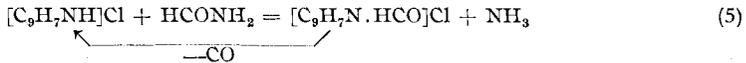


Chinolin und damit auch eine schwächere Kationsäure als Chinolinium-Ion, die Kohlenoxydabspaltung viel stärker katalysiert als das letztgenannte Ion, welches das Kation einer schwächeren Base und damit eine stärkere Kationsäure darstellt. Die Hypothese der reinen Kationsäure-Wirkung ist daher unwahrscheinlich.

B) Eine andere Hypothese wäre, daß das am Stickstoff gebundene einsame Wasserstoffatom des Kations der Pyridinbase durch eine Art von Umamidierung gegen die Formylgruppe des Formamids ausgetauscht werden würde. Danach würde Kohlenoxydabspaltung unter Rückbildung des Basenkations erfolgen nach dem Schema 5 (Base: Isochinolin):



Acylierte Kationen von Pyridinbasen sind ja isoliert worden und haben sich als sehr reaktionsfähige Gebilde<sup>10)</sup> erwiesen, die leicht unter Bildung von gewöhnlichem Basenkation zerfallen.

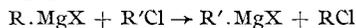
Der gefundene spezifische Einfluß struktureller Unterschiede auf die Wirkung der Salze verschiedener Basen spricht für eine Hypothese, die eine Umsetzung des Formamids mit dem Basenkation und nicht nur Anlagerung des aus der „Kationsäure“ fertig abgespaltenen Protons an das Formamid annimmt.

Die Hypothese B scheint mir aus diesen Gründen die wahrscheinlichste zu sein.

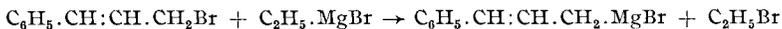
### 149. Georg Wittig und Utta Pockels: Über den Austausch von aliphatisch gebundenem Brom gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums (III. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 21. März 1939.)

Während Gilman und Jones<sup>1)</sup> auf Grund einer größeren Versuchsreihe zu der Feststellung kamen, daß bei magnesium-organischen Verbindungen eine doppelte Umsetzung gemäß dem Schema:

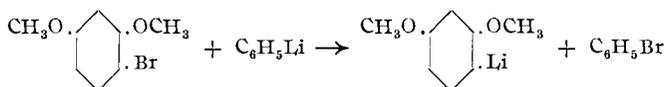


nicht erfolgt, konnte u. a. Ch. Prevost<sup>2)</sup> nachweisen, daß eine solche sehr wohl möglich ist, wie das von ihm untersuchte Beispiel:



belegen möge. Da aber das bei magnesium-organischen Verbindungen bekannte Gleichgewicht:  $2\text{R}\cdot\text{MgX} \rightleftharpoons \text{MgR}_2 + \text{MgX}_2$  den aufzuklärenden Chemismus der doppelten Umsetzung kompliziert, so war es wünschenswert, die Reaktionen bei den eindeutig zusammengesetzten Lithium-arylen oder -alkylen zu untersuchen.

Wittig und Mitarbeiter<sup>3)</sup> beobachteten, daß der Monobrom- und Dibrom-resorcin-dimethyläther überraschend glatt ihr Halogen gegen Lithium entsprechend dem folgenden Vorgang:



<sup>10)</sup> Freudenberg u. Peters, B. **52**, 1463 [1919]; über mesomere Formen derselben: Koenigs u. Ruppelt, A. **509**, 142 [1934]; Boguslawski, C. **1937** II, 1573.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2840 [1929].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France **49**, 1374 [1931].

<sup>3)</sup> Wittig, Pockels u. Dröge, B. **71**, 1905 [1938]; B. **72**, 89 [1939].

austauschen; die doppelte Umsetzung erfolgt in der Kälte innerhalb weniger Minuten und praktisch vollständig.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit konnten Gilman und Mitarbeiter<sup>4)</sup> mit der Verwandlung von *o*-Brom-anisol in *o*-Lithium-anisol mittels Butyl-lithiums ein weiteres Beispiel der merkwürdigen Reaktionsweise lithiumorganischer Verbindungen hinzufügen. Allerdings mußte in diesem Falle 20 Stdn. erhitzt werden, um den Ersatz des Halogens gegen Lithium zu erzwingen; ferner ist über das Schicksal des Butylrestes nichts angegeben. Bei unseren Umsetzungen wurde nachgewiesen, daß das metallisierende Reagens Phenyl-lithium dabei in Brombenzol verwandelt wird.

Inzwischen haben wir festgestellt, daß auch bei der Umsetzung mit aliphatisch gebundenem Halogen dieses an die Stelle von Lithium treten kann. Fügt man zu einer ätherischen Lösung von Bromoform unter Eiskühlung eine äquivalente Lösung von Phenyl-lithium und hydrolysiert das Reaktionsgemisch, dann läßt sich Brombenzol mit einer Ausbeute von 45% herausfraktionieren<sup>5)</sup>.

Es ist naheliegend, die Brombenzol-Bildung auf den folgenden Prozeß:



zurückzuführen. Da aber der Versuch, das Lithium-dibrom-methan mittels gleichzeitig hinzugefügten Benzophenons abzufangen, noch nicht geklärt ist, bleibe dieser Reaktionsverlauf dahingestellt. Es ist weiterhin möglich, daß entsprechend dem Schema:



einer Lithiumbromid-Bildung eine Abgabe noch vorhandenen Halogens im Dibrom-methyl-Rest an den Phenyl-Rest folgt. Der Vorgang muß sich im Reaktionsraum der unmittelbar angrenzenden Reaktionspartner abspielen, da die Brombenzol-Ausbeute praktisch unabhängig von der Bromoform-Konzentration ist (auch bei Anwendung des fünffachen Überschusses an Bromoform gewinnt man Brombenzol in einer Ausbeute von 45%). Nur ein kleiner Bruchteil der aus dem Reaktionsraum heraustretenden Phenyl-Reste, die nun als Phenyl-Radikale zu bezeichnen sind, reagiert mit dem Lösungsmittel<sup>6)</sup> und liefert dabei Phenetol (das bis zu 2%, bezogen auf das angewandte Phenyl-lithium, nachzuweisen war).

Daß der Vorgang der doppelten Umsetzung von Bromoform mit Phenyl-lithium verwickelter Natur ist, folgt aus der weiteren Feststellung, daß nebenher Stilben gebildet wird. Zur Klarstellung der Verhältnisse bedarf es eingehender Untersuchungen, die im Gange sind. Wir sehen uns zu dieser vorläufigen Mitteilung veranlaßt, um darauf hinzuweisen, daß der Austausch von Halogen gegen Lithium nach den gebrachten Gesichtspunkten von uns weiterhin bearbeitet wird.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 106 [1939].

<sup>5)</sup> Zur Blindprobe wurde das zur Anwendung gelangte Phenyl-lithium, das in bekannter Reaktion aus Brombenzol und Lithium bereitet wurde, allein hydrolysiert, wobei nur Spuren des nicht ungesetzten Brombenzols zu isolieren waren.

<sup>6)</sup> vergl. Wittig: „Über das Auftreten freier Radikale bei organischen Reaktionen“, Angew. Chem. **52**, 92 [1939].

### Beschreibung der Versuche.

Brombenzol aus Phenyl-lithium und Bromoform<sup>7)</sup>.

Zu einer Lösung von 12.7 g (= 0.05 Mol) (63.3 g = 0.25 Mol) Bromoform in 100 ccm absol. Äther ließ man unter Kühlung in Eiswasser im Stickstoffstrom 0.05 Mol Phenyl-lithium<sup>8)</sup> in absol. Äther zutropfen. Die Operation, die unter stetem Schütteln des Schlenk-Rohres durchgeführt wurde, dauerte 20 Minuten. Die Lösung färbte sich gelb und trübte sich zum Schluß, da sich Lithiumbromid ausschied. Das Reaktionsgemisch wurde sofort in Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßrige Schicht 2-mal nachgeäthert und der gesamte Äther dann einmal mit Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und bei 12 mm destilliert, wobei zwischen 40 und 70° 8 g (58 g) Öl übergingen und 1.5 g Rückstand verblieben. Der braune Rückstand wurde mit Petroläther ausgezogen und der Auszug nach dem Verjagen des Lösungsmittels aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 122—123.5°, die mit vergleichsweise hergestelltem Stilben vom Schmp. 124° keine Schmelzpunktsdepression lieferten.

3.523 mg Sbst.: 12.085 mg CO<sub>2</sub>, 2.130 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.6, H 6.8.

Das Destillat wurde zur Zerstörung des Bromoforms mit einer Lösung von 10 g (75 g) Ätzkali in 8 ccm (40 ccm) Wasser und 10 ccm (40 ccm) Methanol  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Lösung und nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Öl nochmals mit alkohol. Alkali behandelt und rektifiziert. Es gingen bei 12 mm über: 3.5 g Brombenzol bei 40—41°, 0.5 g Brombenzol + Phenetol bei 41—48°. Die erste Fraktion bestand aus nahezu reinem Brombenzol.

14.193 mg Sbst.: 16.610 mg AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br. Ber. Br 50.9. Gef. Br 49.8.

Eine Mischung mit dem Vergleichspräparat lieferte keine Schmelzpunktsdepression.

Die zweite Fraktion bestand zur Hauptsache aus Brombenzol und wenig Phenetol, wie 1) Brom-Bestimmung und 2) Äthoxyl-Bestimmung zeigten.

1) 17.099 mg Sbst.: 19.620 mg AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br. Ber. Br 50.9. Gef. Br 48.8.

2) 3.860 mg Sbst.: 1.260 mg AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 35.9. Gef. O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 6.3.

<sup>7)</sup> Die in Klammern angeführten Werte beziehen sich auf einen zweiten Ansatz, der gleichartig aufgearbeitet wurde.

<sup>8)</sup> Aus Brombenzol und Lithiumschneitzeln in bekannter Weise hergestellt. Die Titration einer Probe zeigte eine Ausb. von 92 %, bezogen auf das angew. Brombenzol. 0.05 Mol der ätherischen Lösung wurden hydrolysiert, die ätherische Schicht getrocknet und destilliert. Nur einige Tropfen Brombenzol wurden zurückgewonnen, im Destillierkolben verblieben geringe Mengen Diphenyl.