

GEORG WITTIG und GERHARD KOLB

## Zur Aufspaltung cyclischer Äther durch Trityl-natrium/ Triphenylbor und analoge Antagonistenpaare

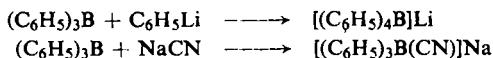
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 29. Februar 1960)

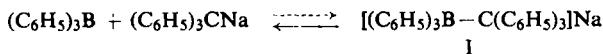
*Herrn Professor Dr. F. Arndt zu seinem 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet*

Das Lewis-Base/Lewis-Säure-Paar Trityl-natrium und Triphenylbor sowie analoge antagonistisch wirkende Partner vermögen — wie bereits bekannt — Tetrahydrofuran unter Ringspaltung anzugreifen. Hier werden gleichartig verlaufende Vorgänge beim Dihydrofuran, Cumaran und Dioxan beschrieben und zur Diskussion gestellt.

Frühere Untersuchungen<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Triphenylbor mit Verbindungen wie Phenyl-lithium oder Natriumcyanid besonders stabile at-Komplexe<sup>2)</sup> bildet:



Dagegen schien Triphenylbor mit dem sperrigen *Trityl-natrium* nicht zu reagieren<sup>3)</sup>. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß das Addukt I gemäß:



unter bestimmten Voraussetzungen aus ätherischer Lösung in orangefarbenen Kristallen erhältlich ist<sup>4)</sup>. Da aber die B—C-Bindung äußerst schwach ist, worauf bereits die rote Farbe des Komplexes hinweist, dürfte das Gleichgewicht in Lösung praktisch vollständig auf Seiten der Komponenten liegen<sup>5)</sup>. Bereits mit Dioxan läßt sich Trityl-natrium als zinnoberrotes Addukt mit 3 Moll. Dioxan abscheiden.

Demzufolge verfügt man mit der Kombination Trityl-natrium/Triphenylbor über ein Lewis-Base/Lewis-Säure-Paar, das sich zwar gegenseitig kaum beeinflußt, aber geeignete Fremdmoleküle gleichzeitig nucleophil und elektrophil anzugreifen vermag. Für diesen Simultaneffekt sind einige Beispiele bekannt<sup>6)</sup>.

Die Fähigkeit geeigneter Antagonistenpaare, *Tetrahydrofuran* metallorganisch aufzuspalten, verdanken wir einer zufälligen Beobachtung<sup>7)</sup>. Da *Triphenyl-aluminium* zum Unterschied von Triphenylbor auch das Tritylanion in Lösung komplex zu bin-

<sup>1)</sup> G. WITTIG und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **563**, 110 [1949]; **566**, 101 [1950]; **573**, 195 [1951].

<sup>2)</sup> G. WITTIG, Angew. Chem. **70**, 67 [1958].

<sup>3)</sup> G. WITTIG und A. RÜCKERT, Liebigs Ann. Chem. **566**, 104 [1950].

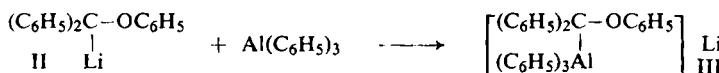
<sup>4)</sup> TH. EICHER, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1958.

<sup>5)</sup> Die erforderlichen kolorimetrischen Messungen sind noch nicht abgeschlossen. Vgl. auch G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 [1951].

<sup>6)</sup> G. WITTIG und D. WITTENBERG, Liebigs Ann. Chem. **606**, 1 [1957].

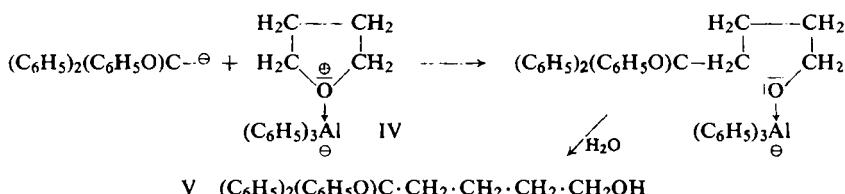
<sup>7)</sup> G. WITTIG und O. BUB, Liebigs Ann. Chem. **566**, 113 [1950]; vgl. ferner F. R. JENSEN und R. L. BEDARD, J. org. Chemistry **24**, 874 [1959].

den vermag, wie die nur noch hellrote Färbung des at-Komplexes in Äther aufzeigt, setzte man der tiefroten Lösung des ebenfalls sperrigen metallierten Benzhydrylphenyläthers II in Tetrahydrofuran die aluminiumorganische Verbindung zu — in der Erwartung, das Addukt III abzufangen, bevor sich II zum Triphenyl-carbinolat isomerisiert:



Dabei stellte man fest, daß nicht III, sondern 5.5-Diphenyl-5-phenoxy-pentanol-(1) (V) gebildet wurde.

Demzufolge hatte sich Triphenyl-aluminium mit dem Solvens zum onium-Komplex IV vereinigt, der nun dem nucleophilen Angriff des Diphenyl-phenoxy-carbeniat-Anions der lithiumorganischen Verbindung II erlag:



Nach dem gleichen Prinzip wurde Tetrahydrofuran auch mit Trityl-natrium und Triphenylbor zum 5.5.5-Triphenyl-pentanol-(1) aufgespalten<sup>5)</sup>.

Das Resultat, daß das im klassischen Sinne spannungsfreie Tetrahydrofuran über seinen onium-Komplex bei Einwirkung metallorganischer Verbindungen den Ring öffnet<sup>6)</sup>, lud zu Versuchen ein, diesen Prozeß auf andere cyclische Äther zu übertragen und die Wirksamkeit der beteiligten Lewis-Säuren, wie Triphenylbor, Triphenyl-aluminium oder Diphenyl-beryllium, zu studieren.

Zunächst untersuchte man das Verhalten des 2.5-Dihydro-furans gegenüber Trityl-natrium, wobei mit einer Metallierung der Methylengruppe im cyclischen Allylather zu rechnen war. Da aber diese Reaktion wie beim Tetrahydrofuran ausblieb, wurde die Umsetzung in Gegenwart von Triphenylbor wiederholt. Nach mehrstündigem Erhitzen bis auf 80° ließ sich in 33-proz. Ausbeute 5.5.5-Triphenyl-pentenol,

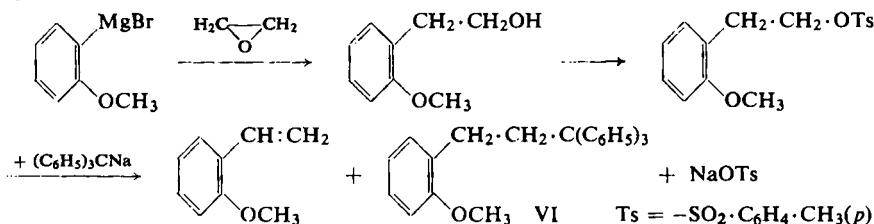


isolieren, das bei seiner Ozonisation Triphenyl-propionsäure und bei seiner Hydrierung 5.5.5-Triphenyl-pentanol lieferte. Die Identität der letzteren Verbindung mit dem Ringsprengungsprodukt, das man aus Tetrahydrofuran bei Einwirkung von Trityl-natrium und Triphenylbor erhalten hatte, zeigt, daß auch Dihydrofuran der analogen Spaltung zugänglich ist, wenn auch unter schärferen Bedingungen, da Tetrahydrofuran schon bei Raumtemperatur das zugehörige Carbinol in guter Ausbeute bildet.

Auch Cumaran konnte bei 80° mit Trityl-natrium und Triphenylbor aufgesprengt werden. Das in 45-proz. Ausbeute gewonnene 1-[o-Hydroxy-phenyl]-3.3.3-triphenylpropan (VI, H statt CH<sub>3</sub>) besaß nur schwach phenolische Eigenschaften. Es ließ sich weder mit Diazomethan noch mit Trimethyloxonium-borfluorid veräthern. Erst beim

<sup>5)</sup> Vgl. dazu H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. [2] 134, 51 [1932].

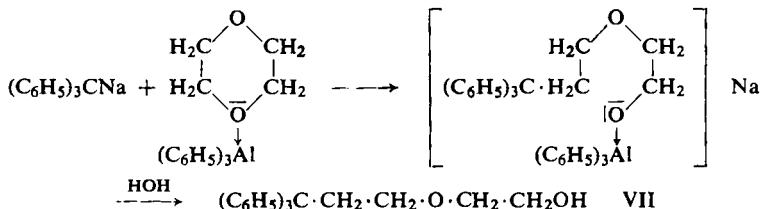
Kochen des Lithiumsalzes mit Dimethylsulfat konnte das gewünschte Anisolderivat erhalten werden. Der Sicherheit halber wurde dieses daher auf folgendem Wege synthetisiert:



und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Außer VI ließ sich *o*-Methoxy-styrol als Produkt der zu erwartenden Eliminierungsreaktion nachweisen<sup>9)</sup>.

Die Ausbeuten an VI ließen sich auf 64% bzw. 83% steigern, als man bei der Cumaran-Spaltung anstelle von Triphenylbor *Triphenyl-aluminium* oder *Diphenyl-beryllium* als onium-Komplexbildner einsetzte. *Cumaron* hingegen wurde durch anwesendes Trityl-natrium lediglich metalliert, wie das beim Furan bereits durch Untersuchungen von H. GILMAN und F. BREUER<sup>10)</sup> bekannt war.

Die Übertragung der Methodik auf Tetrahydropyran, 2,3-Dihydro-pyran<sup>10a)</sup> und Chroman ließ keinerlei Anzeichen einer Umsetzung mit den erwähnten Lewis-Säure/Lewis-Base-Paaren erkennen. Daher war es überraschend, daß *Dioxan* — wenn auch unter forcierten Bedingungen — seinen Ring unter der Einwirkung von Trityl-natrium und Triphenyl-aluminium öffnete. Hierbei erhielt man gemäß dem Schema:



in 22-proz. Ausbeute den Hydroxyäthyl-triphenylpropyläther VII, der beim Abbau mit Jodwasserstoffsäure das bereits bekannte Triphenyl-propyljodid<sup>11)</sup> lieferte. Gegenüber Trityl-natrium und Triphenylbor hingegen verhielt sich Dioxan resistent.

Zur Diskussion der Vorgänge seien die Resultate tabellarisch zusammengefaßt (S. 1472).

Während Sechsringe mit einem O als Heteroatom wie auch *Diäthyläther*<sup>12)</sup> der Einwirkung von Trityl-natrium und onium-Komplexbildnern unzugänglich bleiben, lassen sich die entsprechenden Fünfringe unter diesen Bedingungen aufsprennen; besonders leicht öffnet Tetrahydrofuran seinen Ring. Die gleiche unterschiedliche

<sup>9)</sup> Vgl. W. HÜCKEL und H. D. SAUERLAND, Liebigs Ann. Chem. **592**, 190 [1955].

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **56**, 1123, 1125 [1934].

<sup>10a)</sup> Vgl. dazu C. M. HILL und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4538 [1954].

<sup>11)</sup> W. D. MCPHEE und E. G. LINDSTROM, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2177 [1943].

<sup>12)</sup> Auch bei 300 stdg. Erhitzen von *Diäthyläther* in Anwesenheit von Triphenyl-aluminium bzw. Triphenylbor und Trityl-natrium auf 80° wurde kein Spaltprodukt isoliert. Nach der Hydrolyse des Ansatzes gewann man das eingesetzte Trityl-natrium zu 92% als *Tritan* zurück.

Ringöffnungstendenz wurde auch bei Umsetzung der cyclischen Äther mit anderen Reagenzien beobachtet<sup>13)</sup>.

#### Ätherspaltungen mit Trityl-natrium

Äther	Temperatur	Zeit (Stdn.)	Ausbeuten in Gegenwart von $(C_6H_5)_3Al$	$(C_6H_5)_3B$	$(C_6H_5)_2Be$
	20°	24	90 %	70 %	57 %
	80°	3	84 %		49 %
	ca. 80°	ca. 10		33 %	
	80°	20	64 %	36 %	83 %
	80°	40	22 %	0 %	0 %

Nach H. C. BROWN und R. M. ADAMS<sup>14)</sup> ist das differenzierte Verhalten nicht auf die Basizitätsunterschiede der Heterocyclen, sondern auf Einflüsse der sterischen Behinderung zurückzuführen, die die Resistenz der offenkettigen Äther erklärliech macht. Es ist anzunehmen, daß im Tetrahydrofuran, das seinen Ring besonders leicht öffnet, die PITZER-Spannung mitwirkt, da in diesem Fünfring ein Kohlenstoffatom etwas aus der Ebene herausragt, um Platz für die Wasserstoffatome „auf Lücke“ frei zu machen<sup>15)</sup>. Daß nun Dioxan zum Unterschied vom Tetrahydropyran — wenn auch unter verschärften Versuchsbedingungen — eine Ringspaltung erleidet, muß hier auf den induktiven Effekt des zweiten Sauerstoffatoms zurückgeführt werden, der die Positionierung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom verstärkt.

Die unterschiedliche Wirksamkeit der eingesetzten Lewis-Säuren könnte mit ihrer unterschiedlichen Tendenz erklärt werden, am Dublett des Äthersauerstoffes anteilig zu werden. So bildet Triphenyl-aluminium mit Diäthyläther ein stabiles Ätherat, das seinen Äther erst bei 170° im Hochvakuum abgibt<sup>16)</sup>, während vom Triphenylbor ein derartiges Addukt nicht bekannt ist. Das Ätherat des Diphenyl-berylliums ist bis 130° stabil<sup>17)</sup>, wogegen dasjenige des Diphenyl-magnesiums bereits bei 5° zerfällt<sup>18)</sup>. Aber die daraus resultierende Aktivitätsreihe:



<sup>13)</sup> Vgl. H. MEERWEIN in Methoden d. organ. Chem. (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 433, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953; D. STARR und R. M. HIXON, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1595 [1934]; J. B. CLOKE und F. J. PILGRIM, ebenda **61**, 2667 [1939]; CH. L. WILSON, J. chem. Soc. [London] **1945**, 48.

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **64**, 2557 [1942].

<sup>15)</sup> K. S. PITZER und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 2537 [1946]; **69**, 977, 2483 [1947]. Das im klassischen Sinne stärker gespannte Trimethylenoxyd wird bereits durch Grignard-Verbindungen aufgespalten; C. G. DERICK und D. W. BISSELL, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2478 [1916]; L. BERMEJO und V. G. ARANDA, An. Soc. españ. Física Quím. **27**, 798 [1929], zit. nach C. **1930 I**, 2382.

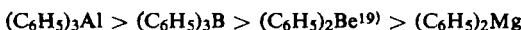
<sup>16)</sup> I. c.<sup>6)</sup>, S. 14.

<sup>17)</sup> G. WITTIG und P. HORNBERGER, Liebigs Ann. Chem. **577**, 20 [1952].

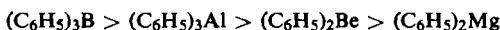
<sup>18)</sup> S. HILPERT und G. GRÜTTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1680 [1913].

widerspricht den tatsächlichen Befunden, denenzufolge Triphenylbor an zweiter Stelle hinter dem Triphenyl-aluminium rangiert, während Diphenyl-magnesium als Lewis-Säure völlig wirkungslos auf die Ätherspaltungen bleibt. Da offenbar die Stabilitäten der onium-Komplexe und die Elektrophilie der zugehörigen Lewis-Säuren nicht symbiotisch gehen, werden hier die durch Ligandenanzahl und Volumen des Zentralatoms gegebenen sterischen Verhältnisse stark ins Gewicht fallen.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die bei der Ätherspaltung empirisch sich ergebende Reihe differenzierter Wirksamkeit:



nicht mit der übereinstimmt, die bei der durch at-Komplexbildner inhibierten Polymerisation resultiert:



Die Sonderrolle des Triphenylbors, durch Trityl-natrium initiierte Polymerisationen zu beschleunigen und durch at-Komplexbildung wirksam zu stoppen, wurde von G. WITTIG und D. WITTENBERG<sup>20)</sup> mit dem intermediären Auftreten eines  $\pi$ -Komplexes der nebenstehenden Art gemäß den Angaben von M. J. S. DEWAR<sup>21)</sup> gedeutet.



Die in den beiden Aktivitätsreihen auftretende Diskrepanz findet ihre zwanglose Erklärung damit, daß die Lewis-Säuren bei Ätherspaltungen ausnahmslos Oxonium-Komplexe als Vorprodukte bilden, über die hinweg sich erst der Ring zu öffnen vermag.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT schuldet der eine von uns (G. K.) Dank für das gewährte Stipendium.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Reihe des 2,5-Dihydro-furans<sup>22)</sup>

#### 2,5-Dihydro-furan, Trityl-natrium und Triphenylbor

Rohes 2,5-Dihydro-furan<sup>23)</sup> wurde zur Reinigung fraktioniert destilliert, die bei 61–65° übergehende Hauptfraktion durch mehrstdg. Kochen über Calciumoxyd vorgetrocknet, dann etwa 2 Stdn. über Natrium erhitzt und anschließend destilliert; Sdp.<sub>740</sub> 65–66°. Die jetzt farblose Flüssigkeit wurde unter Stickstoff so lange mit Benzophenon und Kalium erwärmt, bis die tiefblaue Farbe des Metallketjls bestehen blieb; das so von Wasser befreite Dihydrofuran destillierte man in eine Vorratsbürette ab.

116 ccm einer 0.12 n äther. Trityl-natrium-Lösung<sup>24)</sup> (14.5 mMol) wurden in dem einen Schenkel eines doppelschenkligen Schlenk-Rohres unter Stickstoff vom Solvens befreit und der dunkelrote kristalline Rückstand in 40 ccm absol. 2,5-Dihydro-furan aufgenommen. Im

<sup>19)</sup> Nur bei der Ringspaltung des Cumarans zeigte sich Diphenyl-beryllium dem Triphenyl-aluminium bzw. Triphenylbor überlegen in seiner Wirksamkeit.

<sup>20)</sup> 1. c.6), S. 12.

<sup>21)</sup> J. chem. Soc. [London] 1946, 406.

<sup>22)</sup> Bearbeitet von A. KIRSCH, Dissertat., Univ. Tübingen 1954.

<sup>23)</sup> Von der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

<sup>24)</sup> Dargestellt nach W. B. RENFROW und C. R. HAUSER, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 607 [1943].

anderen Schenkel wurden 14.5 mMol *Triphenylbor* mit 16 ccm desselben Lösungsmittels versetzt, wobei jenes zum größten Teil in Lösung ging. Nach Vereinigung beider Mischungen ließ man den Ansatz einen Tag lang stehen und erhitzte ihn 17 Stdn. auf 60–65°, wobei die ursprünglich tiefrote Färbung der Lösung nach Rotbraun umschlug. Diese Farbe änderte sich auch nach weiterem 2 stdg. Erhitzen auf 70–80° nicht mehr.

Nach Abziehen des Dihydrofuran i. Vak. schüttelte man den Rückstand zur Zersetzung des Triphenylbors mehrere Stunden mit 40 ccm 2 n NaOH und 40 ccm Äther, entfernte aus der äther. Phase mit Natronlauge die entstandene Phenylborsäure, wusch mit Wasser nach und trocknete. Der beim Verjagen des Äthers verbliebene Rückstand wurde mit 40 ccm warmem Petroläther (40–60°) ausgezogen, der 49 % *Tritan* vom Schmp. 90–91° (Mischprobe) enthielt. Der ungelöste Anteil lieferte aus Xylool 33 % d. Th. *5.5.5-Triphenyl-penten-(2)-ol-(1)* vom Schmp. 163–164°.



Zum Konstitutionsbeweis wurden 0.26 mMol *Triphenyl-pentenol* in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert, wobei im Laufe von 30 Min. 98 % d. Th. an Wasserstoff aufgenommen wurden. Man isolierte *5.5.5-Triphenyl-pentanol-(1)*, das aus Cyclohexan bei 117–118° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>7)</sup>); Ausb. 83.5 % d. Th.

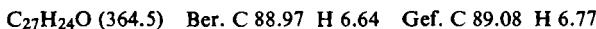
0.56 mMol *Triphenyl-pentenol* wurden in 6 ccm Chloroform mit der berechneten Menge Ozon umgesetzt und die Ozonid-Lösung mit Peressigsäure nachbehandelt. Nach Entfernen der Solvenzien wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Natronlauge ausgezogen, diese angesäuert und ausgeäthert. Man erhält 72 % rohe *Triphenyl-propionsäure*, die nach Umkristallisation aus Äthanol bei 176–177.5° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>25)</sup>).

## 2. Reihe des Cumarans

### *Cumaran, Trityl-natrium und Triphenylbor*

Zur Darstellung von Cumaran wurde eine Lösung von 17 g *Cumaron*<sup>26)</sup> vom Sdp.<sub>11</sub> 59–59.5° in 150 ccm Äthanol zusammen mit 3 g Raney-Nickel bei 60° und einem Überdruck von 40 at hydriert. Als nach 48 Stdn. keine Druckabnahme mehr zu beobachten war, filterte man den Katalysator ab und rektifizierte das Filtrat über eine Vigreux-Kolonne. Das bei 76–80°/11 Torr übergehende *Cumaran* wurde durch 48 stdg. Erhitzen über Natrium auf 100° von Wasser befreit, wobei es zum Teil verharzte. Die abschließende Destillation lieferte 15 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 187–189°;  $n_{\text{D}}^{25}$  1.5471 (Lit.<sup>27)</sup>:  $n_{\text{D}}^{25}$  1.5479); Ausb. 90 % d. Th.

Zu einer Suspension von 16 mMol *Triphenylbor*, das durch thermische Zersetzung von Trimethylammonium-tetraphenyloborat<sup>28)</sup> in reinstem Zustande erhältlich ist und bei 151–152° schmolz, in 30 ccm absol. Äther fügte man 20 mMol *Cumaran* und 16 mMol einer äther. *Trityl-natrium*-Lösung (136 ccm) und erhitzte die Mischung 20 Stdn. auf 80°. Die jetzt violettblaue Lösung dekantierte man vom violettgrauen Bodensatz, der mit Natronlauge zerstzt wurde. Durch Ausäthern erhielt man 0.66 g *I-[o-Hydroxy-phenyl]-3.3.3-triphenyl-propan*, das aus Cyclohexan bei 146–146.5° schmolz.



Die dekantierte äther. Lösung wurde mit 4 n NaOH vom Triphenylbor befreit, der Äther verjagt und der Rückstand durch Chromatographieren aufgetrennt. Petroläther und Cyclo-

25) R. FOSSE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **145**, 197 [1907].

26) Dargestellt nach R. FITTIG und G. EBERT, Liebigs Ann. Chem. **216**, 168 [1883].

27) J. I. JONES und A. S. LINDSEY, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1841.

28) Nach G. WITTIG und P. RAFF, Liebigs Ann. Chem. **573**, 205 [1951].

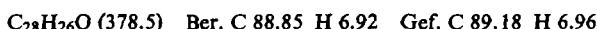
hexan eluierten 42.5% *Tritan* vom Schmp. 86–90°. Mit Tetrachlorkohlenstoff erhielt man eine geringe Menge (34 mg) *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan vom Schmp. 212–215°, mit Chloroform 52 mg *Tritanol* vom Schmp. 154–156° und mit Methanol weitere 1.41 g des *Spaltproduktes VI* (H statt CH<sub>3</sub>); Gesamtausb. daran 36% d. Th., bez. auf Trityl-natrium.

*Cumaran, Trityl-natrium und Diphenyl-beryllium*<sup>29)</sup>

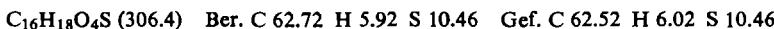
Beim Zutropfen von 10 mMol *Trityl-natrium* in 80 ccm Äther zu einer Suspension von 10 mMol *Diphenyl-beryllium*<sup>30)</sup> in 3 ccm *Cumaran* (26 mMol) erhielt man eine homogene dunkelrote Lösung. Nach 20 stdg. Erhitzen auf 80° wurde die jetzt hellrote Lösung vom ocker-gelben Bodenkörper abgetrennt und dieser mit verd. Salzsäure zersetzt. Das verbleibende *1-[o-Hydroxy-phenyl]-3.3.3-triphenyl-propan* schmolz nach Digestion mit warmem Petroläther bei 145–146° (1.31 g). — Das äther. Dekantat wurde mit halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt und nach Verjagen des Solvens wie oben chromatographiert. Man isolierte nacheinander 14% *Tritan* vom Schmp. 90–91°, 94 mg *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan vom Schmp. 213–215°, 48 mg *Tritanol* vom Schmp. 149–154° und 1.70 g weiteres *Spaltprodukt VI* (H statt CH<sub>3</sub>); Gesamtausb. 83% d. Th., bez. auf Trityl-natrium.

*Zum Konstitutionsbeweis des 1-[o-Hydroxy-phenyl]-triphenylpropan*

*1-[o-Methoxy-phenyl]-3.3.3-triphenyl-propan* (*VI*): *1-[o-Hydroxy-phenyl]-3.3.3-triphenyl-propan*, das sich als Pseudophenol nicht in Natronlauge, sondern nur in Claisen-Lauge (Kaliumhydroxyd in Methanol) löst, wurde auf folgende Weise methyliert: 1.5 mMol des Pseudophenols in 5 ccm absol. Äther wurden mit 1.5 mMol Methyl-lithium in Äther (1.4 ccm) in das *Lithiumphenolat* übergeführt, nach Zusatz von 1.47 mMol *Dimethylsulfat* einige Stunden geschüttelt und anschließend 4 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach dem Durchschütteln mit 2 n NH<sub>3</sub> in Wasser erhielt man 86% d. Th. *VI* vom Schmp. 116–116.5° (aus Petroläther).



Zur Synthese derselben Verbindung wurden 18 mMol *2-[β-Hydroxy-äthyl]-anisol*<sup>31)</sup> vom Sdp.<sub>0.02</sub> 76–78° in 20 ccm absol. Pyridin bei –15° mit 22 mMol *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und nach 3 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur bei –10° mit Eisgriff zersetzt. Das abgeschiedene *2-[β-Tosyloxy-äthyl]-anisol* wurde mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. an der bei 54.6–55.2° schmelzenden Verbindung 51% d. Th.



Zu einer Lösung von 2.1 mMol des *Tosylats* in 5 ccm absol. Äther fügte man tropfenweise unter Rühren 2.2 mMol *Trityl-natrium* in 21 ccm Äther. Nach Zusatz von Wasser verjagte man den Äther, destillierte bei 11 Torr wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit um 80° ab (*o-Methoxy-styrol*, charakteristischer Geruch, Entfärbung von Bromwasser) und chromatographierte den Rückstand. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 51% *Tritan* vom Schmp. 91–92° und Chloroform anschließend *VI*, das bei 115–116° schmolz und bei der Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat keine Depression zeigte. Ausb. 20% d. Th.

### 3. Reihe des Cumarons

*Cumaron und Trityl-natrium*

Eine Lösung von 7.3 mMol *Trityl-natrium* in 50 ccm Äther ließ man nach Zugabe von 8 mMol *Cumaron*<sup>26)</sup> 48 Stdn. stehen, wonach sich aus der hellrot gewordenen Lösung ein

<sup>29)</sup> Der entsprechend mit *Triphenyl-aluminium* als Lewis-Säure durchgeführte Ansatz lieferte 33% *Tritan* und 64% *1-[o-Hydroxy-phenyl]-3.3.3-triphenyl-propan*.

<sup>30)</sup> Dargestellt nach G. WITTIG und D. WITTENBERG, Liebigs Ann. Chem. 606, 15 [1957]; eine detaillierte Vorschrift für die schwierige Präparierung findet man in der Dissertat. von G. KOLB, Univ. Heidelberg 1959.

<sup>31)</sup> Dargestellt nach C. S. MARVEL und D. W. HEIN, J. Amer. chem. Soc. 70, 1895 [1948].

körniger Niederschlag abgeschieden hatte. Man goß den Ansatz zur Carboxylierung auf Trockeneis, säuerle den alkalischen Auszug an und extrahierte aus dem harzigen Niederschlag mit siedendem Wasser *Cumaron-carbonsäure-(2)*, die nach Abpressen auf Ton bei 192–193° schmolz. Sie erwies sich als identisch mit einem aus Cumarin hergestellten Vergleichspräparat vom Schmp. 190–193<sup>32)</sup>.

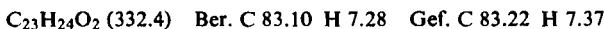
*Cumaron, Trityl-natrium und Triphenyl-aluminium*

Bei Zusatz von 17 mMol *Trityl-natrium* in 130 ccm Äther zu einer Suspension von 17 mMol *Triphenyl-aluminium-ätherat*<sup>30)</sup> in 25 mMol *Cumaron* und 10 ccm absol. Äther fiel sofort Natrium-triphenylo-tritylo-aluminat aus hellroter Lösung aus. Nach 4 stdg. Erhitzen auf 80° waren die orangefarbenen Kristalle des at-Komplexes verschwunden, und die Lösung war braun gefärbt. — Nach der Hydrolyse und Zersetzung mit halbkonz. Salzsäure isolierte man aus der Ätherphase in 80-proz. Ausbeute *Cumaron* vom Sdp.<sub>16</sub> 62°. Es wurde über das 2,3-*Dibrom-cumaran* vom Schmp. 88–89<sup>33)</sup> identifiziert. Der Destillationsrückstand lieferte beim Chromatographieren 98% *Tritan* vom Schmp. 91–92°, 0,2 g *p-Benzhydryl-tetraphenylmethan* vom Schmp. 218–220° und 36 mg *Tritanol* vom Schmp. 160–161°.

4. Reihe des 1,4-Dioxans

*1,4-Dioxan, Trityl-natrium und Triphenyl-aluminium*

Bei Vereinigung einer Suspension von 15 mMol *Triphenyl-aluminium-ätherat* in 12 ccm absol. *Dioxan* mit 15 mMol *Trityl-natrium* in 116 ccm Äther fiel ein orangeroter Niederschlag aus, der sich in der hellroten Lösung auch nach 24 stdg. Schütteln nicht veränderte. Nach 40 stdg. Erhitzen auf 80° hatten sich orangegelbe Kristalle abgeschieden. — Man zersetzte den Ansatz mit Wasser und dann halbkonz. Salzsäure und verjagte das Solvens der äther. Phase. Der verbleibende Rückstand lieferte beim Chromatographieren über Aluminiumoxyd und Eluieren 72% *Tritan* vom Schmp. 89–91° (Petroläther), und nach geringen Mengen an *p-Benzhydryl-tetraphenylmethan* (Tetrachlorkohlenstoff) und *Tritanol* (Chloroform) mit Methanol einen Kristallbrei, der mit Petroläther ausgezogen und aus dem gleichen Solvens umkristallisiert wurde. Der resultierende *[2-Hydroxy-äthyl]-[3,3,3-triphenyl-propyl]-äther* (VII) schmolz bei 83–83,5°<sup>33)</sup>. Ausb. 23% d. Th.



*γ,γ,γ-Triphenyl-propyljodid*: 0,24 g VII wurden 16 Stdn. in konstant siedender *Jodwasserstoffäsäure* gekocht. Das entstandene *Triphenyl-propyljodid* schmolz aus Benzol/Äthanol bei 171–171,5° und ergab, mit einem Vergleichspräparat<sup>11)</sup> gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

<sup>32)</sup> W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 23, 368 [1870].

<sup>33)</sup> G. KRAEMER und A. SPILKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 78 [1890].