-fluor-tritanol, das noch Methoxydiphenylfluoren enthielt.

5.279 mg Sbst.: 16.185 mg CO₂, 2.860 mg H₂O.

C₂₀H₁₇O₂F. Ber. C 80.5, H 5.8. Gef. C 83.6, H 6.1.

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutziggelber Farbe, ebenfalls in siedendem Eisessig, der beim Abkühlen hellgelb wird.

Die Mutterlauge der beiden Krystallisate enthält ein undefinierbares, dunkelrotes Harz.

C) Umsetzung der *p*-Halogen-anisole mit Phenyl-lithium.

p-Jod-anisol.

Hydrolyse: Eine Mischung von 0.05 Mol (11.7 g) *p*-Jod-anisol vom Schmp. 51—52° (Heyl & Co.) und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther nahm im Verlauf von 20 Stdn. eine dunkelbraunrote Farbe an und wurde danach in Wasser gegossen (99% LiOH zurück). Die Destillation bei gewöhnlichem Druck lieferte

2.0 g Anisol vom Sdp. 153—157° und

3.4 g Jodbenzol vom Sdp. 185—189°.

Ferner wurden bei der nachfolgenden Vakuumdestillation bei 13 mm

5.9 g *p*-Jod-anisol vom Sdp. 107—108° zurückerhalten.

Benzophenon-Einwirkung: Ein gleicher Ansatz wurde nach 20 Stdn. mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt; die zu beobachtende heftige Reaktion hielt bis zur Zugabe des letzten Tropfens Benzophenon-Lösung an. Nach der Zersetzung mit Wasser und nach dem Verjagen des Äthers wurde der erstarrende Rückstand bei 13 mm von den öligen Bestandteilen befreit, wobei man 3.5 g Jodbenzol vom Sdp. 64—68° gewann. Zur Entfernung des restlichen Öls, das überwiegend aus Benzophenon bestand, vertrieb man den Rückstand noch mit Petroläther. Das 2-Methoxy-5-jod-tritanol wurde vom Tritanol durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig abgetrennt. Ausb. 8.0 g (=38% d. Th.) vom Schmp. 136—137°.

16.585 mg Sbst.: 9.360 mg AgJ.

$C_{20}H_{17}O_2J$. Ber. J 30.5. Gef. J 30.5.

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Aus der Mutterlauge konnten nach dem Ausfällen mit Wasser und nach dem Umkrystallisieren aus Methanol 2.5 g Tritanol vom Schmp. 157—158° gewonnen werden. Die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat ergab keine Depression. Aus der alkoholischen Lösung erhielt man nach Zugabe von Wasser einen öligen Rückstand, aus dem sich das zu erwartende *p*-Methoxy-tritanol nicht herausarbeiten ließ.

p-Brom-anisol.

Hydrolyse: Eine Mischung von 0.05 Mol (9.3 g) *p*-Brom-anisol vom Sdp. 213—215° (Heyl & Co.) und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther wurde 20 Stdn. sich selbst überlassen und dann in Wasser gegossen (97% LiOH zurück). Die Fraktionierung der ätherischen Schicht ergab:

1.7 g Anisol + Brombenzol vom Sdp.₁₂ 43—45° und

7.3 g *p*-Brom-anisol vom Sdp.₁₂ 89—90°.

Der Anteil des Brombenzols, das durch die Phenyl-lithium-Lösung eingeschleppt war, wurde hier nicht bestimmt, er läßt sich durch Vergleiche mit den übrigen Ansätzen auf 1.0 g und damit der Anteil des Anisols auf etwa 0.5 g schätzen.

Benzophenon-Einwirkung: Ein weiterer gleicher Ansatz wurde nach 20-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt, wobei eine lebhafte Reaktion festzustellen war. Nach der Hydrolyse verjagte man den Äther und destillierte im Vak. bei 14 mm 1.4 g *p*-Brom-anisol vom Sdp.₁₄ 90—93° ab.

Der Rückstand (15.8 g) lieferte bei der fraktionierten Krystallisation aus Methanol 10.5 g reines 2-Methoxy-5-brom-tritanol vom Schmp. 127—128°¹⁰). Da im Rest auf Grund der Brombestimmung noch 1.1 g 2-Methoxy-5-brom-tritanol enthalten waren, so belief sich die Gesamtausbeute auf 11.6 g (=60% d. Th.). Ob die noch verbliebenen 4.2 g des Rückstandes, aus dem sich Tritanol isolieren ließ, daneben das zu erwartende 4-Methoxy-tritanol enthielten, konnte nicht festgestellt werden.

p-Chlor-anisol.

Hydrolyse: Eine Mischung von 0.05 Mol (7.2 g) *p*-Chlor-anisol vom Sdp. 199—202° (Heyl & Co.) und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt

100 ccm Äther wurde nach 50 (!) Stdn. in Wasser gegossen (96% LiOH zurück). Die Destillation bei 12 mm führte zu

5.4 g *p*-Chlor-anisol vom Sdp.₁₂ 73—74°.

Im Kolben verblieben 0.6 g eines undefinierbaren braunen Harzes.

Benzophenon-Einwirkung: Ein gleicher Ansatz wurde nach 20-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther umgesetzt, wobei eine lebhaftere Reaktion festzustellen war. Nach 15 Min. hydrolysierte man (97% LiOH zurück) und verjagte den Äther. Aus dem Rückstand ließen sich durch Destillation bei 13 mm 0.6 g *p*-Chlor-anisol abtreiben.

Der Kolbeninhalt wurde aus Eisessig umkrystallisiert und lieferte 10.2 g reines 2-Methoxy-5-chlor-tritanol vom Schmp. 118—119° (nach Lit.²³) 124°).

16.610 mg Sbst.: 7.110 mg AgCl.

C₂₀H₁₇O₂Cl. Ber. Cl 10.9. Gef. Cl 10.6.

Die aus den Mutterlaugen ausgefällte Substanz (2.7 g) enthielt neben Tritanol noch 2.1 g 2-Methoxy-5-chlor-tritanol, was einer Gesamtausbeute von 12.3 g (=75% d. Th.) entsprach.

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

p-Fluor-anisol.

Hydrolyse: Bei der Zugabe von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 40 ccm Äther zu 0.05 Mol (6.3 g) *p*-Fluor-anisol vom Sdp. 157° (Heyl & Co.) in 60 ccm Äther war zunächst keine Reaktion zu beobachten. Im Verlaufe 1 Stde. erwärmte sich das Gemisch, nahm eine dunkelrote Farbe an und schied Lithiumfluorid ab. Nach insgesamt 20 Stdn. wurde es in Wasser gegossen (47% LiOH zurück). Bei der nachfolgenden Destillation bei 12 mm gewann man 2.5 g *p*-Fluor-anisol vom Sdp. 46—47° zurück. Im Kolben verblieben 5.0 g Rückstand, der krystallin erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 88—88.5° lieferte. Der Mischschmelzpunkt mit dem vergleichsweise durch Methylieren von *p*-Oxydiphenyl dargestellten *p*-Methoxy-diphenyl vom Schmp. 88—89° gab keine Depression. Harzige Anteile wurden bei diesem Ansatz nicht festgestellt.

Benzophenon-Einwirkung: Ein gleicher Ansatz wurde nach 20-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt. Die ursprünglich lebhaftere Reaktion war nach Zugabe der Hälfte der angegebenen Menge bereits abgeklungen. Nach 15 Min. goß man die Mischung in Wasser (47% LiOH zurück).

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der mit öligen Beimengungen durchsetzte Rückstand wiederholt mit einem Äther-Petroläther-Gemisch (1:1) ausgezogen. Es verblieben 5.2 g rohes 2-Methoxy-5-fluor-tritanol, das zunächst zur Abtrennung geringer Mengen Lithiumfluorid in heißem Cyclohexan gelöst, filtriert und dann aus Methanol umkrystallisiert wurde. Das reine Carbinol schmilzt bei 129.5—131°.

5.094 mg Sbst.: 14.495 mg CO₂, 2.620 mg H₂O.

C₂₀H₁₇O₂F. Ber. C 77.9, H 5.6. Gef. C 77.6, H 5.8.

Auch dieses Halogen-methoxy-tritanol löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

²³) K. Brand u. H. Pabst, Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 209 [1928].

Anhang: Umsetzung einiger nichthalogener Anisol-Derivate mit Phenyl-lithium.

m-Methoxy-diphenyl.

Benzophenon-Einwirkung: 0.02 Mol (3.7 g) *m*-Methoxy-diphenyl (bereitet aus *m*-Oxy-diphenyl mit Dimethylsulfat und Natronlauge) vom Sdp.₂ 136—138° wurden in 30 ccm Äther gelöst und mit 0.02 Mol Phenyl-lithium in 10 ccm Äther versetzt. Nach 20-stdg. Stehenlassen fügte man 0.02 Mol Benzophenon in 10 ccm Äther hinzu, wobei unter lebhafter Reaktion ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach der Hydrolyse und dem Verjagen des Äthers wurde das noch vorhandene *m*-Methoxy-diphenyl und Benzophenon mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Petroläther ausgekocht und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Das 2-Methoxy-4-phenyl-tritanol schmilzt bei 138.5—139.5°. Ausb. 0.9 g (=13% d. Th.).

4.567 mg Sbst.: 14.230 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.2, H 6.1. Gef. C 85.0, H 6.1.

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die nicht verschwindet.

Veratrol.

Benzophenon-Einwirkung: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (6.9 g) Veratrol vom Sdp. 205—206° (Heyl & Co.) in 55 ccm Äther fügte man eine solche von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 45 ccm Äther. Es fiel sofort ein dicker farbloser Niederschlag aus, der sich zu Boden setzte; eine Erwärmung wurde nicht festgestellt. Nach 60-stdg. Stehenlassen wurde das Gemisch mit 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm Äther versetzt; die nur milde verlaufende Reaktion führte man durch Erwärmen zu Ende. Nach dem Eingießen in Wasser und nach dem Verjagen des Äthers verrieb man den Rückstand mit Petroläther und krystallisierte ihn aus Methanol um. Das 2.3-Dimethoxy-tritanol schmilzt bei 110—111.5°. Ausb. 10.6 g (=67% d. Th.).

4.900 mg Sbst.: 14.110 mg CO₂, 2.770 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₃. Ber. C 78.7, H 6.3. Gef. C 78.5, H 6.3.

Das Carbinol erteilt konz. Schwefelsäure eine braunrote Halochromie.

Das isomere 3.4-Dimethoxy-tritanol ist bekannt²⁴⁾. Es schmilzt bei 151.5° und gibt mit Schwefelsäure eine karmoisinrote Halochromie.

Ein zweiter gleicher Ansatz wurde bereits nach 5-stdg. Stehenlassen mit 0.05 Mol Benzophenon versetzt und in der gleichen Weise aufgearbeitet. Aus dem Petrolätherauszug ließen sich 3.1 g Veratrol vom Sdp.₁₂ 93—94° herausdestillieren. Der Rückstand wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol in 3.0 g Tritanol und 7.8 g 2.3-Dimethoxy-tritanol (=49% d. Th.) zerlegt.

Pyrogallol-trimethyläther.

Benzophenon-Einwirkung: Eine Lösung von 0.02 Mol (3.3 g) Pyrogallol-trimethyläther vom Schmp. 45° in 20 ccm Äther ließ man in Mischung mit 0.02 Mol Phenyl-lithium in 20 ccm Äther 16 Std. stehen.

²⁴⁾ Sachs u. Thonet, B. **37**, 3333 [1904].

Beim Zusammengeben der beiden Lösungen bildete sich sofort etwas farblos, flockiger Niederschlag. Bei der nachfolgenden Zugabe von 0.02 Mol Benzophenon in 20 ccm Äther konnte nur eine schwache Erwärmung beobachtet werden. Nach 2-stdg. Stehenlassen goß man das Gemisch in 2-n. Natronlauge, wobei sich das Phenolat des Pyrogallol-dimethyläthers-(1.3) als farbloser Niederschlag abschied.

Nach dem Abheben der ätherischen Schicht wurde die wäßrige Suspension mit überschüssigem Benzoylchlorid etwa 30 Min. geschüttelt und das entstandene Benzoat des Pyrogallol-dimethyläthers-(1.3) aus Methanol umkrystallisiert. Ausb. 1.5 g vom Schmp. 114—116° (nach Lit.²⁵) 118°).

5.046 mg Subst.: 12.920 mg CO₂, 2.540 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 69.8, H 5.6. Gef. C 69.7, H 5.5.

Die ätherische Schicht wurde vom Lösungsmittel befreit, die nachfolgende Destillation bei 14 mm lieferte 1.4 g Pyrogallol-trimethyläther vom Sdp.₁₄ 120—124° (und vom Schmp. 44—45°) zurück. Der Rückstand wurde aus Cyclohexan umkrystallisiert, wobei man 1.5 g Tritanol vom Schmp. 159—160° gewann (Mischprobe). Aus der Mutterlauge erhielt man nach dem Verjagen des Lösungsmittels und nach dem Umlösen aus Alkohol 0.5 g 2.3.4-Trimethoxy-tritanol vom Schmp. 140—140.8° (nach Lit.²⁶) 139°, während das isomere 3.4.5-Trimethoxy-tritanol bei 189° schmilzt²⁷).

5.492 mg Subst.: 15.110 mg CO₂, 3.150 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.4, H 6.3. Gef. C 75.0, H 6.4.

Ein gleicher Ansatz lieferte nach der Hydrolyse neben Pyrogallol-trimethyläther und Pyrogallol-dimethyläther-(1.3) Toluol, das durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung zu Benzoesäure vom Schmp. 120—121° (Mischprobe) charakterisiert wurde.

Phloroglucin-trimethyläther.

Benzophenon-Einwirkung: Zu 0.02 Mol (3.3 g) Phloroglucin-trimethyläther vom Schmp. 52—52.5° in 25 ccm Äther fügte man 0.02 Mol Phenyl-lithium in 15 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch, das sich stark trübte, versetzte man nach 60 Stdn. mit 0.02 Mol Benzophenon in 15 ccm Äther, wobei eine heftige Reaktion zu beobachten war. Nach der Hydrolyse und dem Verjagen des Äthers wurde das entstandene 2.4.6-Trimethoxy-tritanol aus Methanol umkrystallisiert; es schmolz bei 114—115° (Schmp. nach Lit.²⁶) 110—111°. Ausb. 6.0 g (=85% d. Th.).

4.912 mg Subst.: 13.560 mg CO₂, 2.830 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.4, H 6.3. Gef. C 75.3, H 6.45.

Ein gleicher Ansatz lieferte nach 5-stdg. Stehenlassen mit Benzophenon 4.7 g 2.4.6-Trimethoxy-tritanol (=67% d. Th.).

²⁵) A. W. Hofmann, B. **12**, 1373 [1879].

²⁶) Kaufmann u. Kieser, B. **46**, 3800 [1913].

²⁷) Ogert u. Isham, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 520 [1914].