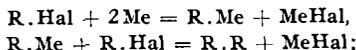


192. Georg Wittig und Heinz Witt: Über die Reaktionsweise halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe mit Phenyl-lithium (VI. Mitteil*); gleichzeitig ein Beitrag zum Ablauf der Wurtz-Fittigschen Synthese.

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

(Eingegangen am 17. Juli 1941.)

Das Problem, ob die Wurtz-Fittigsche Synthese ihren Weg über Radikale oder metallorganische Verbindungen nimmt, ist noch nicht einwandfrei geklärt¹⁾. Zwar neigt man heute dazu, den folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen:

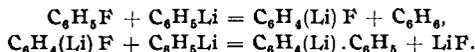


denn es ist gelungen, bei der Umsetzung von Halogeniden mit Alkalimetallen lithium- und natriumorganische Verbindungen abzufangen²⁾, die für sich ebenfalls mit Halogeniden die erwarteten Kohlenwasserstoffe liefern. Aber der häufig zu beobachtende komplizierte Ablauf der Wurtz-Fittigschen Synthese, der zur Bildung von Nebenprodukten wie ungesättigten Kohlenwasserstoffen führt, legt die Frage nahe, ob nicht doch Radikale nebenher oder in besonders gelagerten Fällen ausschließlich die Träger der Reaktion sind. So hat man die Feststellung, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Chlorbenzol nicht nur Diphenyl, sondern auch Benzol, *o*-Diphenyl-benzol und Triphenylen entstehen, mit der Bildung von Phenyl- und Phenylen-Radikalen entsprechend dem Vorgang:



zu deuten versucht³⁾.

Daß aber auch die Umsetzung metallorganischer Verbindungen mit Halogeniden komplex verlaufen kann, beweist die Diphenylbildung aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium⁴⁾, bei der primär *o*-Lithium-fluorbenzol entsteht, das dann mit noch vorhandenem Phenyl-lithium in *o*-Lithiumdiphenyl übergeht:



Es ist daher naheliegend, den unerwarteten Kondensationsvorgang bei der Einwirkung von Natrium auf Chlorbenzol auf intermediär entstehendes Phenyl-natrium zurückzuführen, das sich dann mit Chlorbenzol zu *o*-Natriumchlorbenzol und Benzol umsetzt. Das *o*-Natriumchlorbenzol bildet dann über *o*-Natriumdiphenyl mit Chlorbenzol *o*-Diphenylbenzol oder unter Selbstkondensation dreier Moleküle das Triphenylen. Man ersieht aus diesem Beispiel, daß die Annahme freier Radikale zur Erklärung anomal verlaufender Wurtz-Fittigscher Synthesen nicht erforderlich ist, da der Vorgang zwangloser auf bereits bekannte Umsetzungen metallorganischer Verbindungen zurückgeführt werden kann.

*) V. Mitteil.: Wittig u. Fuhrmann, B. **73**, 1197 [1940].

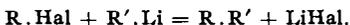
¹⁾ Vergl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1940, Bd. 1, S. 519 usw.

²⁾ Ziegler u. Colonius, A. **476**, 135 [1930]; vergl. Ziegler, Angew. Chem. **49**, 456 [1936].

³⁾ Bachmann u. Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2089 [1927]; vergl. H. Gilman, Org. Chemistry, New York 1938, Bd. 1, S. 452 usw.

⁴⁾ Wittig, Pieper u. Fuhrmann, B. **73**, 1193 [1940].

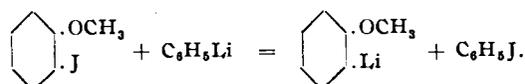
Weitere Umsetzungen von Phenyl-lithium mit aliphatischen und fettaromatischen Halogeniden zeigten, daß auch hier der erwartete Kupplungsprozeß:



wie etwa die Bildung von Toluol aus Phenyl-lithium und Methylbromid⁵⁾, nur selten zu beobachten ist. Statt dessen erfolgen häufiger Austauschreaktionen von Metall gegen Halogen oder beweglichen Wasserstoff, oder es entstehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Diese das Reaktionsbild komplizierenden Vorgänge sollen im folgenden beschrieben werden.

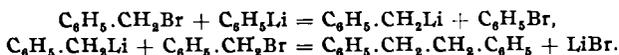
1) Austausch von Halogen gegen Lithium.

Nach früheren Beobachtungen⁶⁾ vermögen *o*-Brom- und *o*-Jodanisol schnell und praktisch vollständig ihr Halogen gegen das Metall des Phenyl-lithiums auszutauschen:



Daß dieser Vorgang nicht auf aromatische Halogenderivate beschränkt bleibt, bewiesen die weiteren Untersuchungen am Beispiel des Bromofoms⁷⁾, das ebenfalls Halogen an das Phenyl-lithium unter Bildung von Brombenzol abgibt. Doch ist dieser Reaktionsverlauf verwickelt, da nebenher Stilben und Harze entstehen.

Sehr übersichtlich liegen jedoch die Verhältnisse bei der Umsetzung von Benzylbromid mit Phenyl-lithium, bei der augenblicklich und in fast theoretischer Ausbeute Dibenzyl und Brombenzol entstehen. Die beiden Komponenten vereinigen sich nicht zu Diphenylmethan und Lithiumbromid, wie eigentlich zu erwarten wäre, sondern Brom und Lithium vertauschen ihre Plätze unter Bildung von Brombenzol und Benzyl-lithium, das nun sofort mit noch vorhandenem Benzylbromid zu Dibenzyl zusammentritt:



Das intermediär auftretende Benzyl-lithium gibt sich an der charakteristisch citronengelben Farbe zu erkennen, die jedoch rasch wieder verschwindet, da die Lithiumverbindung von dem Benzylbromid weggefangen wird. Diese schnell verlaufende Abfangreaktion machte es auch unmöglich, Benzyl-lithium etwa durch Zutropfen von Benzylbromid zu Phenyl-lithium darzustellen.

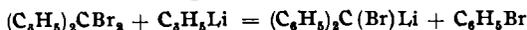
Analog dem Benzylbromid verhält sich das Benzhydrylbromid gegenüber Phenyl-lithium. Unter Austausch von Halogen gegen Lithium entsteht neben Brombenzol das Benzhydryl-lithium, das mit noch vorhandenem Bromid Tetraphenyl-äthan in 90-proz. Ausbeute liefert.

⁵⁾ Entsprechend bildet sich aus α -Lithium-naphthalin und Methyljodid das α -Methyl-naphthalin; Gilman u. Moore, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1843 [1940].

⁶⁾ Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1903 [1938]; **73**, 1197 [1940]; vergl. auch Gilman u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 106, 1371 [1939]; **62**, 2327 [1940].

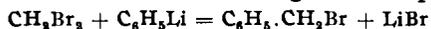
⁷⁾ Wittig u. Pockels, B. **72**, 884 [1939].

Auch Diphenyl-dibrom-methan tauscht bei der Einwirkung von Phenyl-lithium ein Bromatom gegen das Metall aus, da die dem Vorgang:

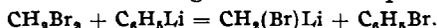


entsprechende Menge Brombenzol zu fassen ist. Die nachfolgende Kondensation der Brom-lithium-Verbindung zu Tetraphenyl-äthylen, das ebenfalls isoliert werden konnte, ist von einer Harzbildung begleitet, die nicht näher untersucht wurde.

Komplizierter sind die Erscheinungen bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Methylenbromid. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden neben 25% Brombenzol (bezogen auf das angewandte Phenyl-lithium) als Hauptprodukte Benzylbromid und Dibenzyl erhalten. Wahrscheinlich bildet sich im Sinne der folgenden Kupplungsreaktion:



zunächst Benzylbromid, das dann mit noch vorhandenem Phenyl-lithium entsprechend dem S. 1475 gebrachten Vorgang Dibenzyl und Brombenzol liefert. Da jedoch auf Grund einer Überschlagsrechnung mehr Brombenzol erhalten worden ist, als diesem Reaktionsschema entspricht, so ist anzunehmen, daß sich nebenher der folgende Austauschprozeß einschaltet:



Ebenfalls komplex reagieren Bromoform und Tetrabromkohlenstoff, deren Umsetzung mit Phenyl-lithium zu unentwirrbaren Gemischen führt. Daß aber auch hier Halogenaustausch-Reaktionen stattfinden, beweist die Bildung von Brombenzol, das in Ausbeuten um 40% zu fassen ist⁷⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nicht allein die schon früher untersuchten aromatischen Bromverbindungen (*o*-Brom-anisole) ihr Halogen gegen Lithium austauschen, sondern auch aliphatische und fettaromatische Bromide können Austauschreaktionen eingehen. Diese Vorgänge werden durch eine Häufung elektronegativer Liganden am zentralen Kohlenstoff — entsprechend der Methoxylwirkung im Molekül des *o*-Brom-anisols — begünstigt, da sich Brom auf Grund der Induktionseffekte benachbarter negativer Liganden kationisch, also mit einem Elektronensextett, vom Kohlenstoff ablösen kann⁸⁾. Aliphatische Monobromide dagegen zeigen normale Reaktionsfähigkeit, wie das Methylbromid beweist, das mit Phenyl-lithium nicht Methyl-lithium und Brombenzol, sondern Toluol und Lithiumbromid liefert. Entsprechend verhält sich das Methyljodid.

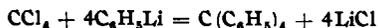
In diesem Zusammenhang interessiert die Beobachtung von Gilman und Mitarbb.⁹⁾, wonach aus α -Brom-naphthalin und Propyl-lithium in 97-proz. Ausbeute α -Lithium-naphthalin erhalten wird. Das kationische Lithium wandert also vom weniger ausgeprägt anionischen Liganden zum stärker anionischen und nicht umgekehrt.

Hinsichtlich der Austauschbereitschaft der verschiedenen Halogene wurde bei der Reihe der *o*-Halogen-anisole festgestellt, daß Jod leichter als Brom gegen Lithium ausgewechselt wird, während Chlor und Fluor keine Austauschreaktionen mehr eingehen*). Daß auch bei den aliphatischen und fettaromatischen Halogeniden Brom sehr leicht seinen Platz mit dem des Metalls im Phenyl-lithium austauscht, geht aus dem Gesagten hervor. Wie weit Chloride hierzu befähigt sind, soll nun erörtert werden.

⁸⁾ Näheres s. Wittig u. Fuhrmann, B. **73**, 1206, 1207 [1940].

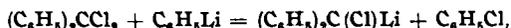
⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2329 [1940].

Eingehender untersucht wurde das Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffs, der mit Phenyl-lithium im Mol.-Verhältnis 1:4 umgesetzt wurde, in der Erwartung, entsprechend dem Vorgang:



Tetraphenyl-methan oder eins der Zwischenprodukte (Benzotrichlorid, Diphenyl-dichlor-methan, Tritylchlorid) zu erhalten. Es gelang jedoch nicht — trotz Variation der Versuchsbedingungen —, die eine oder die andere Verbindung zu isolieren. Daß die Umsetzung komplexer Natur ist, folgt schon aus der Feststellung, daß sich nur die Hälfte des vorhandenen Chlors mit Lithium zu Lithiumchlorid vereinigt hat, obwohl die Umsetzung selbst bei -70° rasch erfolgt. Offenbar tauscht sich auch hier ein Teil des Halogens gegen das Metall aus unter Bildung von Chlorbenzol, das unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht weiter reagiert. Daß dem so ist, konnte bei der Aufbereitung der Ansätze nachgewiesen werden. Man gewinnt neben unverändertem Tetrachlorkohlenstoff und undefinierbaren Harzen Chlorbenzol in Ausbeuten bis zu 33% (bezogen auf das angewandte Phenyl-lithium), das als *p*-Nitro-chlorbenzol identifiziert wurde.

In diesem Zusammenhang wurden auch die erwarteten Zwischenprodukte Benzotrichlorid, Diphenyldichlormethan und Tritylchlorid auf ihr Verhalten gegenüber dem Lithiumreagens geprüft. Benzotrichlorid reagiert ebenfalls sehr lebhaft mit Phenyl-lithium und liefert neben harzähnlichen Massen Chlorbenzol bis zu 30% Ausbeute. Langsamer setzt sich das Diphenyldichlormethan um, das wiederum Chlorbenzol in einer Ausbeute von 30% und daneben Tetraphenyl-äthylen bildet. Dieses Chlorid tauscht also ähnlich wie Diphenyldibrommethan Halogen gegen Lithium aus, wobei die entstehende Lithium-halogen-Verbindung in Tetraphenyl-äthylen übergeht. Zum Unterschied vom Bromid vermag das Diphenyldichlormethan nebenher mit Phenyl-lithium eine Kupplungsreaktion einzugehen; denn unter den Reaktionsprodukten findet man Triphenylmethan, das entsprechend dem Schema:



entstanden sein dürfte. Beim Eingießen des Gemisches in Wasser wird dann die lithiumorganische Verbindung zum Kohlenwasserstoff hydrolysiert¹⁰⁾.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß analog den Bromiden auch Chloride bei der Einwirkung von Phenyl-lithium ihr Halogen gegen Metall austauschen können, sofern die Zahl der elektro-negativen Liganden ausreicht, um Chlorsubstituenten zu kationisieren¹¹⁾. Zum Unterschied von den Bromiden kommt aber dieses

¹⁰⁾ Die Umsetzung von Tritylchlorid mit Phenyl-lithium liefert Hexaphenyl-äthan, das in Form des Tritylperoxydes allerdings nur in einer Ausb. von 20 % gefaßt wurde. Tetraphenyl-methan ließ sich unter den harzig anfallenden Reaktionsprodukten nicht nachweisen.

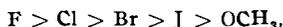
¹¹⁾ Auch magnesiumorganische Verbindungen können bei ihrer Umsetzung mit gewissen Halogeniden Austauschreaktionen eingehen, wie die Verwandlung der Komponenten Cinnamylbromid und Äthylmagnesiumbromid in Cinnamylmagnesiumbromid und Äthylbromid beweist (Prévost, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1374 [1931]); vergl. ferner Fuson u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. 48, 830, 2681 [1926]; 55, 721, 2960 [1933]; 60, 2063 [1938]; Bachmann u. Miller, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 768 [1935].

Vermögen nur denjenigen Chloriden zu, die keinen Wasserstoff am zentralen Kohlenstoffatom tragen¹²⁾. Verbindungen mit der CHCl-Gruppierung reagieren ganz anders als die Bromide, wie im folgenden zu beschreiben ist.

2) Austausch von Wasserstoff gegen Lithium.

Bewiesen ist*), daß der Wasserstoff im aromatischen Kern durch *ortho*-ständige elektronegative Substituenten wie $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{F}$ acidifiziert wird und daher bei der Einwirkung von Phenyl-lithium gegen das Metall ausgetauscht werden kann. So entsteht aus Anisol beim Erhitzen mit ätherischem Phenyl-lithium *o*-Lithium-anisol und aus Fluorbenzol bereits in der Kälte *o*-Lithium-fluor-benzol; dieses vereinigt sich mit noch vorhandenem Phenyl-lithium leicht zu *o*-Lithium-diphenyl (vergl. S. 1474), da das Halogen unter der polarisierenden Gegenwirkung des *ortho*-ständigen Lithiums reaktionsfreudig geworden ist.

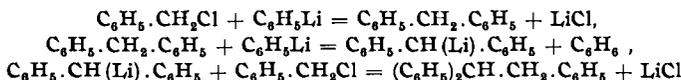
Hinsichtlich ihrer acidifizierenden Wirkung ordnen sich die Liganden in der Reihenfolge:



die der Aciditätsreihe der entsprechend substituierten Essigsäuren $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ entspricht¹³⁾. Die mehr oder weniger leichte Austauschbarkeit beweglichen Wasserstoffs gegen Lithium (Metallierbarkeit des Wasserstoffs) wurde auf eine Polarisierung der C—H-Bindungen durch elektronegative Liganden zurückgeführt, die eine Kationisierung des Wasserstoffs, also seine leichte Ablösbarkeit als Proton zur Folge hat.

Es wurde nun untersucht, wie sich aliphatische und fettaromatische Chloride mit „beweglichem Wasserstoff“ gegenüber Phenyl-lithium verhalten. Während das Benzylbromid sein Halogen gegen das Metall austauscht und in nahezu quantitativer Ausbeute Dibenzyl liefert, geht das Benzylchlorid eine komplexe Reaktion mit Phenyl-lithium ein. Gibt man die ätherischen Lösungen der beiden Komponenten in äquimolekularen Mengen zusammen, so erwärmt sich das Gemisch nach einer Inkubationszeit von etwa 5 Min. bis zum Sieden des Lösungsmittels, wobei sich gleichzeitig Lithiumchlorid abscheidet. Bei der nachfolgenden Hydrolyse gewinnt man neben ursprünglichem Benzylchlorid ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem sich 1.1.2-Triphenyl-äthan in Ausbeuten bis zu 50% (bezogen auf Benzylchlorid) herausarbeiten läßt. Chlorbenzol konnte man nicht nachweisen.

Die nächstliegende Annahme, daß das Triphenyl-äthan über intermediär sich bildendes Diphenyl-methan im Sinne des Vorganges:

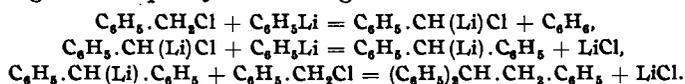


¹²⁾ Ob Tetraphenyl-äthan, das bei der Umsetzung von Benzhydrylchlorid mit Phenyl-lithium in einer Ausb. von 30% erhalten wird, über eine Austauschreaktion ähnlich wie beim Benzhydrylbromid (S. 1475) entstanden ist, oder ob es auf anderem Wege gebildet wurde, konnte nicht entschieden werden. Vergl. in diesem Zusammenhang die Bildung von Tetranaphthyl-äthan aus Dinaphthyl-methylchlorid und Phenylmagnesiumchlorid nach Schmidlin u. Massini, B. 42, 2377 [1909].

¹³⁾ Eine Parallelität der Daten ist nicht zu erwarten, da die Raumerfüllung der acidifizierenden Substituenten (sterische Hinderung) mitspricht.

entstanden ist, läßt sich nicht halten, da Diphenyl-methan unter den angewandten Bedingungen nicht metalliert wird (erst bei längerem Erhitzen auf 100° wird der Wasserstoff im Diphenyl-methan durch Lithium unter Bildung von Benzhydryl-lithium ersetzt).

Geht man zur Erklärung von der in der aromatischen Reihe gemachten Erfahrung aus, wonach die weniger austauschfreudigen Halogene in stärkerem Maße dazu befähigt sind, benachbarten Wasserstoff zu kationisieren und damit dem Austausch gegen Metall zugänglich zu machen, so läßt sich die Bildung von Triphenyl-äthan folgendermaßen deuten:



Also analog der Diphenyl-Bildung aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium wird zunächst beweglicher Wasserstoff metalliert. In dem Molekül des entstandenen Lithium-benzylchlorids wird das Halogen unter der polarisierenden Gegenwirkung des Lithiums derart reaktionsfähig, daß mit überschüssigem Phenyl-lithium sofort Benzhydryl-lithium entsteht, das nun mit noch vorhandenem Benzylchlorid (oder entsprechend mit Lithium-benzylchlorid) das gefundene Triphenyl-äthan liefert¹⁴⁾.

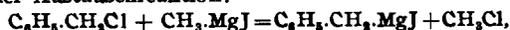
Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß das Chlor — wie zu erwarten — stärkere acidifizierende Wirkungen auslöst als das Phenyl, da Diphenyl-methan ja erst bei höheren Temperaturen seinen beweglichen Wasserstoff gegen das Metall des Phenyl-lithiums austauscht. Das steht ebenfalls in Übereinstimmung mit dem acidifizierenden Verhalten der beiden Liganden im Molekül der Essigsäure, wie die Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten beweist:



Wie ein weiterer Vergleich der Dissoziationskonstanten der Phenylessigsäure und Methoxy-essigsäure (4.8×10^{-5} und 3.1×10^{-4}) zeigt, ist das Phenyl in seiner acidifizierenden Wirkung auch dem Methoxyl unterlegen. Demzufolge würde es in der S. 1478 gebrachten Reihe noch hinter dem Methoxyl, also an letzter Stelle, seinen Platz haben, was auch in der Metallierbarkeit entsprechender Diphenyl-Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Da das Fluor als Anfangsglied in der Halogenreihe noch stärker acidifizierende Wirkungen auslösen wird als das Chlor, so dürfte das Benzylfluorid in seinem Verhalten gegenüber Phenyl-lithium dem Benzylchlorid nahekommen. Das ist auch der Fall. Benzylfluorid, das durch trockne Destillation des Benzyl-trimethyl-ammoniumfluorids¹⁵⁾ oder durch Zersetzung von Phenyl-diazomethan¹⁶⁾ mittels Fluorwasserstoffs zu gewinnen ist, lieferte bei der Einwirkung einer äquimolekularen Menge Phenyl-lithium neben 10%

¹⁴⁾ Mit Methylmagnesiumjodid liefert das Benzylchlorid die Kohlenwasserstoffe Äthylbenzol, Dibenzyl und Äthan (Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2681 [1926]; Späth, Monatsh. Chem. **84**, 1991 [1913]. Offenbar verdanken diese ihre Entstehung der Austauschreaktion:



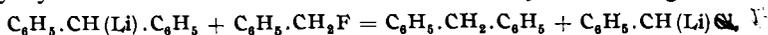
deren Produkte sich dann mit den noch vorhandenen Ausgangsverbindungen zu den gefundenen Kohlenwasserstoffen vereinigen.

¹⁵⁾ C. K. Ingold u. E. H. Ingold, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2249.

¹⁶⁾ Staudinger u. Gaule, B. **49**, 1906 [1916].

Benzylfluorid und undefinierbaren Nebenprodukten 27% Triphenyl-äthan und außerdem 24% Diphenyl-methan. Dieser Befund läßt sich ebenfalls zwanglos mit dem Schema S. 1478 (F statt Cl) erklären, das die Reaktionsweise des Benzylchlorids auf eine Metallierung beweglichen Wasserstoffs zurückführt. Das entstehende Lithium-benzyl-fluorid bildet dann über Benzhydriyl-lithium das Triphenyl-äthan.

Das Auftreten von Diphenyl-methan, das bei dem entsprechenden Ansatz mit Benzylchlorid nicht nachzuweisen war, ist darauf zurückzuführen, daß Benzhydriyl-lithium nebenher sein Metall an Benzylfluorid abgibt:



da der Wasserstoff im Benzylfluorid „saurer“ als im Benzylchlorid ist. Dafür spricht die weitere Feststellung, daß Benzhydriyl-lithium weder bei Zugabe von Benzophenon als Benzhydriyl-diphenyl-carbinol noch bei Zugabe von festem Kohlendioxyd als Diphenyl-essigsäure nachzuweisen war.

Schließlich prüfte man Benzalchlorid sowie die rein aliphatischen Chloride Methylenchlorid und Chloroform auf ihr Verhalten gegenüber Phenyl-lithium. Alle drei reagierten außerordentlich lebhaft und lieferten unentwirrbare Gemische, aus denen sich lediglich bei dem Ansatz mit Methylenchlorid¹⁷⁾ Stilben herausarbeiten ließ. Wichtig ist, daß auch bei diesen drei Umsetzungen kein Chlorbenzol nachzuweisen war.

Aus dem Verhalten der untersuchten Chloride gegenüber Phenyl-lithium ergibt sich, daß diejenigen Chloride, die neben dem Halogen noch Wasserstoff am Kohlenstoff tragen, nicht ihr Chlor, sondern ihren „saurer“ Wasserstoff gegen das Metall austauschen¹⁸⁾. Ist kein ablösbarer Wasserstoff verfügbar, dann kann auch Chlor gegen Lithium ausgewechselt werden. Die entstandenen lithiumorganischen Chloride gehen dann als außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen Kondensationen mehr oder weniger komplexer Natur ein.

Es erhebt sich nun die Frage, wieweit die Metallierbarkeit beweglichen Wasserstoffs, die auf eine Induktionswirkung der Halogene zurückzuführen ist, auch bei entfernter liegenden CH-Gruppen nachweisbar ist. Bereits bekannt ist, daß Induktionseffekte durch Paraffinketten sehr rasch abklingen (z. B. bei den chlorierten Fettsäuren), daß sie dagegen durch ungesättigte (konjugierte oder aromatische) Systeme besser „geleitet“ werden¹⁹⁾. Es wurden daher einige geeignete Halogenide in den Kreis der Untersuchungen mit- einbezogen, über deren Ergebnis nachstehend berichtet wird.

3) Abspaltung von Halogenwasserstoff.

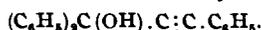
Bei der Einwirkung von Phenyl-lithium auf Styrylchlorid (und analog auf Styrylbromid) gerät der als Lösungsmittel verwendete Äther ins Sieden, und es scheidet sich Lithiumchlorid (bzw. Lithiumbromid) aus. Beim Ein-

¹⁷⁾ Vergl. in diesem Zusammenhang die Bildung von 1.3-Diphenyl-propan aus Methylenchlorid und Benzyl-natrium (Morton u. Fallwell jr., Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1429 [1938]).

¹⁸⁾ Daß auch magnesiumorganische Verbindungen ihr Metall gegen den Wasserstoff geeigneter Chloride austauschen können, beweist das Verhalten des Methyl-magnesiumjodids gegenüber Pentachloräthan und Heptachlorpropan, die beide eine positive Zerewitinoff-Probe liefern (Rebek u. Mandrino, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 49 [1938]).

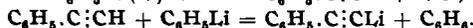
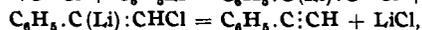
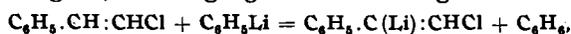
¹⁹⁾ Näheres s. Wittig, B. **69**, 471 [1936].

gießen des Gemisches in Wasser gewinnt man Phenylacetylen, das durch Hydrolyse des ursprünglich vorhandenen Lithium-acetylenids entstanden ist. Denn bei der Umsetzung eines weiteren Ansatzes mit Benzophenon und anschließender Hydrolyse erhält man das Phenyläthynyl-diphenyl-carbinol:



Die Ausbeute an Phenyl-acetylenid ist nahezu quantitativ, wenn man auf ein Mol. des Styrylhalogenids zwei Mol. Phenyl-lithium einwirken läßt²⁰⁾.

Es ist naheliegend, den Vorgang im Sinne des folgenden Schemas zu deuten:



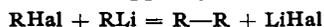
Der an der Vinylgruppe sitzende Wasserstoff wird also durch das „ortho-ständige“ Halogen acidifiziert und bei der Einwirkung von Phenyl-lithium gegen das Metall ausgetauscht. Unter Abspaltung von Lithiumhalogenid bildet sich Phenyl-acetylen, das mit einem weiteren Molekül des Lithium-reagenes Phenyl-acetylen-lithium und Benzol liefert. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim Fluorbenzol, in dessen Molekül ebenfalls der leicht als Proton ablösbare *ortho*-ständige Wasserstoff durch Lithium ersetzbar ist. Während aber *o*-Lithium-fluorbenzol mit Phenyl-lithium unter Bildung von *o*-Lithium-diphenyl weiter reagiert, wird eine analoge Reaktion beim Styrylhalogenid durch die rasch erfolgende Abspaltung von Lithiumhalogenid unmöglich gemacht.

Die leichte Metallierbarkeit des Wasserstoffs weist darauf hin, daß der Induktionseffekt durch C=C-Bindungen besonders gut hindurchwirkt. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei den gesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie aus den folgenden Betrachtungen zu ersehen ist.

Nach Ziegler und Colonius²¹⁾ vereinigt sich Butyl-lithium mit den Butylhalogeniden zu Octan und Lithiumhalogenid, wobei entsprechend dem bekannten abgestuften Verhalten der Alkylhalogenide die folgenden Reaktionszeiten für den Vorgang in äther. Lösung gefunden werden:

Octan aus Butyljodid augenblicklich, aus Butylbromid in etwa 5 Stdn., aus Butylchlorid nach etwa 40 Stdn. erst halber Umsatz.

Da zu erwarten war, daß Metallierungen beweglichen Wasserstoffs auf Grund der zu kleinen Induktionseffekte bei gesättigten Halogeniden nur schwierig erfolgen, so mußten solche Halogenide zur Untersuchung herangezogen werden, bei denen die Kupplungsreaktionen:

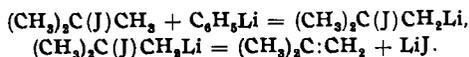


infolge der sterischen Blockierung des Halogens erschwert oder gar unterbunden werden. Es schienen daher die tertiären Halogenide für diese Zwecke besonders geeignet zu sein. Man setzte *tert.* Butyljodid, -bromid und -chlorid mit Phenyl-lithium um und stellte zunächst fest, daß sie nach eintägiger Einwirkungsdauer noch unverändert sind, das Bromid noch nach 3 Tagen, das Chlorid sogar noch nach 6 Tagen. Erst unter verschärften

²⁰⁾ Wie Gilman, Langham u. Moore (Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2327 [1940]) zeigten, ist die Umsetzung von Styrylbromid mit Butyl-lithium stark von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. In äther. Lösung bildet sich ebenfalls Phenylacetylen; in Petroläther dagegen unter Austausch von Brom gegen Lithium das Styryl-lithium, das bei der nachfolgenden Carbonisierung *trans*-Zimtsäure (23 %) liefert.

²¹⁾ A. **470**, 135 [1930].

Bedingungen — beim Erhitzen auf 100° — erzwingt man beim *tert.* Butyljodid eine Umsetzung mit Phenyl-lithium. Hierbei entsteht aber nicht das *tert.* Butyl-benzol, sondern ausschließlich Isobutylen, dessen Bildungsweise der folgende Vorgang erklärt:



Entsprechend liefert Cyclohexyljodid als sekundäres Halogenid erst nach 1-stdg. Erhitzen auf 100° mit Phenyl-lithium Cyclohexen, ohne daß das ebenfalls zu erwartende Phenyl-cyclohexan nachzuweisen wäre²²⁾.

Daß aber das Schema der intermediären Metallierung die Entstehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe nicht widerspruchsfrei zu deuten vermag, folgt aus dem Verhalten des Cyclohexylfluorids gegenüber Phenyl-lithium²³⁾. Dieses Halogenid bleibt auch beim Erhitzen auf 100° unverändert; lediglich der als Lösungsmittel dienende Äther wird dabei entsprechend dem Schema:



aufgespalten²⁴⁾. Man sollte annehmen, daß der Wasserstoff im Cyclohexylfluorid leichter als der im Jodid metalliert wird — entsprechend den Erfahrungen, die beim Fluorbenzol und seinen analogen Halogeniden gemacht wurden. Es bildet sich jedoch unter den Bedingungen, unter denen Cyclohexyljodid in Cyclohexen übergeht, kein Lithiumcyclohexylfluorid. Denn die nachfolgende Umsetzung mit Benzophenon, bei der lithiumorganische Verbindungen in die zugehörigen Carbinole verwandelt werden, liefert ausschließlich Tritanol, das aus dem noch vorhandenen Phenyl-lithium und Benzophenon entstanden ist. Analog dem Cyclohexylfluorid verhielt sich das *tert.* Butylchlorid, bei dessen Erhitzen mit äther. Phenyl-lithium ebenfalls nur eine Ätherspaltung unter Bildung von Lithiumäthylat und Äthylen zu beobachten war. Damit wird die oben gebrachte Annahme unwahrscheinlich gemacht, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Cyclohexen und Isobutylen aus primär entstandenen Lithiumhalogen-Verbindungen durch Abspaltung von Lithiumhalogenid gebildet sind²⁵⁾.

Es ist nun naheliegend, die Vorstellungen, mit denen Ingold und seine Schule²⁶⁾ die Olefinbildung aus Halogeniden erklärten, auf unsere Reaktionen zu übertragen. Danach würde, um eine Deutungsmöglichkeit herauszugreifen,

²²⁾ Daß auch magnesiumorganische Verbindungen Abspaltungsreaktionen mit Alkylhalogeniden eingehen können, beweist z. B. die Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid und Äthylbromid, die bei 55° Äthylen und Äthan zu etwa gleichen Teilen liefert; Späth, Monatsh. Chem. **84**, 1976 [1913].

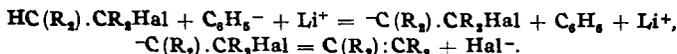
²³⁾ Vergl. dazu das Verhalten des Cyclohexylfluorids gegen Phenylmagnesiumbromid (Swarts, C. **1936** I, 4899).

²⁴⁾ Das Lithiumäthylat wurde mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in den entsprechenden Ester verwandelt und als solcher charakterisiert.

²⁵⁾ Auch bei der Umsetzung von Styrylchlorid mit Phenyl-lithium konnte keine Lithiumverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{Li})\text{:CHCl}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{Li})\text{Cl}$ über ein Benzophenon-Addukt nachgewiesen werden; s. Versuchsteil, S. 1490.

²⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1271; vergl. ferner W. Hückel u. Mitarbb., A. **540**, 157 [1939]; **548**, 191 [1940].

der Prozeß der Halogenwasserstoff-Abspaltung auf die folgenden Ionen-Vorgänge zurückzuführen sein:



Das Phenyl-lithium dissoziiert also, wenn auch zum geringen Bruchteil, in positiv geladenes Lithium und negativ geladenes Phenyl²⁷⁾. Von diesen Ionen ist das wirksame Agens das Phenyl-Anion, das sich als Protonenacceptor mit dem kationisierten Wasserstoff des Alkylhalogenids zu Benzol vereinigt. Der verbliebene negativ aufgeladene Torso geht unter Abgabe des Halogen-Anions in den ungesättigten Kohlenwasserstoff über. Aber auch dieser Erklärungsversuch läßt die Frage unbeantwortet, warum z. B. Cyclohexyljodid leichter in Cyclohexen verwandelt wird als das Fluorid. Man ist in diesem Falle zu der zusätzlichen Annahme gezwungen, daß das Fluor in dem anionischen Gebilde: $\text{C}(\text{R}_1)\text{---}\text{CR}_2\text{Hal}$ fester haftet als das Jod und daher die größere Widerstandsfähigkeit gegen eine Halogenwasserstoff-Abspaltung bedingt.

Wieweit tatsächlich bei diesen Abspaltungsreaktionen Ionen der lithiorganischen Verbindung oder auch des Halogenids mitwirken, bleibe vorerst noch dahingestellt. Ebenso lassen wir die Frage noch offen, ob bei dem früher beschriebenen Austausch von Metall gegen Halogen oder Wasserstoff ein unmittelbarer Platzwechsel der beteiligten Liganden erfolgt, oder ob auch hier Ionenvorgänge vorherrschen. Es kam hier darauf an, das zunächst verwirrende Verhalten der Halogenide gegenüber metallorganischen Verbindungen auf wenige Grundreaktionen zurückzuführen. Sehen wir von der ebenfalls zu beobachtenden normalen Kupplungsreaktion ($\text{RHal} + \text{R}'\text{Li} = \text{R}\cdot\text{R}' + \text{LiHal}$) ab, so sind nun folgende Elementarvorgänge bestimmend für das Reaktionsgeschehen:

- 1) Austausch von Halogen gegen Metall,
- 2) Austausch von Wasserstoff gegen Metall und
- 3) Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Feststeht weiterhin, daß in den Molekülen der miteinander reagierenden Komponenten mit ihrem elektronegativen Halogen und ihrem elektropositiven Lithium besonders starke Polaritäten (Kryptoionen) vorgebildet sind. Ob nun diese polaren Liganden beim Zusammenstoß undissoziierter Moleküle oder nach vorherigem Zerfall in freie Ionen ausgetauscht bzw. wirksam werden, soll an geeigneten Beispielen geklärt werden, nachdem das gesammelte Versuchsmaterial die Angriffspunkte dafür geschaffen hat.

Kehren wir zu der eingangs der Arbeit gestellten Frage zurück, welche Vorgänge den Ablauf der Wurtz-Fittigschen Synthese bedingen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Vielfältigkeit der Erscheinungen, die uns bei dieser Synthese entgegentritt, auch bei der Umsetzung der metallorganischen Verbindungen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen zu beobachten ist. Dieselben unerwarteten gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe²⁸⁾, denen wir bei der Einwirkung von Metall auf Halogenide begegnen, findet man bei deren Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen wieder. Dieser

²⁷⁾ Vergl. die Leitfähigkeitsmessungen von F. Hein u. Mitarbb. (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **141**, 168 [1924]), die auf eine auffallend geringe Dissoziation des Phenyl-lithiums in Diäthyl-zink hinweisen.

²⁸⁾ Vergl. Hückel, Kraemer u. Thiele, Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 207 [1935].

Befund stützt die Auffassung, daß auch die komplex verlaufenden Wurtz-Fittigschen Synthesen ihren Weg über metallorganische Verbindungen nehmen, die mit noch vorhandenem Halogenid gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefern. Während die Vereinigung von Kohlenwasserstoffresten über freie Radikale:



nun fraglich erscheint, gewinnt der Verlauf der Synthese über latente oder freie Ionen:



an Wahrscheinlichkeit.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sowie Hrn. Direktor Dr. Kränzlein (Frankfurt a. M.-Höchst) sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Das zur Reaktion gelangende Phenyl-lithium wurde in der von Wittig²⁹⁾ 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. Das durch die Phenyl-lithium-Lösung bei den Umsetzungen miteingeschleppte Brombenzol und Diphenyl wurde jeweilig durch Blindproben ermittelt und ist bei den im folgenden beschriebenen Versuchen in Abzug gebracht.

1) Austausch von Lithium gegen Halogen.

Benzylbromid³⁰⁾: Zu einer Lösung von 41.5 g (0.24 Mol) Benzylbromid (Merck) in 180 ccm absol. Äther läßt man 0.12 Mol Phenyl-lithium in 70 ccm Äther hinzutropfen. Das Lösungsmittel gerät dabei ins Sieden. Nach 1 Stde. gießt man das Gemisch in Wasser und trennt die äther. Schicht von der wäßrigen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers gingen bei 11 mm über:

15 g Brombenzol bei 40—46° und 19 g Dibenzyl bei 135—137°.

Eine nochmalige Destillation der ersten Fraktion bei gewöhnlichem Druck lieferte reines Brombenzol vom Sdp. 155—156°; die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat (Schmp. —29°) gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Das erstarrende Dibenzyl schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 53—54° und wurde mit einem Vergleichspräparat identifiziert.

Benzhydrylbromid: Eine Mischung von 0.05 Mol (12.3 g) Benzhydrylbromid³¹⁾ vom Schmp. 44—45° und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 85 ccm Äther ließ man 1 Stde. stehen. Die rotbraune Lösung hydrolysierte man hierauf und trennte die wäßr. von der äther. Schicht. Die Titration der wäßr. Lösung ergab 44 % LiOH zurück (hier wie in allen späteren

²⁹⁾ Angew. Chem. **53**, 242, 243 [1940].

³⁰⁾ Vergl. den früher (Angew. Chem. **53**, 245 [1940]) beschriebenen Ansatz mit dem Mol.-Verhältnis 1:1.

³¹⁾ Norris, Thomas u. Brown, B. **43**, 2959 [1910].

Fällen stets auf die angewandte Menge Phenyl-lithium bezogen). Der aus dem Äther sich abscheidende Niederschlag (7.5 g) wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Der Mischschmelzpunkt der bei 207—208° schmelzenden Verbindung bestätigte die Identität mit Tetraphenyl-äthan. Ausb. 90% d. Theorie.

Aus dem äther. Filtrat wurden 2.6 g Brombenzol vom Sdp. 153—155° gewonnen.

Diphenyl-dibrom-methan: Ließ man 0.04 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther bei —70° zu 0.02 Mol (6.5 g) Diphenyl-dibrom-methan³²⁾ vom Sdp._{0.5} 162—165° in 50 ccm Äther zutropfen, so war an der Eintropfstelle eine citronengelbe Färbung zu erkennen, die beim Umschütteln jeweilig wieder verschwand. Nach 1/2-stdg. Stehenlassen wurde die dunkelbraune Lösung in Wasser gegossen (48% LiOH zurück). Die Fraktionierung der Ätherschicht ergab:

3.5 g Brombenzol vom Sdp.₁₂ 45—50° (Sdp. bei gewöhnl. Druck 153° bis 155°) und 6.0 g Rückstand.

Der harzige Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um das noch vorhandene Diphenyl-dibrom-methan als solches bzw. als Benzophenon überzutreiben. Das im Kolben verbliebene Öl wurde in wenig Äther aufgenommen, wobei sich 0.7 g eines Krystallpulvers absetzten (Schmp. 206—214°), das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle bei 214—218° schmolz und mit Tetraphenyl-äthylen vom Schmp. 219—220° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Methylenbromid³³⁾: Zu einer auf —70° abgekühlten Lösung von 0.1 Mol (17.4 g) Methylenbromid vom Sdp. 97—99° (Heyl & Co.) in 50 ccm Äther ließ man langsam eine Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther zutropfen. Die fast farblos gebliebene Lösung schied z. Tl. das gebildete Lithiumbromid aus, das beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder in Lösung ging. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Gemisch hydrolysiert (14% LiOH zurück), die äther. Schicht abgehoben und das Lösungsmittel (nach dem Trocknen über Chlorcalcium) über einer Kolonne abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde einer fraktionierten Destillation (Widmer-Spirale) unterworfen. Hierbei erhielt man:

2.0 g Methylenbromid vom Sdp. 94—99° zurück; ferner 3.9 g Brombenzol vom Sdp.₁₁ 41—42°, 3.6 g Benzylbromid vom Sdp.₁₁ 78—82° und 3.4 g Dibenzyl vom Sdp.₁₁ 135—140°.

Das Brombenzol siedete bei gewöhnlichem Druck bei 153—155°. Das Benzylbromid hatte den charakteristischen Geruch und die tränenerregenden Eigenschaften des Vergleichspräparates; außerdem wurde es wie dieses in siedendem Wasser leicht zu Benzylalkohol und Bromwasserstoff hydrolysiert. Das Dibenzyl erstarrte beim Animpfen mit einem Vergleichspräparat, schmolz nach dem Verstreichen auf Ton und Waschen mit eisgekühltem Methanol bei 52—53° und gab mit dem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Tetrabromkohlenstoff³³⁾: Zu einer Lösung von 0.05 Mol (16.6 g) Tetrabromkohlenstoff vom Schmp. 93—94° (Heyl & Co.) in 50 ccm Äther

³²⁾ Adickes u. Simson, Journ. prakt. Chem. [2] 145, 239 [1936].

³³⁾ Mitbearbeitet von cand. chem. G. Harborth.

wurden bei -70° innerhalb 1 Stde. 0.05 Mol Phenyl-lithium in 50 ccm Äther zugegeben. Die zunächst hellgelbe Lösung nahm schließlich einen dunkelbraunen Farbton an. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Gemisch hydrolysiert, die äther. Lösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zur Zerstörung des noch vorhandenen Tetrabromkohlenstoffs mit einer Lösung von 10 g Ätzkali in 8 ccm Wasser und 10 ccm Methanol 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser und Ausäthern lieferte die Destillation bei 11 mm:

2.6 g Brombenzol vom Sdp. $42-45^{\circ}$ und 1.0 g Rückstand.

Das erhaltene Brombenzol gab mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. -29° keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausb. 34% d. Th. (bezogen auf das angewandte Phenyl-lithium).

Tetrachlorkohlenstoff: Zu einer Lösung von 0.1 Mol (15.4 g) Tetrachlorkohlenstoff (Merck) in 200 ccm Äther ließ man bei -70° unter stetem Umschütteln eine Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium in 80 ccm Äther langsam zutropfen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die dunkelbraune Lösung, aus der sich Lithiumchlorid abgeschieden hatte, in Wasser gegossen (1.9% LiOH zurück). Die fraktionierte Destillation lieferte:

3.1 g Chlorbenzol vom Sdp.₁₂ $35-37^{\circ}$ und 2.5 g Rückstand.

Das rektifizierte Chlorbenzol siedete bei gewöhnl. Druck bei $131-134^{\circ}$. Es lieferte bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure *p*-Nitrochlorbenzol, das nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei $83.5-84^{\circ}$ schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Aus dem dunkelbraunen harzigen Rückstand konnten keine definierten Verbindungen herausgearbeitet werden.

In einem weiteren Ansatz ließ man zu einer äther. Lösung von 0.4 Mol Phenyl-lithium bei -70° eine Lösung von 0.1 Mol (15.4 g) Tetrachlorkohlenstoff zutropfen (Gesamtvol. 280 ccm). Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde hydrolysiert, wobei 52% LiOH (bezogen auf das angewandte Phenyl-lithium) zurücktitriert wurden. Die Aufarbeitung lieferte 2.5 g Chlorbenzol⁸⁴⁾ und 12 g eines harzigen Rückstandes.

Benzotrichlorid: 0.1 Mol (19.5 g) Benzotrichlorid vom Sdp. 212° bis 214° (Heyl & Co.) in 200 ccm Äther wurde mit 0.1 Mol Phenyl-lithium in 80 ccm Äther bei -70° zur Reaktion gebracht. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch, aus dem sich Lithiumchlorid abgesetzt hatte, in Wasser gegossen (3% LiOH zurück). Die Fraktionierung der äther. Schicht lieferte:

3.1 g Chlorbenzol vom Sdp.₁₂ $35-37^{\circ}$, 6.3 g Benzotrichlorid vom Sdp. _{0.3} $45-51^{\circ}$ und 2.0 g Harz.

Das Chlorbenzol, das unter gewöhnl. Druck bei $131-134^{\circ}$ destillierte, wurde analysiert.

3.916 mg Sbst.: 5.000 mg AgCl.

C_6H_5Cl . Ber. Cl 31.5. Gef. Cl 31.6.

Das Benzotrichlorid hatte bei gewöhnl. Druck den Siedepunkt des Vergleichspräparates 215° . Das im Kolben verbliebene Harz ließ sich nicht weiter aufarbeiten.

⁸⁴⁾ Die Ausbeuten an Chlorbenzol liegen tatsächlich höher, da ein Teil beim Abdestillieren des Äthers mitgenommen wird.

Diphenyl-dichlor-methan: Zu einer Lösung von 0.1 Mol (24 g) Diphenyl-dichlor-methan vom Sdp.₁₂ 168—170° (Heyl & Co.) wurde bei gewöhnl. Temp. 0.1 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther langsam hinzugegeben. Schon bei den ersten Tropfen färbte sich die Lösung hellbraun, und ein farbloser Niederschlag von Lithiumchlorid schied sich aus. Dann setzte eine stürmische Reaktion ein, so daß mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach 15 Min. wurde hydrolysiert (16% LiOH zurück) und die äther. Schicht destilliert.

3.3 g Chlorbenzol vom Sdp.₁₂ 35—37°, 1.0 g Öl vom Sdp.₁ 115—175° und 7 g Harz.

Das Chlorbenzol wurde wieder durch sein *p*-Nitro-Derivat vom Schmp. 83—83.5° charakterisiert. Aus dem höher siedenden Öl schieden sich beim Digerieren mit Äthanol Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 219—220° schmolzen und sich auf Grund der Mischprobe als identisch mit Tetraphenyl-äthylen erwiesen. Beim Einengen der alkohol. Mutterlauge erhielt man Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 91—92° schmolzen und identisch mit Triphenylmethan waren.

Triphenyl-methylchlorid: 0.02 Mol (5.6 g) Tritylchlorid vom Schmp. 109—111° in 100 ccm Äther wurden mit 0.02 Mol Phenyl-lithium in 20 ccm Äther bei Zimmertemperatur vereinigt. Die Lösung, aus der sich bald Lithiumchlorid ausschied, nahm zunächst eine gelbe und später eine dunkelbraune Farbe an. Nach 24 Stdn. hydrolysierte man das Gemisch in Gegenwart von Luftsauerstoff (31% LiOH zurück) und saugte die in Äther unlöslichen Krystalle ab (2.5 g). Nach dem Auskochen mit Benzol verblieben 0.7 g Tritylperoxyd vom Schmp. 179—180°, das mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. 180—181° keine Schmelzpunkterniedrigung zeigte. Die Benzol-Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit konz. Schwefelsäure übergossen. Da er sich völlig löste (orangerote Halochromie), ist die Anwesenheit von Tetraphenyl-methan ausgeschlossen.

Die äther. Mutterlauge hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen öligen Rückstand, der beim Digerieren mit Petroläther weitere 0.3 g Tritylperoxyd lieferte. In den Petroläther war ein rotbraunes Harz (2.7 g) hineingegangen, das kein Chlorbenzol enthielt.

Benzhydrylchlorid: Bei der Vereinigung von 0.05 Mol (10.1 g) Benzhydrylchlorid³⁵⁾ vom Sdp.₁₂ 158—160° und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 80 ccm Äther bei Zimmertemperatur trübte sich die Lösung und geriet ins Sieden. Beim Zutropfen der lithiumorganischen Verbindung beobachtete man eine vorübergehende dunkelbraune Färbung; am Ende der Operation hatte die Lösung einen hellgelben Farbton angenommen und einen farblosen Niederschlag in größerer Menge abgeschieden.

Nach der Hydrolyse (16% LiOH zurück) saugte man die Krystalle ab, befreite die äther. Schicht vom Lösungsmittel und vertrieb den Rückstand mit Methanol. Die hierbei anfallenden Krystalle wurden zusammen mit den vorher abgesaugten aus Eisessig umkrystallisiert. Die bei 207.5—208.5° schmelzende Verbindung war Tetraphenyl-äthan (Mischprobe). Ausb. 2.5 g = 30% d. Theorie.

³⁵⁾ Gilman u. Kirby, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1735 [1926].

2) Austausch von Wasserstoff gegen Lithium.

Benzylchlorid: Zu einer Lösung von 0.1 Mol (12.7 g) Benzylchlorid vom Sdp.₁₂ 65—66° (Merck) in 125 ccm Äther ließ man eine Lösung von 0.1 Mol Phenyl-lithium in 75 ccm Äther bei Zimmertemperatur zutropfen. Die Reaktionslösung begann sich zu trüben, färbte sich hellgelb, und nach wenigen Minuten setzte ein lebhaftes Sieden ein. Nach 24 Stdn. goß man das Gemisch in Wasser (6% LiOH zurück). Die Fraktionierung der äther. Schicht lieferte:

2.7 g Benzylchlorid vom Sdp.₁₂ 65—67°, 4.8 g 1.1.2-Triphenyl-äthan vom Sdp._{0.5} 155—163° und 2.4 g Rückstand.

Das 1.1.2-Triphenyl-äthan erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 53—54°; mit dem Vergleichspräparat³⁶⁾ gab es keine Schmelzpunkterniedrigung. — Aus dem Rückstand ließen sich keine krystallisierten Produkte gewinnen³⁷⁾.

Ein weiterer Ansatz von 0.1 Mol Benzylchlorid und 0.5 Mol Phenyl-lithium lieferte nach entsprechender Aufarbeitung 6.7 g 1.1.2-Triphenyl-äthan (= 52% d. Th., bezogen auf das angesetzte Benzylchlorid) und 4.1 g Rückstand.

Diphenyl-methan (vergl. S. 1478): Eine Mischung von 0.05 Mol (8.4 g) Diphenyl-methan (Schering-Kahlbaum) und 0.05 Mol Phenyl-lithium in 80 ccm Äther überließ man 2 Tage sich selbst. Da in dieser Zeit keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung 1 Stde. auf 100° (im verschlossenen Rohr) erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres fügte man 0.05 Mol (9.1 g) Benzophenon in wenig Äther hinzu, wobei die Lösung in leichtes Sieden geriet. Man goß das Reaktionsgut in Wasser und saugte den entstandenen Niederschlag ab (8.0 g). Die noch unscharf bei 220—230° schmelzende Verbindung hatte nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Äthanol den Schmp: 232.5—233°. Es handelte sich um das erwartete 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthanol, das in einer Ausbeute von 46% d. Th. erhalten wurde.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurde eine Probe des Alkohols in Essigsäureanhydrid gelöst und mit wenig konz. Salzsäure versetzt. Aus der ins Sieden geratenden Lösung schied sich das Tetraphenyl-äthylen vom Schmp. 219—220° ab (Mischprobe).

Benzylfluorid.

Darstellung von Benzylfluorid: 1) Aus Phenyl-diazomethan und Flußsäure: Zur Darstellung des Phenyl-diazomethans wurden nach einer Vorschrift von Staudinger und Gaule³⁸⁾ 42 g Benzaldehydhydrazon in 230 ccm tiefsiedendem Petroläther suspendiert und unter Kühlung und Umschütteln mit 70 g gelbem Quecksilberoxyd, das man in Portionen von 5—10 g hinzugab, oxydiert. Die rotbraune Lösung wurde nach beendeter Reaktion vom Quecksilberschlamm abgossen, über Natrium-

³⁶⁾ Klages u. Heilmann, B. **37**, 1455 [1904].

³⁷⁾ Zusätze von 0.1 Mol Diphenyl-methan bzw. Stilben zu neuen Ansätzen von Benzylchlorid mit Phenyl-lithium (Mol.-Verhältnis 1:1) änderten nichts an dem Reaktionsverlauf, wie die unveränderten Ausbeuten an Triphenyl-äthan und seinen Begleitprodukten bewiesen.

³⁸⁾ B. **49**, 1906 [1916].

sulfat getrocknet und auf -70° abgekühlt. Hierzu ließ man langsam 7 g wasserfreie Flußsäure in 100 ccm Äther zutropfen, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Die hellgelb gewordene Lösung wurde nach mehrstündigem Stehenlassen über Natriumsulfat in der Kälte dekantiert und vom Lösungsmittel befreit. Bei einem Vak. von 55 mm gingen 5.6 g Benzylfluorid vom Sdp. $60-61^{\circ}$ über. Ausb. 18% d. Theorie.

5.519 mg Stbst.: 15.45 mg CO_2 , 3.34 mg H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}$. Ber. C 76.4, H 6.4. Gef. C 76.4, H 6.8.

Das Benzylfluorid erinnert im Geruch an Benzylchlorid, hat aber nicht die tränererregenden Eigenschaften des Chlorids³⁹⁾.

2) Aus Benzyl-trimethyl-ammoniumfluorid: Das nach C. K. Ingold und E. H. Ingold⁴⁰⁾ durch trockne Destillation des Benzyl-trimethyl-ammoniumfluorids erhaltene Benzylfluorid erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem aus Phenyl-diazomethan hergestellten Fluorid.

Umsetzung des Benzylfluorids mit Phenyl-lithium: Zu einer Lösung von 0.05 Mol Benzylfluorid (5.5 g) in 55 ccm Äther fügte man eine Lösung von 0.05 Mol Phenyl-lithium in 45 ccm Äther. Die Mischung erwärmte sich nach 20 Min. bis zum Sieden des Äthers, und es schied sich ein gallertartiger Niederschlag von Lithiumfluorid ab. (Ein entsprechender Ansatz mit Benzylchlorid erwärmte sich bereits nach 4 Min. bis zum Sieden des Lösungsmittels, obwohl erst ein Drittel der Phenyl-lithium-Lösung hinzugefügt war.) Nach 3-stdg. Stehenlassen wurde hydrolysiert (10% LiOH zurück). Die fraktionierte Destillation lieferte:

2.0 g Diphenyl-methan vom Sdp.₁₂ $130-132^{\circ}$, 1.7 g Triphenyl-äthan vom Sdp._{0.5} $154-161^{\circ}$ und 0.7 g Rückstand.

Das Diphenyl-methan erstarrte beim Animpfen mit einem Vergleichspräparat und gab mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung ($25-26^{\circ}$). Das 1.1.2-Triphenyl-äthan schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei $53-54^{\circ}$ (Mischprobe).

Benzalchlorid: Zu einer Lösung von 0.1 Mol (16.1 g) Benzalchlorid vom Sdp. $203-205^{\circ}$ (Heyl & Co.) in 100 ccm Äther ließ man bei Zimmertemperatur 0.1 Mol Phenyl-lithium in 75 ccm Äther zutropfen. Das Gemisch reagierte so lebhaft, daß auf -10° gekühlt wurde. Nach 1 Stde. wurde es in Wasser gegossen (6% LiOH zurück). Bei der Destillation der äther. Schicht gewann man 7 g Benzalchlorid vom Sdp. $203-205^{\circ}$ zurück. Im Kolben verblieben 3.2 g eines undefinierbaren Harzes. Chlorbenzol wurde nicht gefunden.

3) Abspaltung von Halogenwasserstoff.

ω -Brom-styrol: 0.05 Mol (9.1 g) ω -Brom-styrol⁴¹⁾ vom Sdp.₁₂ 98° bis 99° in 46 ccm Äther wurden bei Zimmertemperatur mit 0.1 Mol Phenyl-lithium in 54 ccm Äther vereinigt, wobei eine starke Erwärmung zu beobachten war. Nach dem Erkalten fügte man eine Lösung von 0.05 Mol (9.1 g) Benzophenon in wenig Äther gelöst hinzu, wobei unter Erwärmung ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 Stde. hydrolysierte man das Gemisch (54%

³⁹⁾ Vergl. dazu Chao-Lun-Tseng u. Mitarbb., C. 1936 II, 295.

⁴⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2249.

⁴¹⁾ Nef, A. 308, 267 [1899].

LiOH zurück) und saugte den Niederschlag ab. Nach dem Verjagen des Äthers vereinigte man den Kolbenrückstand mit dem Abgesaugten und kristallisierte das erhaltene Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol aus Ligroin + Benzol um. Es schmolz bei 81—82° und gab mit dem nach Nef⁴²⁾ dargestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausb. 13.5 g = 95% d. Theorie. Tiefrote Halochromie mit konz. Schwefelsäure.

ω -Chlor-styrol: Eine Mischung von 0.05 Mol (6.9 g) ω -Chlor-styrol⁴³⁾ vom Sdp.₁₂ 79—81° und 0.1 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther erwärmte sich bald bis zum Sieden des Lösungsmittels, wobei sich ein Niederschlag von Lithiumchlorid absetzte. Nach dem Erkalten ließ man noch 15 Min. stehen und hydrolysierte die Lösung (52% LiOH zurück). Die Fraktionierung der Ätherschichten lieferte:

3.6 g Phenyl-acetylen vom Sdp. 141—143° (70% d. Th.) und 0.6 g Chlorstyrol zurück.

Ein zweiter Ansatz von 0.05 Mol Chlorstyrol und 0.05 (!) Mol Phenyl-lithium in 100 ccm Äther (bei 0°) wurde nach beendeter Reaktion mit 0.05 Mol Benzophenon in wenig Äther versetzt. Nach der Hydrolyse saugte man den unlöslichen Niederschlag ab (4.2 g), der nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 81—82° schmolz und aus reinem Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol bestand (Mischprobe). Aus dem Filtrat ließen sich nach dem Verjagen des Äthers 3.3 g Chlorstyrol vom Sdp.₁₂ 79—82° zurückgewinnen. Den Kolbenrückstand behandelte man zur Entfernung des Benzophenons mit Wasserdampf. Das verbliebene Öl erstarrte und wurde mit Cyclohexan ausgezogen, wobei die Hauptmenge des ebenfalls entstandenen Tritanols ungelöst blieb. Beim Einengen der Mutterlauge schieden sich Krystalle ab, die bei 76—78° schmolzen und nach dem Umkristallisieren aus Ligroin weitere 0.3 g Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol vom Schmp. 80° bis 81° lieferten. Gesamtausbeute 4.5 g = 32% d. Theorie.

Um die mögliche lithiumorganische Zwischenverbindung $C_6H_5 \cdot C(Li) : CHCl$ zu fassen, wurde ein dritter Ansatz mit 0.05 Mol Chlorstyrol und 0.05 Mol Phenyl-lithium bei — 30° zur Reaktion gebracht und nach 15 Min. mit 0.05 Mol Benzophenon versetzt. Nach weiteren 25 Min. hydrolysierte man das Gemisch (84% LiOH zurück) und gewann 4.3 g Chlorstyrol zurück. Außerdem wurde mit Benzophenon durchsetztes Tritanol gefunden. Fraktionierte Krystallisation und Halochromie der einzelnen Fraktionen (gleichbleibende orangefarbene Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure) schließen die Anwesenheit weiterer Carbinole aus.

tert. Butyljodid: 0.05 Mol (9.2 g) *tert.* Butyljodid vom Sdp. 97—98° (Heyl & Co.) wurden mit 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 100 ccm Äther vereinigt und im verschlossenen Rohr 1 Stde. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf — 70° öffnete man das Rohr und verband es mit zwei hintereinandergeschalteten Waschflaschen, die je 25 ccm einer *n*-Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (— 15°) enthielten.

Bei langsamer Erwärmung des Rohres entwich das Isobutylen, das mit dem vorgelegten Brom Isobutylen dibromid bildete. Zur Bestimmung der Ausbeute wurden die Vorlagen mit wäßr. Kaliumjodid-Lösung geschüttelt,

⁴²⁾ A. 308, 282 [1899].

⁴³⁾ H. Biltz, A. 296, 266 [1897].

und das ausgeschiedene Jod titrierte man mit 0.1-n. Natriumthiosulfat zurück. Ausbeute an Isobutylen 60% d. Theorie.

Die äther. Lösung lieferte bei der Hydrolyse 8% LiOH zurück. Aus der äther. Schicht ließen sich durch fraktionierte Destillation 0.5 g *tert.* Butyljodid vom Sdp. 95—98° zurückgewinnen⁴⁴⁾.

Cyclohexyljodid: Läßt man 0.05 Mol (10.5 g) Cyclohexyljodid vom Sdp.₁₂ 69—71° (Heyl & Co.) und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 50 ccm Äther bei Zimmertemperatur stehen, so tritt auch innerhalb von 2 Tagen keine nennenswerte Reaktion ein (96% LiOH zurück). Erhitzt man dagegen das Gemisch im verschlossenen Rohr 1 Stde. auf 100°, dann erfolgt eine Umsetzung, wie die Titration des hydrolysierten Gemisches zeigt. Da nur 14% LiOH zurückzutitrieren sind, so haben sich 86% LiJ gebildet.

Die äther. Schicht wurde vom Lösungsmittel befreit, wobei das entstandene Cyclohexen mitgeführt wurde. Die Titration des äther. Destillats mit einer äther. Bromlösung bei —15° ergab eine Ausbeute von 71% d. Th. an Cyclohexen. Der Kolbenrückstand lieferte 1.6 g Cyclohexyljodid vom Sdp.₁₂ 69—71° zurück. Phenyl-cyclohexan ließ sich nicht nachweisen.

Zusatz von Benzophenon oder festem Kohlendioxyd zu dem aus Cyclohexyljodid und Phenyl-lithium erhaltenen Gemisch lieferte keine anderen als die beschriebenen Reaktionsprodukte.

Cyclohexylfluorid: Das Cyclohexylfluorid wurde nach v. Grosse und Linn⁴⁵⁾ dargestellt und hatte den Schmp. 12—13°.

Eine Mischung von 0.05 Mol (5.1 g) Cyclohexylfluorid und 0.05 Mol Phenyl-lithium in insgesamt 50 ccm Äther wurde im verschlossenen Rohr 1 Stde. auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres, an dessen Wandungen sich Lithiumäthylat in farblosen Krystallen abgesetzt hatte, entwich Äthylen. Bei der nachfolgenden Hydrolyse konnten 90% LiOH zurücktitriert werden; demnach hatten sich nur 10% des Lithiums mit Fluor zu Lithiumfluorid vereinigt. Aus der äther. Lösung konnten 2.7 g Cyclohexylfluorid vom Sdp. 97—100° zurückgewonnen werden.

Zur Charakterisierung des Lithium-äthylats wurde bei einem zweiten Ansatz von den abgeschiedenen Krystallen dekantiert und mit wenig absol. Äther nachgewaschen. Den Rückstand setzte man mit einer Lösung von 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in wenig Äther um, entfernte das überschüssige Säurechlorid durch Umschütteln mit Natronlauge und verjagte den Äther. Es verblieb eine krystalline Substanz vom Schmp. 92—93°, die mit dem vergleichsweise hergestellten 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Um ein mögliches Metallierungsprodukt des Cyclohexylfluorids nachzuweisen, wurde ein dritter Ansatz mit 0.05 Mol (9.1 g) Benzophenon versetzt. Nach der Hydrolyse und Wasserdampfdestillation zur Beseitigung des noch vorhandenen Benzophenons erhielt man lediglich Tritanol vom Schmp. 158—160° (Mischprobe und orangerote Halochromie).

⁴⁴⁾ Bei einem gleichen Ansatz mit *tert.* Butylchlorid hatten sich im Rohr farblose Krystalle von Lithium-äthylat abgeschieden, das mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid den zugehörigen Ester vom Schmp. 92—93° lieferte (Näheres s. weiter unten).

⁴⁵⁾ Journ. org. Chemistry 3, 26 [1938].