

positiv. Die freie krystallisierte Glucuronsäure haben wir noch nicht dargestellt. Der Versuch zeigt aber, daß man auf einfachem Wege in guter Ausbeute Glucuronsäure gewinnen kann.

Am  $\alpha$ -Methyl-galaktosid haben wir bisher folgende Erfahrungen gemacht: Wir verwendeten ein Präparat mit einem Mol. Krystallwasser und konnten an dieser Substanz die Beständigkeit der glykosidischen Bindung besonders leicht kontrollieren. Wir erhielten nach dem Aufnehmen des oxydierten Sirups in Wasser 2% des eingesetzten Glykosids als reine Schleimsäure, die wir direkt abfiltrieren konnten. Die Hauptmenge des Glykosids war in einen sauren Sirup übergegangen, der nach sorgfältiger Entfernung der Stickoxyde nicht reduzierte.

Bei längerem Stehenlassen der entgasten Chloroformisuspension beobachteten wir die Bildung dicker Krystalldrusen, etwa 25% des Ausgangsmaterials. Umkristallisation gelang bisher nicht, so daß bisher auf eine Analyse verzichtet wurde. Wir verglichen die Konstanten der nicht reduzierenden Substanz mit denen der  $\alpha$ -Methyl-galakturonsäure von F. Ehrlich und R. Guttmann<sup>9</sup>).

Ehrlichs Präparat: Schmp. 109—113°,  $[\alpha]_D$ : + 125.4°.

Unser Präparat: Schmp. 142°,  $[\alpha]_D$ : + 149°.

$\alpha$ -Methyl-galaktosid: Schmp. 111°,  $[\alpha]_D$ : + 178.8°.

Daß  $\alpha$ -Methyl-galakturonsäure vorliegt, machen folgende Versuche wahrscheinlich: Die Substanz reduziert erst nach der Hydrolyse, läßt sich als einbasische Säure titrieren, wobei die Werte etwas schwanken, und geht mit Salpetersäure in Schleimsäure über. Die Reaktion mit bas. Bleiacetat nach Ehrlich<sup>10</sup>) — ziegelroter Niederschlag — ist sehr intensiv. Da unsere Konstanten höher liegen, ist es möglich, daß das Ehrlichsche Präparat etwas  $\beta$ -Methyl-galakturonsäure enthält.

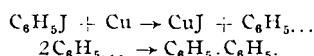
Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Wir bitten, uns dieses Gebiet vorerst zu überlassen.

### 203. Georg Wittig und Wilhelm Merkle: Über die Bildung von Diphenyl aus Halogenbenzolen und Phenyl-lithium; gleichzeitig ein Beitrag zur Klärung der wechselnden Haftfestigkeit von Liganden.

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

(Eingegangen am 26. Oktober 1942.)

Bei der Diphenylbildung nach der Methode von Ullmann, der bekanntlich Jodbenzol mit Kupferpulver kondensiert, treten freie Phenyl-Radikale auf; denn es gelang Rapson und Shuttleworth<sup>1</sup>), bei gleichzeitigem Zusatz von Benzoesäureester die für die Reaktionsfähigkeit der Radikale charakteristischen *o*- und *p*-Substitutionsprodukte der Benzoesäure zu fassen<sup>2</sup>). Es ist also anzunehmen, daß die Ullmannsche Synthese — mindestens teilweise — über die folgenden Stufen verläuft:



<sup>1</sup>) Nature [London] 147, 675 [1941] (C. 1942 II, 266).

<sup>2</sup>) Vergl. Wittig, Angew. Chem. 52, 94 [1939].

Ganz anders hingegen ist der Reaktionsgang bei der Diphenylsynthese nach Wurtz-Fittig zu formulieren. Die Enthalogenierung z. B. von Chlorbenzol mit Natrium führt nachweislich zunächst zum Phenyl-natrium, das möglicherweise aus dem an der Metalloberfläche kurzlebig auftretenden Phenylradikal entstanden ist<sup>3)</sup>. Die nachfolgende Kondensation der metallorganischen Verbindung mit noch vorhandenem Chlorbenzol zum Diphenyl:

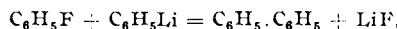


ist aber nur einer von den tatsächlich erfolgenden Prozessen; darauf weisen die zahlreichen Nebenprodukte hin, die Bachmann und Clarke<sup>4)</sup> in einer sorgfältigen Untersuchung über die Kondensation von Chlorbenzol mit Natrium isolieren konnten. Daß das Auftreten von Nebenprodukten bei der Wurtz-Fittigschen Synthese nicht intermediär sich bildenden freien Radikalen, sondern der komplexen Reaktionsweise der metallorganischen Zwischenprodukte mit den halogenierten Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben ist, wurde von dem einen von uns speziell bei der Reaktionsweise lithiorganischer Verbindungen<sup>5)</sup> nachgewiesen. Diese Untersuchungen wurden nun auf die halogenierten Benzole ausgedehnt, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet sei.

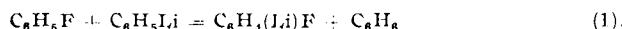
Die bereits früher von uns gemachte Feststellung<sup>6)</sup>, daß von den Mono-halogenbenzolen das Fluorbenzol mit Phenyl-lithium ungleich rascher als die drei anderen Derivate mit Phenyl-lithium Diphenyl bildet, konnte bestätigt und verallgemeinert werden. Man ließ die äther. Lösungen von Jod-, Brom-, Chlor- und Fluor-benzol mit der äquimolekularen Menge Phenyl-lithium 7 Tage bei 0° stehen und zersetzte dann die Reaktionsmischungen mit Wasser. Die Titration des entstehenden Lithiumhydroxyds und die Reingewinnung des Diphenyls führte zu folgendem Ergebnis:

Phenyl-lithium mit	Jodbenzol	Brombenzol	Chlorbenzol	Fluorbenzol
% LiOH zurück ...	92	86	88	17
% Umsatz .....	8	14	12	83
% Diphenyl .....	9	18	15	72

Der Grund für das überraschende Verhalten des als besonders reaktionsträge bekannten Fluorbenzols wurde bereits früher von dem einen von uns mitgeteilt<sup>6)</sup>. Die Diphenylkondensation erfolgt nicht nach dem Schema:



sondern zunächst wird der zum Halogen orthoständige Wasserstoff, der unter dem polarisierenden Einfluß des elektronegativen Fluors besonders „beweglich“ geworden ist, durch Lithium ersetzt:



Mit dem Eintritt des Lithiums in den Benzolkern wird rückwirkend die C—F-Bindung weitergehend polarisiert, da das Lithium stärker elektropositiv als der Wasserstoff ist, und damit die Reaktionsfähigkeit des Fluors

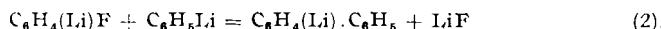
<sup>3)</sup> Im Gasraum ist das aus Brombenzol und Natriumdampf entstehende freie Phenyl nachzuweisen (Horn u. Polanyi, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 151 [1934]).

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2089 [1927].

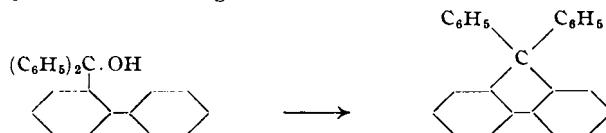
<sup>5)</sup> Wittig u. Witt, B. **74**, 1474 [1941].

<sup>6)</sup> Wittig, Pieper u. Fuhrmann, B. **73**, 1193 [1940].

gesteigert. Nun erst erfolgt die Kondensation, und zwar zum *o*-Lithium-diphenyl:

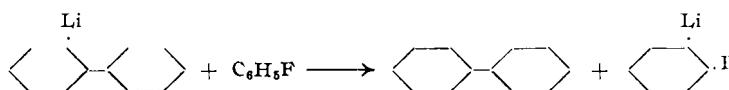


Diese Verbindung ließ sich nachweisen; denn bei Zugabe von Benzophenon zu dem Reaktionsgemisch von Fluorbenzol und Phenyl-lithium gewann man *o*-Phenyl-tritanol, das in siedendem Eisessig in das bekannte 9,9-Diphenyl-fluoren übergeht:

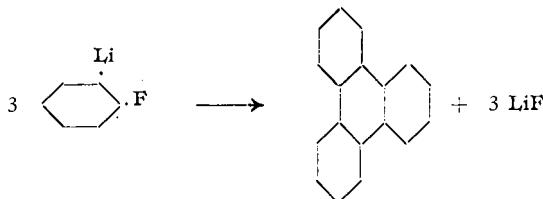


Die weiteren Untersuchungen ergaben nun, daß auch Jod-, Brom- und Chlorbenzol bei der Einwirkung von Phenyl-lithium *o*-Phenyl-tritanol bzw. Diphenyl-fluoren liefern, daß also auch hier der zum Halogen orthoständige Wasserstoff metalliert wird, bevor die Diphenylkondensation einsetzt. Damit ist das gegenüber Phenyl-lithium abgestufte Verhalten der Halogenbenzole, das allen bisherigen Erfahrungen widersprach, klar gestellt. Das Fluor als das elektronegativste Element unter den Halogenen begünstigt am stärksten die Metallierung orthoständigen Wasserstoffs, die Voraussetzung für die nachfolgende Diphenylbildung ist. Hierbei werden sterische Momente mitsprechen, die sich in gleicher Richtung auswirken, da das Fluor unter den Halogenen das kleinste Atomvolumen besitzt.

Wenn die Diphenylkondensation ausschließlich über die Stufen (1) und (2) vor sich geht, dann müßte bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen an Fluorbenzol und Phenyl-lithium 50% *o*-Lithium-diphenyl (bezogen auf das angewandte Fluorbenzol) entstehen, das bei der Hydrolyse die gleiche Ausbeute an Diphenyl liefert. Tatsächlich jedoch konnte man bis zu 75% Diphenyl und bei der Umsetzung mit Benzophenon nur bis zu 15% *o*-Lithium-diphenyl isolieren. Diese Feststellung ist so zu deuten, daß das im Zuge der Umsetzung entstehende *o*-Lithium-diphenyl, das sich in der Lösung durch seine blutrote Farbe zu erkennen gibt, konkurrierend mit dem Phenyl-lithium ebenfalls *o*-Lithium-fluor-benzol liefert und dabei in Diphenyl übergeht:

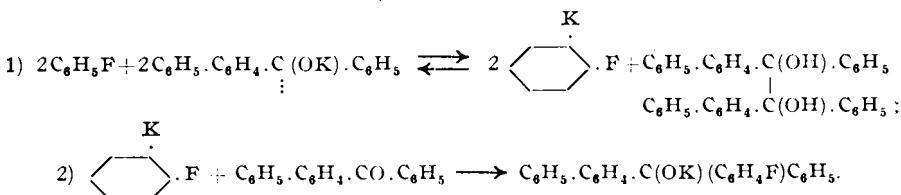


Versuche, auch das *o*-Lithium-fluorbenzol mittels Benzophenons in Form des *o*-Fluor-tritanols abzufangen, scheiterten. Das Halogen ist in jener Verbindung so beweglich, daß es mit dem vorhandenen Phenyl-lithium sofort unter Bildung von *o*-Lithium-diphenyl weiterreagiert. Anzeichen dafür, daß sich das *o*-Lithium-fluor-benzol mit sich selbst unter Bildung von *o*-Lithium-*o*'-fluor-diphenyl kondensiert, konnten trotz sorgfältiger Prüfung nicht gefunden werden. Bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Phenyl-lithium bei 100° ließ sich jedoch Triphenylen in einer Ausbeute von 13% isolieren, das sich offenbar aus drei Molekülen *o*-Lithium-chlorbenzol gebildet hat:



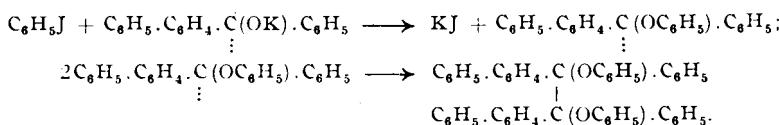
Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits von Bachmann und Clarke<sup>4)</sup> bei der Wurtz-Fittigschen Synthese des Diphenyls aus Chlorbenzol und Natrium unter anderen Produkten isoliert.

Man versuchte nun, ein Metallierungsprodukt des Fluorbenzols auf folgendem Wege nachzuweisen. Man ließ das in Äther lösliche Metallketyl Phenyl-biphenyl-keton-kalium in Gegenwart von Phenyl-biphenyl-keton auf Fluorbenzol einwirken; in der Erwartung, daß das o-Kalium-fluorbenzol im Augenblick seines Entstehens von dem Keton abgefangen wird:



Aber auch nach 10-tägigem Stehenlassen der tiefblaugrünen Lösung des Metallketjyls war keine Reaktion erfolgt.

Die Farbe verschwand dagegen im Laufe 1 Stde. bei Zugabe von Jodbenzol. Die Aufarbeitung führte zum 1.2-Diphenyl-1.2-dibiphenylyl-1.2-diphenoxo-äthan, das nach folgendem Schema entstanden sein muß<sup>7)</sup>:



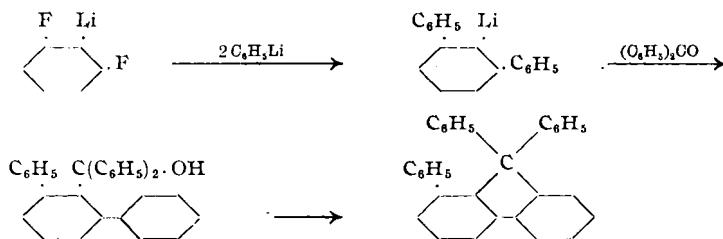
Hier kommt also die bekannte, gegenüber Fluorverbindungen größere Reaktionsfähigkeit des Jod-Derivats zur Geltung, vermöge derer das Halogen (unter Umgehung der Metallierung orthoständigen Wasserstoffs) unmittelbar vom Kohlenstoff abgetrennt wird. Das intermediär sich bildende Phenyl-biphenyl-phenoxyl-methyl ist als Radikal unbeständig und dimerisiert sich zum zugehörigen Glykoläther<sup>8).</sup>

Es wurde weiterhin das Verhalten des *m*-Difluor-benzols gegen Phenyllithium geprüft, da hier die Aussichten günstiger lagen, ein Lithium-halogenbenzol zu fassen. Denn es war hier zu erwarten, daß jene Verbindung leichter als Fluorbenzol zu metallieren ist, da die Acidifizierung des zwischen den Halogenatomen liegenden Wasserstoffs durch zwei Substituenten verstärkt wird, wie das entsprechend bei der vergleichenden Untersuchung am Anisol

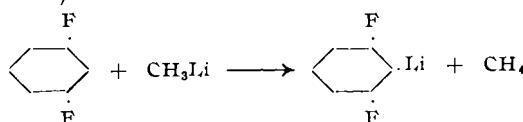
<sup>7)</sup> Aus Methyljodid und Dibiphenyl-keton-natrium bildet sich nach Schlenk und Weickel (B. **44**, 1187 [1911]) neben Dibiphenyl-keton das Dibiphenyl-methyl-carbinol.

<sup>8)</sup> Vergl. Wieland, B. 44, 2551 [1911].

und Resorcin-dimethyläther nachgewiesen wurde<sup>9)</sup>. Zudem war damit zu rechnen, daß die Fluoratome im Lithium-difluor-benzol fester am Benzolkern haften als das Halogen im Lithium-fluor-benzol, da sich die bei dieser Verbindung nachgewiesene rückwirkende Polarisation des Metalls, die die Auflockerung des Fluors bedingt, im Lithium-difluor-benzol nach zwei Seiten hin verteilt. Tatsächlich reagiert das *m*-Difluor-benzol mit Phenyl-lithium viel lebhafter als das Fluorbenzol. Doch ließ sich nach Zugabe von Benzophenon das gewünschte Addukt des 2-Lithium-1,3-difluor-benzols nicht nachweisen. Statt dessen erhielt man das 1,9,9-Triphenyl-fluoren, das auf folgendem Wege entstanden ist:



Die Acidifizierung des Wasserstoffs durch die flankierenden Halogenatome gibt sich besonders eindrucksvoll im Verhalten des *m*-Difluor-benzols gegenüber Methyl-lithium zu erkennen. Bereits bei  $-20^{\circ}$  beobachtet man eine lebhafte Methanentwicklung, die auf die folgende Umsetzung zurückzuführen ist<sup>10)</sup>:



Doch gelang es auch hier nicht, bei Zugabe von Benzophenon das gesuchte Metallierungsprodukt abzufangen. Statt dessen erhielt man *m*-Xylol, das als 2,4,6-Trinitro-*m*-xylol charakterisiert wurde. Das primär entstehende Lithium-difluor-benzol ist also so reaktionsfähig, daß es mit dem Methyl-lithium Lithium-*m*-xylol liefert, das sein Metall unter Austausch mit Wasserstoff an das noch vorhandene Difluorbenzol weitergibt.

Auch *m*-Dichlor-benzol reagiert mit Phenyl-lithium lebhaft, wenn auch nicht so heftig wie das Difluorbenzol. Nach der Zersetzung der äther. Lösung mit Wasser gewann man aus dem anfallenden Gemisch *m*-Terphenyl in einer Ausb. von 17%.

Es gelang in keinem Falle, auch nicht bei den früher untersuchten halogenierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen und fettaromatischen Reihe<sup>9) 5)</sup>, Metall-halogen-Derivate zu fassen. Metallierte Äther hingegen sind sowohl in der aromatischen als auch aliphatischen Chemie<sup>11)</sup> bekannt.

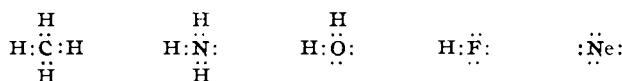
<sup>9)</sup> Vergl. Wittig u. Fuhrmann, B. **73**, 1197 [1940].

<sup>10)</sup> Methylmagnesiumjodid als Zerewitinoff-Reagens bleibt ohne Einwirkung auf Difluorbenzol.

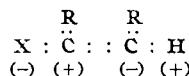
<sup>11)</sup> Der Fluorenyl-methyläther liefert mit Phenyl-lithium ein Metallierungsprodukt, das sich erst unter energischen Bedingungen verändert (Wittig u. Mangels, noch unveröffentlicht); vergl. auch Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 190 [1928]; Ziegler u. Thielmann, B. **56**, 1740 [1923].

Die hier herauszuhebende unterschiedliche Haftfestigkeit von Halogen und Methoxyl in den metallsubstituierten Derivaten ist auf die mehr oder weniger starke Polarisation der Bindung des Schlüsselatoms am Kohlenstoff zurückzuführen. Da dieser Zusammenhang zwischen Haftfestigkeit und Polarisation von grundsätzlicher Bedeutung auch für die Beurteilung der „Valenzbeanspruchung“ von Liganden ist, so sei auf diese Beziehung im folgenden eingegangen<sup>12)</sup>.

Die Wasserstoffverbindungen in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems:

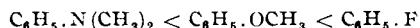


zeigen eine von links nach rechts zunehmende Tendenz, Protonen abzuspalten. Diese zunehmende Acidifizierung oder Protonbeweglichkeit tritt auch dann in die Erscheinung, wenn der Wasserstoff vom Schlüsselatom durch ein oder mehrere konjugierte C=C-Bindungen (aromatices System) vom Schlüsselatom getrennt ist<sup>13)</sup>. Sie ist auf die sich verstärkende Polarisation der C—H-Bindungen durch die induzierenden Liganden X entsprechend dem Schema:



zurückzuführen.

Es ist daher zu erwarten, daß die Austauschgeschwindigkeit des Wasserstoffs gegen Lithium in der folgenden Aciditätsreihe zunimmt:



Daß das der Fall ist, folgt aus der entsprechend zunehmenden Metallierbarkeit der drei Verbindungen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen. Während Fluorberizol bereits bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden metalliert wird, bleiben Anisol und Dimethylanilin unter diesen Bedingungen unverändert. Erst bei 100° wird auch bei diesen der orthoständige Wasserstoff gegen Lithium ausgetauscht; nach 3-stdg. Erhitzen liefert Anisol zu 70% o-Lithium-anisol, das mittels Benzophenons als o-Methoxy-tritanol zu fassen ist<sup>14)</sup>, und Dimethylanilin bildet zu 8% o-Lithium-dimethylanilin, das analog über das Benzophenonaddukt nachgewiesen wurde.

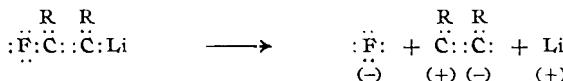
Die Metallierung dieser Verbindungen, deren Geschwindigkeit also einen Ausdruck für die durch Polarisation erzwungene Protonbeweglichkeit darstellt, beeinflußt nun rückwirkend die Haftfestigkeit der induzierenden Liganden. So wie die Haftfestigkeit des Wasserstoffs am Kohlenstoff (Protonbeweglichkeit) von dem Ausmaß der Polarisation der C—H-Bindung durch die induzierenden elektronegativen Schlüsselatome (N, O, F) abhängig ist, beeinflußt rückwirkend der elektropositive Ligand (H, Li) die Haftfestigkeit dieser Schlüsselatome durch Polarisation ihrer Bindung am Kohlen-

<sup>12)</sup> Über eine eingehende Darlegung der theoretischen Zusammenhänge s. Wittig, Naturwiss. **30**, 696 [1942].

<sup>13)</sup> Wittig, B. **69**, 471 [1936].

<sup>14)</sup> Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1903 [1938].

stoff. Bei Verdrängung des Protons durch das elektropositivere Lithium-Ion wird daher die Beweglichkeit der Liganden  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OCH}_3$  und  $\text{F}$  zunehmen, ihre Haftfestigkeit am Kohlenstoff entsprechend abnehmen. Das Fluor als das elektronegativste aller Elemente wird nach dem Polarisationschema:



am leichtesten vom Kohlenstoff abgetrennt. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Haftfestigkeit und Polarisierung des Bindungszustandes — unabhängig davon, ob die in Wechselwirkung stehenden Liganden unmittelbar miteinander verknüpft oder durch Kohlenstoffdoppelbindungen voneinander getrennt sind. Die treibenden Kräfte liegen in dem Bestreben der Schlüsselatome verankert, nach dem Neon hin zunehmend ihre Oktettschalen von bindenden Liganden zu befreien (Ausbildung „einsamer Oktette“). Ob die zwischen Fluor und Metall wirkende Polarisierung bis zum Zerfall der organischen Verbindung in freie Ionen vorgetrieben wird, bleibt dabei noch unentschieden<sup>15)</sup>.

#### Beschreibung der Versuche.

##### A) Umsetzung der Monohalogenbenzole mit Phenyl-lithium. Fluorbenzol.

**Hydrolyse:** Eine Lösung von 0.1 Mol (9.6 g) Fluorbenzol vereinigte man bei 0° mit einer Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther und ließ das Gemisch 7 Tage bei 0° stehen. Nach kurzer Zeit trübt es sich unter Abscheidung von Lithiumfluorid und nimmt allmählich eine dunkelrote Farbe an. Anschließend goß man es in Wasser und hob die äther. Schicht ab. Die wässr. Lösung enthielt nach der Titration mit 0.1-n. HCl 17% Lithiumhydroxyd. Die äther. Lösung lieferte 11 g rohes Diphenyl (Ausb. 72%, bezogen auf das angewandte Fluorbenzol), das nach dem Umlösen aus Methanol bei 68—69° schmolz (Mischprobe).

Eine Probe wurde analysiert, um festzustellen, ob sie *o*-Fluor-diphenyl enthält.

5.443 mg Sbst.: 18.640 mg  $\text{CO}_2$ , 3.190 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ . Ber. C 93.5, H 6.5. Gef. C 93.4, H 6.6.

#### Chlorbenzol.

**Hydrolyse:** Zu einer Lösung von 0.1 Mol (11.2 g) Chlorbenzol fügte man 0.1 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther. Nach 7-tägigem Stehenlassen bei 0°, wobei eine rote Farbe auftrat, goß man den Ansatz in Wasser (88% Lithiumhydroxyd zurück) und erhielt bei der Aufarbeitung der äther. Lösung 4.2 g Chlorbenzol vom Sdp.<sub>100</sub> 69—71° und 2.3 g Diphenyl als Rückstand (Ausb. 15%).

**Benzophenon-Umsetzung:** Ein gleicher Ansatz wurde nach 7-tägigem Stehenlassen bei 0° mit einer Lösung von 0.1 Mol Benzophenon in 50 ccm absol. Äther versetzt, wobei die rote Farbe der Lösung unter lebhafter Reaktion verschwand. Nach 15 Min. hydrolysierte man ihn (88% Lithium-

<sup>15)</sup> Die Ausdeutung der reaktionskinetischen Messungen wird in anderem Zusammenhang veröffentlicht.

hydroxyd zurück), destillierte das Chlorbenzol ab und verrieb den Rückstand mit Petroläther, wobei Benzophenon und Diphenyl in Lösung gingen. Der unlösliche Anteil wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und lieferte 7.5 g Tritanol vom Schmp. 158—160° (Mischprobe). Die Mutterlaugen wurden vom Cyclohexan befreit und aus Eisessig + Dioxan umkristallisiert. Hierbei erhielt man 0.8 g 9.9-Diphenyl-fluoren vom Schmp. 222—224° (Mischprobe mit Vergleichspräparat); Ausb. 2.5%.

Ein dritter Ansatz von 0.05 Mol Chlorbenzol mit 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther wurde im verschlossenen Rohr 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die Lösung wurde dunkelrot, und auf dem Boden des Rohres hatten sich Krystalle von Lithium-äthylat abgesetzt, das durch Zersetzung des Äthers durch die metallorganische Verbindung entstanden war. Nach dem Öffnen des Rohres bei —20° (Gasdruck vom nebenher gebildeten Äthylen herrührend) und nach der Hydrolyse (36% Lithiumhydroxyd zurück) gewann man 2.6 g Diphenyl vom Sdp.<sub>12</sub> 118—123° und vom Schmp. 68—69° (Ausb. 34%), ferner 0.5 g einer harzigen Masse vom Sdp.<sub>0,3</sub> 155—180°, die von farblosen Krystallen durchsetzt war. Nach dem Verreiben mit Petroläther und dem Umkristallisieren aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle erhielt man weiße Nadelchen vom Schmp. 197—198°.

5.120 mg Sbst.: 17.700 mg CO<sub>2</sub>, 2.460 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.7, H 5.3. Gef. C 94.3, H 5.4.

Der vorliegende Kohlenwasserstoff gab mit Triphenylen (reinst, Schuchardt) keine Schmelzpunktserniedrigung.

### Brombenzol.

Hydrolyse: Eine Mischung von 0.1 Mol (15.7 g) Brombenzol und 0.1 Mol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther ließ man 7 Tage bei 0° stehen. Nach der Hydrolyse (86% Lithiumhydroxyd zurück) gewann man 11.5 g Brombenzol vom Sdp.<sub>12</sub> 43—44° und 2.8 g Diphenyl (Rohausb. 18%).

Benzophenon-Umsetzung: Ein gleicher Ansatz wurde nach 7-tägigen Stehenlassen bei 0° mit 0.1 Mol Benzophenon in 50 ccm absol. Äther umgesetzt. Die Aufarbeitung, die der des Benzophenon-Ansatzes S. 1497 entsprach, lieferte 9.6 g Tritanol und 0.5 g 9.9-Diphenyl-fluoren vom Schmp. 223—224°.

### Jodbenzol.

Hydrolyse: Eine Mischung von 0.1 Mol (20.4 g) Jodbenzol und 0.1 g Phenyl-lithium in 100 ccm Äther ließ man 7 Tage bei 0° stehen. Nach dem Eingießen des Reaktionsgutes in Wasser (92% Lithiumhydroxyd zurück) erhielt man neben 18.7 g Jodbenzol vom Sdp.<sub>12</sub> 64—66° als Rückstand 1.4 g Diphenyl (Rohausb. 9%).

Benzophenon-Umsetzung: Ein weiterer Ansatz, den man bei Zimmertemperatur 4 Tage stehen ließ und anschließend mit 0.1 Mol Benzophenon umsetzte, lieferte nach der üblichen Aufarbeitung 5.6 g Tritanol und 1.7 g 9.9-Diphenyl-fluoren vom Schmp. 223—224°. (Bei der 7-tägigen Einwirkung von Phenyl-lithium auf Jodbenzol bei 0° konnte das Diphenyl-fluoren nicht isoliert werden.)

Einwirkung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium: 0.05 Mol (13 g) Phenyl-biphenyl-keton<sup>16)</sup> wurden mit 8 g Kaliumschnitzeln in

<sup>16)</sup> Vergl. Schlenk u. Thal, B. 46, 2843 [1913].

200 ccm absol. Äther mehrere Stunden geschüttelt. Man dekantierte das teils suspendierte Metallketyl von dem noch vorhandenen Kalium in ein weiteres Schlenk-Rohr und wusch den Rückstand noch 2-mal mit je 100 ccm Äther aus. Zu den vereinigten Lösungen fügte man 0.05 Mol Jodbenzol hinzu. Unter schwacher Erwärmung wurde die zunächst tiefblaugrüne Lösung im Laufe von 15 Min. hellgrün und schließlich nach 1 Stde. hellorange. Nach dem Zersetzen mit Wasser (alle Operationen unter Stickstoff) wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 0.6 g 1.2-Diphenyl-1.2-dibiphenylyl-1.2-diphenoxymethan vom Schmp. 236—238°

5.227 mg Sbst.: 17.145 mg CO<sub>2</sub>, 2.560 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 89.5, H 5.7. Gef. C 89.5, H 5.5.

Der Glykoläther zeigt in konz. Schwefelsäure eine rote Halochromie; eine Radikaldiissoziation in siedendem Xylol oder Dekalin konnte nicht beobachtet werden.

Aus den Mutterlaugen ließen sich außer Jodbenzol keine einheitlichen Produkte isolieren.

#### B) Umsetzung von *m*-Dihalogen-benzolen mit Phenyl-lithium. *m*-Difluor-benzol.

**Hydrolyse:** Zu einer Lösung von 0.05 Mol (5.7 g) *m*-Difluor-benzol vom Sdp. 81—83°<sup>17)</sup> in 17 ccm absol. Äther ließ man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium in 83 ccm Äther hinzutropfen. Schon die ersten Tropfen lösten eine lebhafte Reaktion aus; unter Erwärmung und Verfärbung der Lösung über Hellbraun nach Grauschwarz schied sich Lithiumfluorid ab. Bei Zusatz des letzten Drittels der Phenyl-lithium-Lösung hatte die Reaktion bereits nachgelassen. Man ließ das Gemisch 45 Min. stehen und goß es dann in Wasser (38% Lithiumhydroxyd zurück). Nach dem Verjagen des Äthers verblieben 5.8 g eines rötlichen Harzes, aus dem keine definierten Verbindungen zu isolieren waren.

**Benzophenon-Umsetzung:** Zu einer Lösung von 0.05 Mol *m*-Difluor-benzol in 57 ccm absol. Äther ließ man eine Lösung von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 43 ccm Äther bei —15° hinzutropfen. Nach 45 Min. setzte man 0.05 Mol Benzophenon in 30 ccm absol. Äther hinzu und ließ das Gemisch 16 Stdn. stehen. Dabei schieden sich an der Rohrwand große warzenförmige, farblose Krystalle ab, von denen man in Wasser dekantierte. Die Krystalle sind ein Addukt von Benzophenon an Lithiumfluorid, dessen Komponenten identifiziert wurden.

Die Titration der wässr. Schicht ergab 6% Lithiumhydroxyd. Die äther. Lösung lieferte bei der fraktionierten Destillation 8.2 g Benzophenon vom Schmp. 45—46° und eine Fraktion vom Sdp.<sub>0.4</sub> 130—160°, die aus einer zähflüssigen, mit Krystallen durchsetzten Masse bestand. Diese wurde in siedendem Methanol aufgenommen und abgesaugt. Nach dem Umkristallieren aus Ligroin erhielt man 1.9.9-Triphenyl-fluoren vom Schmp. 181—182° (keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure).

1.517 mg Sbst.: 5.195 mg CO<sub>2</sub>, 0.770 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 94.4, H 5.6. Gef. C 93.4, H 5.7.

<sup>17)</sup> Darstellung nach Schiemann u. Pillarsky, B. **62**, 3035 [1929].

Einwirkung von Methyl-lithium auf *m*-Difluor-benzol: Zu einer Lösung von 0.05 Mol *m*-Difluor-benzol in 35 ccm absol. Äther ließ man bei 0° eine Lösung von 0.05 Mol Methyl-lithium<sup>18)</sup> in 52 ccm Äther zutropfen. Nach Zusatz von 0.05 Mol Benzophenon in 20 ccm absol. Äther wurde das Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht sich selbst überlassen. Man dekantierte von dem abgeschiedenen Addukt von Benzophenon an Lithiumfluorid in Wasser und destillierte die äther. Lösung: 2.8 g *m*-Xylol vom Sdp.<sub>12</sub> 30—32° (Ausb. 53%, bezogen auf die angewandte Menge Difluorbenzol), 8.3 g Benzophenon vom Sdp.<sub>0.3</sub> 80—110° (Schmp. 45—47°) und einen harzigen Rückstand. Das *m*-Xylol wurde mit rauchender Salpetersäure in das 2.4.6-Trinitro-*m*-xylol vom Schmp. 182—183° übergeführt, das mit dem Vergleichspräparat<sup>19)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

#### *m*-Dichlor-benzol.

Hydrolyse: Bei Zimmertemperatur vereinigte man 0.05 Mol (7.3 g) *m*-Dichlor-benzol vom Sdp.<sub>12</sub> 52—53° (Heyl & Co.) und 0.1 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther, wobei die Lösung ins Sieden geriet. Die Farbe schlug von Gelb über Blutrot nach Schwarz um; das Sieden hielt bis zur völligen Zugabe der metallorganischen Verbindung an. Nach 1 Stde. wurde hydrolysiert (48% Lithiumhydroxyd zurück). Bei der Aufarbeitung der äther. Schicht gewann man: 2.9 g *m*-Dichlor-benzol vom Sdp.<sub>12</sub> 52—55°, 2.0 g 1.3-Diphenyl-benzol vom Sdp.<sub>0.1</sub> 155—160°, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 86—87° schmolz<sup>20)</sup>, und 3.2 g eines rötlichen Harzes als Rückstand.

#### C) Umsetzung von Dimethylanilin mit Phenyl-lithium.

Eine Mischung von 0.05 Mol (6 g) Dimethylanilin und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther wurde im verschlossenen Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Äthylen, das durch Zersetzung des Äthers neben dem abgeschiedenen Lithium-äthylat entstanden war. Nach Zugabe von 0.05 Mol Benzophenon ließ man das Reaktionsgut noch 12 Stdn. stehen und goß es dann in Wasser. Die äther. Schicht wurde wiederholt mit 0.5-*n*. HCl durchgeschüttelt, um die basischen Anteile abzutrennen. Diese wurden aus der sauren Lösung mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und fraktioniert:

4.6 g Dimethyl-anilin vom Sdp.<sub>12</sub> 76—80°, 7 g Rückstand.

Der Rückstand lieferte nach dem Verreiben mit Petroläther 1.2 g *o*-Dimethylamino-tritanol vom Schmp. 154—158° (Rohausb. 8.3%). Nach dem Umkristallisieren aus Schwerbenzin (120°) schmolz es bei 158—160°<sup>21)</sup>.

4.673 mg Sbst.: 14.215 mg CO<sub>2</sub>, 2.870 mg H<sub>2</sub>O. — 3.077 mg Sbst.: 0.122 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 83.1, H 6.8, N 4.6. Gef. C 83.0, H 6.9, N 4.6.

Das Tritanol löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Halochromie.

<sup>18)</sup> Darstellung nach Gilman u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 [1933].

<sup>19)</sup> Beilstein u. Luhmann, A. **144**, 276 [1867].

<sup>20)</sup> Schmp. 87° nach Chatteway u. Evans, Journ. chem. Soc. London **69**, 983 [1906].

<sup>21)</sup> Schmp. 156—160° nach Baeyer u. Villiger, B. **37**, 3204 [1904].