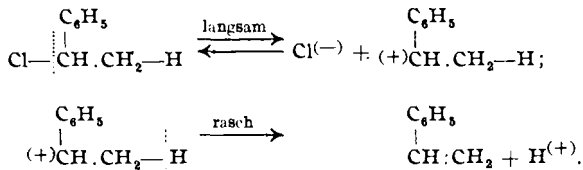


### 58. Georg Wittig und Günther Harborth: Über den Chemismus der Halogenwasserstoff-Abspaltung aus ungesättigten Halogeniden mittels Phenyl-lithiums.

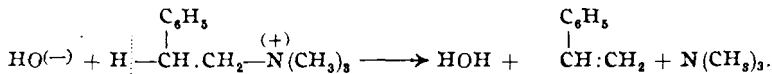
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 8. Februar 1944.)

Ingold und Mitarbeiter<sup>1)</sup> konnten auf reaktionskinetischer Basis nachweisen, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung bei gesättigten Halogeniden wie dem Phenäthylchlorid in einer Lösung von Ameisensäure oder flüssigem Schwefeldioxyd mit der ionogenen Abtrennung des Halogens einsetzt, wonach sich das Proton vom Nachbarkohlenstoff löst:

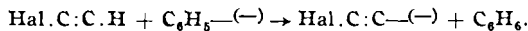


Die in pseudomonomolekularer Reaktion erfolgende Dissoziation des Halogenids bestimmt als die langsame Reaktion die Ordnung des Vorgangs.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Styrolbildung aus Phenäthyl-trimethyl-ammoniumchlorid. Hier richtet sich der Angriff des Reagenses (Hydroxyl-Ionen) gegen das Proton, das in bimolekularer Reaktion abgelöst wird:

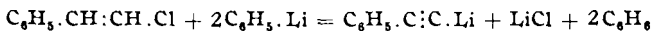


Das abweichende Verhalten der gesättigten und der ungesättigten Halogenide bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung unter der Einwirkung von Phenyl-lithium wurde in der vorangehenden Arbeit ebenfalls mit den wechselnden Angriffspunkten im Halogenid gedeutet. Bei den gesättigten Verbindungen wird zuerst das Halogen-Ion abgetrennt, während bei den ungesättigten Halogeniden zuerst ein Proton unter der Einwirkung des protonenempfangenden Phenyl-Anions abgespalten wird, da das Halogen an der Kohlenstoffdoppelbindung zu fest haftet:



Durch die negative Aufladung des Kohlenstoffs wird das Halogen am Nachbarkohlenstoff so gelockert, daß es sich unter Acetylen-Bildung abspalten kann.

Um tiefer in den Chemismus der Halogenwasserstoff-Abspaltung ungesättigter Halogenide eindringen zu können, wurde die Umsetzung mit Phenyl-lithium reaktionskinetisch untersucht. Ein geeignetes Objekt hierfür war das Styrylchlorid, da dieses mit dem lithiumorganischen Reagens praktisch quantitativ Lithium-phenyl-acetylenid unter Abspaltung von Lithiumchlorid liefert:



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1937, 1271, 1280; vergl. Hückel, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, Bd. I, S. 595, Leipzig 1943.

Zur Bildung von Phenylacetylen sind zwei Mol. Phenyl-lithium erforderlich, da jenes in Lithium-acetylenid übergeht, das nun nicht mehr in den Reaktionsgang eingreift.

Der Konzentrationsabfall der Reaktionspartner läßt sich messend verfolgen, wenn man die Umsetzung nach bestimmten Zeitstufen durch Ein gießen des Gemisches in Wasser abbricht und nun die Abnahme der LiOH-Konzentration, die durch die Bildung von LiCl bedingt ist, titrimetrisch von Fall zu Fall bestimmt. Für die Herstellung einer Phenyl-lithium-Lösung von bekanntem Gehalt waren wegen der Sauerstoff- und Wasser-Empfindlichkeit der metallorganischen Verbindung einige Schwierigkeiten zu überwinden, die im Versuchsteil näher beschrieben sind. Die Anfangskonzentration  $a$  für Styrylchlorid war stets 0.05 Mol/l Äther, die Anfangskonzentration  $b = 2a$  für Phenyl-lithium entsprechend 0.1 Mol/l.  $x$  bedeutet das in der Zeit  $t$  (in Min.) umgesetzte Styrylchlorid (in Mol/l), das der titrimetrisch bestimmbar Menge LiCl äquivalent ist.

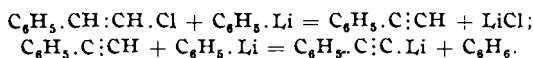
Zunächst wurden Meßreihen bei einer Temperatur von 20° ausgeführt. Da aber die Umsetzung bei dieser Temperatur unter den angewandten Konzentrationsverhältnissen noch reichlich schnell verläuft, eine stärkere Verdünnung jedoch zu größeren Meßgenauigkeiten führt, wählte man später die Reaktionstemperatur 0°. Die aus 2 Versuchsreihen bei 20° und 0° erhaltenen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tafeln zusammengefaßt; weiteres tabellarisches Material findet man im Versuchsteil.

Wenn der Konzentrationsabfall des Styrylchlorids  $a - x$  in der Zeit  $t$  einer Reaktion 1. Ordnung entspricht, dann gilt die Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x); \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Eine monomolekulare Reaktion würde sich herauschälen, wenn die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Styrylchlorid durch eine Ionen-dissoziation eingeleitet wird, wie sie Ingold und Mitarbeiter bei gesättigten Halogeniden nachweisen konnten.

Wenn aber erst unter der Einwirkung von Phenyl-lithium Chlor-Ionen (oder Protonen) vom Kohlenstoff gelöst werden, dann sollte man eine Reaktion 2. Ordnung erwarten. Dabei ist für die Beurteilung der Konstanz der  $k_2$ -Werte dem Umstand Rechnung zu tragen, daß das entstandene Phenyl-acetylen mit dem Phenyl-lithium unter Bildung von Lithium-phenyl-acetylenid weiterreagiert — entsprechend der Stufenfolge:



Es gilt daher die Grundgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(2a-x-f(x)),$$

da die Konzentrationsabnahme des Phenyl-lithiums (Anfangskonzentration  $2a$ ) außer durch  $x$  (gegeben durch die entstandene Menge LiCl) weiterhin durch die Variable  $f(x)$  bestimmt wird, deren Größe von der Geschwindigkeit der Folgereaktion (Bildung von Lithium-phenyl-acetylenid) abhängt. Für den Grenzfall, daß die Folgereaktion unendlich langsam abläuft, wird  $f(x) = 0$  und damit:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(2a-x); \quad k_2 = \frac{1}{at} \ln \frac{2a-x}{2(a-x)}$$

Für den anderen Grenzfall, daß die Folgereaktion unendlich rasch verläuft, wird  $f(x) = x$  und damit:

$$\frac{dx}{dt} = k_1'(a-x)(2a-2x); k_1' = \frac{x}{2at(a-x)}$$

Da die Umsetzung von Phenyl-acetylen mit Phenyl-lithium erfahrungsgemäß praktisch augenblicklich erfolgt, so ist zu erwarten, daß sich die  $k_2$ -Werte stark den aus der zweiten Gleichung errechneten Größen nähern, sofern die Umsetzung bimolekular verläuft.

Tafel 1.

Umsetzung von Chlorstyrol mit Phenyl-lithium bei 20°.

t	x	$k_1$	$k_2$	$k_1'$	$k_2$
2.3	0.0200	0.22	2.5	2.99	39
4.8	0.0280	0.17	2.05	2.65	43
8.2	0.0330	0.13	1.65	2.4	47
13.4	0.0360	0.095	1.2	1.9	44
20.0	0.0385	0.07	0.9	1.7	45
36.4	0.0410	0.05	0.65	1.25	41

Tafel 2.

Umsetzung von Chlorstyrol mit Phenyl-lithium bei 0°.

t	x	$k_1$	$k_2$	$k_1'$	$k_2$
3	0.0070	0.050	0.52	0.54	5.9
7	0.0128	0.042	0.45	0.49	5.9
10	0.0166	0.040	0.44	0.50	6.2
15	0.0202	0.0345	0.39	0.45	6.05
20	0.0230	0.031	0.35	0.43	6.1
35	0.0282	0.024	0.28	0.37	6.1
50	0.0314	0.020	0.25	0.34	6.2
80	0.0344	0.0145	0.185	0.28	5.8
120	0.0372	0.011	0.15	0.24	5.9
180	0.0394	0.009	0.12	0.21	5.9
300	0.0418	0.006	0.09	0.17	6.1

Die reaktionskinetischen Messungen liefern das Ergebnis, daß der Konzentrationsabfall des Styrylchlorids nicht einer Umsetzung 1. Ordnung entspricht. Aber auch eine Reaktion 2. Ordnung ist hier ausgeschlossen, da die  $k_2$ -Werte für beide Grenzfälle einen sehr starken Gang zeigen, und da somit auch alle Übergangsmöglichkeiten zwischen diesen Extremen einen mit zunehmenden Reaktionszeiten fallenden Gang aufweisen müssen.

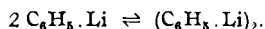
Setzt man aber die Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(2a-2x)^2; k_2 = \frac{x}{8a^2t} \cdot \frac{2a-x}{(a-x)^2}$$

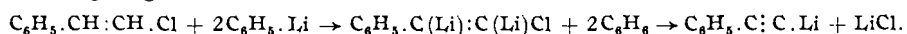
( $a$  = Anfangskonzentration des Styrylchlorids,  $2a$  = Anfangskonzentration des Phenyl-lithiums,  $x$  = umgesetzte Menge Styrylchlorid in Mol/l,  $2x$  = umgesetzte Menge Phenyl-lithium in Mol/l), so findet man bei den er-

rechneten  $k_3$ -Werten, abgesehen von einer durch Meßfehler bedingten Streuung, keinen Gang mehr. Die Konstanz der gefundenen Werte ist befriedigend. Es handelt sich hier demnach um einen in der Reaktionskinetik seltenen Fall, um eine Reaktion 3. Ordnung.

Sofern nicht eine „mehrgleisige Umsetzung“ diese Reaktionsordnung vortäuscht, ist das Ergebnis so zu deuten, daß zur Bildung von Phenylacetylenid der Zusammenstoß von zwei Mol. Phenyl-lithium mit einem Mol. Chlorstyrol erforderlich ist — möglicherweise über das vorgelagerte Gleichgewicht:



Es ist daher naheliegend, diesen Angriff der lithiumorganischen Verbindung folgendermaßen zu formulieren:

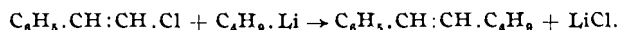


Danach werden also beide verfügbaren Wasserstoffatome gleichzeitig gegen Lithium ausgetauscht, bzw. als Protonen herausgespalten, bevor die Abspaltung von Lithiumchlorid erfolgt.

Um diesen bemerkenswerten Befund auf breitere Versuchs-Basis zu stellen, wurde nun auch das Verhalten des Styrylchlorids gegenüber Butyllithium reaktionskinetisch untersucht. Da dieses zum Unterschied von Phenyl-lithium auch in Benzol löslich ist, so wäre hier die Möglichkeit gegeben, die Umsetzungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel zu studieren. Außerdem lassen sich wegen der Löslichkeit des Butyl-lithiums in Benzol salzfreie Lösungen herstellen, während Phenyl-lithium-Lösungen stets Lithiumbromid von der Darstellung her enthalten. Von dem Einfluß der Lithiumsalze und der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwarteten wir eine Klärung der Frage, ob das lithiumorganische Reagens, das in Äther zu einem geringen Bruchteil in Phenylanionen und Lithiumätherat-Kationen zerfallen dürfte, in der ionogenen oder nichtdissoziierten Form wirksam ist.

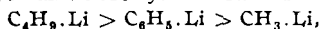
Zunächst zeigte sich, daß Butyl-lithium mit Chlorstyrol sehr viel schneller als Phenyl-lithium reagiert, gemäß dem bereits bekannten wirksameren Verhalten des Butyl-lithiums<sup>2)</sup>. Phenylacetylenid bildet sich aber in Äther zu rasch, als daß eine reaktionskinetische Messung durchführbar ist.

Da metallorganische Umsetzungen erfahrungsgemäß in unpolaren Lösungsmitteln langsamer erfolgen, wurde nun die Einwirkung von Butyllithium auf Chlorstyrol in Benzol untersucht. Eine reaktionskinetische Analyse des Vorgangs, der bei 50° in etwa 24 Stdn. zu Ende ging, war aber unmöglich, da sich in Benzol neben Phenylacetylenid Phenylhexen bildet, das seine Entstehung dem folgenden Prozeß verdankt<sup>3)</sup>:



Schließlich gelangte das 1-Phenyl-2-chlor-propen-(1) zur Untersuchung, da dieses Halogenid, das nur ein Wasserstoffatom an der Kohlen-

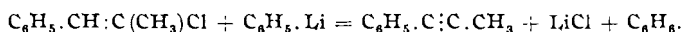
<sup>2)</sup> Erfahrungsgemäß bilden die 3 leicht zugänglichen lithiumorganischen Verbindungen Butyl-, Phenyl- und Methyl-lithium eine Reihe



in der die Reaktionsfähigkeit von rechts nach links stark zunimmt.

<sup>3)</sup> Nach Marvel u. Mitarbb. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2323 [1927]) bildet Styrylbromid mit Butyl-lithium in Petroläther neben Phenylhexen 1.4-Diphenylbutadien-(1.3), in Äther dagegen Phenylacetylenid.

stoffdoppelbindung zur Verfügung hat, in bimolekularer Reaktion das zugehörige Acetylderivat liefern sollte:



Die Umsetzung des methylierten Chlorstyrols mit Phenyl-lithium verläuft sehr träge. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung der sich rot färbenden Lösung war auch nach mehreren Tagen noch nicht beendet. Da die Reaktion nicht eindeutig abläuft (neben Phenyl-methyl-acetylen wurde ein undefinierbares Harz gebildet), so mußte von einer reaktionskinetischen Untersuchung abgesehen werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Präparativer Teil.

Umsetzung von  $\omega$ -Chlor-styrol mit Phenyl-lithium in Äther<sup>4)</sup>.

Umsetzung von  $\omega$ -Chlor-styrol mit Butyl-lithium in Äther.

Zu einer Lösung von 0.0166 Mol (23 g)  $\omega$ -Chlor-styrol vom Sdp.<sub>12</sub> 79—80° in 5 ccm absol. Äther ließ man bei anfänglich langsamer Tropfenfolge 0.033 Mol Butyl-lithium<sup>5)</sup> in 45 ccm Äther zufließen. Die Lösung färbte sich unter Aufsieden des Äthers braun und schied einen feinpulvrigen Niederschlag von Lithiumchlorid ab. Nach etwa 10 Min. goß man den Ansatz in Wasser (52% LiOH zurück) und fraktionierte die äther. Schicht, wobei man 1.4 g Phenyl-acetylen vom Sdp. 140—142° gewann; Ausb. 82%.

Ein zweiter Ansatz von 0.025 Mol Chlorstyrol und 0.05 Mol Butyl-lithium in 150 ccm Äther wurde nach kurzem Stehenlassen mit 0.025 Mol Benzophenon versetzt. Nach 90 Min. goß man das Gemisch in Wasser (54% LiOH zurück) und befreite die äther. Schicht vom Lösungsmittel. Das erhaltene Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin + Benzol bei 81—82°<sup>6)</sup>. Ausb. 6.6 g = 93% d. Theorie.

Umsetzung von  $\omega$ -Chlor-styrol mit Butyl-lithium in Benzol.

Eine Lösung von 0.025 Mol Chlorstyrol und 0.05 Mol Butyl-lithium in 120 ccm Benzol wurde im verschlossenen Rohr 22 Stdn auf 50° erhitzt. Die hellbraune Lösung, die am Boden einen farblosen Niederschlag von Lithiumchlorid abgesetzt hatte, wurde hydrolysiert (54% LiOH zurück). Nach wiederholtem Ausäthern der wäßr. Schicht und nach dem Verjagen der Lösungsmittel erhielt man durch fraktionierte Destillation 0.5 g Phenyl-acetylen vom Sdp.<sub>20</sub> 30—35°, 2.1 g 1-Phenyl-hexen-(1) vom Sdp.<sub>12</sub> 101 bis 105° und einen braunen zähflüssigen Rückstand.

Darstellung von 1-Phenyl-2-chlor-propen-(1).

Propenyl-benzol wurde nach einer Vorschrift von Prévost und Mitarbb.<sup>7)</sup> aus Phenyl-äthyl-carbinol (Sdp.<sub>11</sub> 98—100°) gewonnen, das in Anteilen von je 10 g bei gewöhnl. Druck über Kaliumbisulfat destilliert

<sup>4)</sup> Bereits bei Wittig u. Witt beschrieben, B. 74, 1490 [1941].

<sup>5)</sup> Dargestellt nach Ziegler u. Colonius (A. 479, 145 [1930]) aus Butylchlorid und Lithium in Äther. Der Gehalt der Lösung an Butyl-lithium wurde bestimmt.

<sup>6)</sup> Nef, A. 308, 282 [1899]. <sup>7)</sup> C. 1934 I, 3740.

wurde<sup>8)</sup>. Der entstandene Kohlenwasserstoff siedete bei 59—62° (11 mm). Ausb. 55—60%.

$C_9H_{10}$ . Ber. C 91.5, H 8.5. Gef. C 90.8, H 8.8.

[ $\alpha,\beta$ -Dichlor-propyl]-benzol: In eine Lösung von Propenylbenzol in Chloroform leitete man unter Eiskühlung so lange Chlor ein, bis die Lösung eine blaßgrünliche Farbe angenommen hatte. Das entstandene Dichlorid siedete bei 110—113° (11 mm). Ausb. 75%.

$C_9H_8Cl_2$ . Ber. C 57.2, H 5.3. Gef. C 57.8, H 5.6.

1-Phenyl-2-chlor-propen-(1): Zur Abspaltung von HCl aus [ $\alpha,\beta$ -Dichlor-propyl]-benzol wurde eine Mischung des Dichlorids mit der äquival. Menge Kaliumhydroxyd in absol. Äthanol<sup>9)</sup> 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und dann der Alkohol abdestilliert. Den Rückstand versetzte man mit Wasser und schüttelte ihn mit Äther aus. Wie die Titration der wäßr. Schicht zeigte, hatte sich das Kaliumhydroxyd praktisch vollständig umgesetzt. Nach wiederholter fraktionierter Destillation über einer Kolonne (Raschig-Perlen) erhielt man ein Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 83—87°. Ausb. 70%.

$C_9H_8Cl$ . Ber. C 70.8, H 5.9. Gef. C 70.4, H 6.0.

Umsetzung von 1-Phenyl-2-chlor-propen-(1) mit Phenyl-lithium.

Beim Vereinigen von 0.05 Mol (7.6 g) Phenyl-chlor-propen mit 0.05 Mol Phenyl-lithium in 60 ccm Äther bei etwa 20° wurde keine Selbsterwärmung beobachtet, sondern lediglich das Auftreten einer hellbraunen Farbe und einer schwachen Trübung der Lösung. Der Farbton vertiefte sich und ging mit fortschreitender Reaktion in ein schönes Dunkelrot über. Nach 4-tägigem Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt, wobei die rote Farbe verschwand. Die nachfolgende Destillation lieferte 2 g Phenyl-methyl-acetylen und Phenyl-chlor-propen vom Sdp.<sub>11</sub> 68—78°, ferner 3 g Phenyl-chlor-propen vom Sdp.<sub>11</sub> 79—83°. Rückstand ein dunkelbraunes Harz. Die Reindarstellung der Acetylenverbindung ließ sich aus äußeren Gründen nicht durchführen.

## B. Methodisches und Apparatives zur Einstellung von lithiumorganischen Lösungen.

(Mitbearbeitet von Wilhelm Merkle<sup>10)</sup>.)

Bei der Herstellung einer lithiumorgan. Lösung von genau bestimmtem Gehalt ist zu berücksichtigen, daß metallorgan. Verbindungen sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff sind; außerdem, daß sich ein Teil

<sup>8)</sup> Die Darstellung von Propenylbenzol aus [ $\alpha$ -Chlor-propyl]-benzol, das durch Einleiten von HCl in Phenyl-äthyl-carbinol gewonnen wurde, lieferte ein Präparat, das nicht halogenfrei zu erhalten war. Destillierte man das Chlorpropylbenzol bei gewöhnl. Druck über Kupferpulver oder Pottasche allein, so spaltete sich kein HCl ab. Erst mit Kupferpulver und Pottasche zusammen trat die gewünschte Reaktion ein. Versuche, das HCl durch Destillation des Chlorids über Kupfer(I)-chlorid oder Zinkchlorid abzuspalten, führten zur Polymerisation des intermediär entstehenden Propenylbenzols.

<sup>9)</sup> Eine mit amylalkohol. Ätzkali durchgeführte Abspaltung von HCl ergab ein Präparat gleichen Siedepunktes; ein Beweis dafür, daß sich in äthanolischer Lösung keine Äthoxyverbindung gebildet hatte.

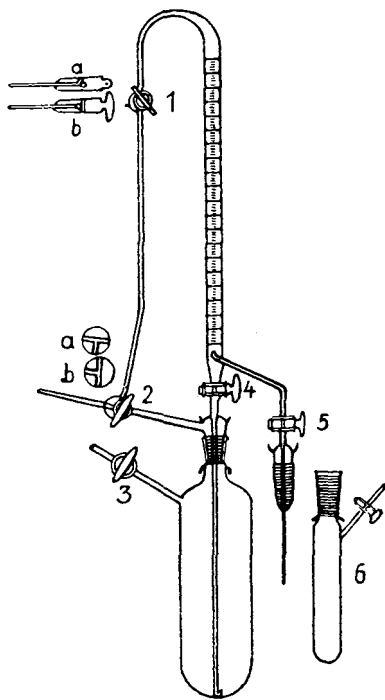
<sup>10)</sup> Dissertat. Freiburg i. Br., 1942, S. 83ff.

des z. B. aus Brombenzol und Lithium dargestellten Phenyl-lithiums mit den Verunreinigungen des als Lösungsmittel verwendeten Äthers (z. B. Äthanol), ein geringer weiterer Anteil auch mit dem Äther selbst unter Bildung von Lithiumäthylat umgesetzt. Diese Zersetzungsprodukte täuschen bei der acidimetrischen Gehaltsbestimmung der Phenyl-lithium-Lösungen eine zu hohe Konzentration an metallorgan. Verbindung vor. Um diese Fehlerquellen auszuschalten, wurde eine Bürette entwickelt, die eine Titration unter Stickstoff gestattet<sup>11)</sup>.

### Beschreibung und Handhabung der Bürette.

Die Apparatur besteht aus dem Vorratsgefäß, der mittels Normalschliff aufgesetzten Meßbürette und den als Titrationsvorlagen verwendeten Schlenk-Röhrchen, die ebenfalls mit Normalschliff an die Bürette anzuschließen sind. Hahn 1 ist ein Schwanzhahn mit einer Längsbohrung und einer Bohrung, die nach außen führt; Hahn 2 ist ein Dreiweghahn; die übrigen Hähne sind gewöhnl. Durchgangshähne.

Zur Füllung mit Stickstoff (Reinstickstoff der Osram-Werke Berlin) wird die Bürette auf den Kopf gestellt und Hahn 2, der in Stellung b steht, an die Stickstoffleitung angeschlossen. Hahn 1 steht in Stellung b, Hahn 3 und 4 sind geöffnet und Hahn 5 geschlossen. Man läßt nun etwa 20—30 Min. Stickstoff durchströmen, wobei die Luft durch Hahn 3 entweichen kann. Dann wird die Apparatur wieder umgedreht, der Dreiweghahn 2 und Hahn 4 geschlossen und die Stickstoffleitung mit Hahn 3 verbunden. Man nimmt die Meßbürette ab und drückt nun mit Stickstoff die Phenyl-lithium-Lösung durch einen Heber in das Vorratsgefäß, das danach mit einem Normalschliffstopfen verschlossen wird. Nachdem die Bürette gegebenenfalls noch einmal kurz mit Stickstoff durchspült ist (Hahn 2 und Hahn 1 in Stellung b, Hahn 4



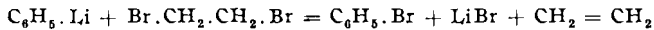
Abbild. 1.

geöffnet, zweite Stickstoffleitung an Hahn 2), wird Hahn 4 geschlossen und Hahn 2 in Stellung a gebracht, um die Luft aus dem Kernschliff der Meßbürette herauszudrücken. Dann setzt man die Bürette auf das Vorratsgefäß, schließt den Hahn 3 und nimmt die zweite Stickstoffleitung von diesem Hahn ab. Nun muß noch die Luft aus der Capillare am Hahn 5 entfernt werden. Zu diesem Zweck wird Hahn 2 in Stellung b gebracht, Hahn 4 geschlossen und Hahn 5 geöffnet. Nach kurzem Durchspülen wird Hahn 5 geschlossen, und bis zum Gebrauch wird über die Capillare eine Schutzhülle mit Schliff geschoben. Die Stickstoffleitung bleibt nun immer am Hahn 2.

<sup>11)</sup> Vergl. Ziegler u. Colonius, A. 479, 145 [1930].

## Titration der Phenyl-lithium-Lösung.

Da die im Vorratsgefäß befindliche Phenyl-lithium-Lösung durch Zersetzungsprodukte wie Lithiumäthylat verunreinigt ist, führt die acidimetrische Titration nach der Hydrolyse der metallorgan. Lösung zur Ermittlung des Gesamtalkalis. Hiervon ist das durch die alkal. Zersetzungsprodukte bedingte Restalkali abzuziehen, um den Gehalt an Phenyl-lithium festzulegen. Zu diesem Zwecke wird ein weiterer Anteil der Phenyl-lithium-Lösung mit Äthylendibromid entsprechend dem Schema<sup>12)</sup>:



umgesetzt, wobei Metallorganisches „neutralisiert“ wird. Die nachfolgende acidimetrische Titration führt nun zur Bestimmung des Restalkalis.

Bestimmung des Gesamtalkalis: Hahn 2 und 1 werden in Stellung a gebracht, Hahn 4 geöffnet und Hahn 5 geschlossen. Nun drückt man mit Stickstoff die Lösung aus dem Vorratsgefäß in die Bürette. Dann wird Hahn 2 auf b gestellt, der Stickstoff durch einen Hahn in der Zuleitung ins Freie gelassen, Hahn 4 geschlossen und Hahn 1 in Stellung b gebracht. Hierauf wird die Capillare durch kurzes Öffnen des Hahnes 5 mit Lösung gefüllt. Die Bürette ist jetzt fertig zum Ablassen der zu bestimmenden metallorgan. Lösung.

Man läßt aliquote Teile davon in Wasser einlaufen und titriert die alkal. Lösung mit 0.1-n.HCl in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator, wobei zu beachten ist, daß die Kohlensäure der Luft ausgeschlossen wird.

Der Rest der lithiumorgan. Lösung kann wieder in das Vorratsgefäß zurückgelassen werden, wenn man Hahn 4 öffnet und Hahn 3 kurz öffnet.

Bestimmung des Restalkalis: Die Bürette wird in der oben beschriebenen Weise mit der lithiumorgan. Lösung gefüllt. In das vorher mit Stickstoff gefüllte Schlenk-Röhrchen 6 gibt man einen Überschuß an frisch dest. Äthylendibromid und hängt es dann mittels einer Spiralfeder an den Schliff der Capillare, deren Spitze dicht über dem Flüssigkeitsniveau enden muß, damit ein Verspritzen der lithiumorgan. Lösung an die innere Wandung des Rohres vermieden wird. Hierauf läßt man einen aliquoten Teil der Phenyl-lithium-Lösung zulaufen. Der Sicherheit halber wird die Umsetzung mit dem Äthylendibromid durch Erwärmen des Schlenk-Rohres im Paraffinbad auf etwa 60° zu Ende geführt; hierbei erhitzt man zweckmäßig so lange, bis der Äther verdampft ist. Nach der Zugabe von Wasser titriert man das Restalkali in der Weise zurück, daß man einen abgemessenen Überschuß von 0.1-n.HCl hinzufügt, das mit einem Stopfen verschlossene Rohr durchschüttelt und schließlich mit 0.1-n.Natronlauge zurücktitriert.

## Herstellung einer Phenyl-lithium-Lösung von bestimmter Konzentration.

Auf die oben angegebene Weise wird zunächst der genaue Phenyl-lithium-Gehalt der Lösung bestimmt. Um nun die Lösung auf die gewünschte Konzentration zu bringen, ist zu berücksichtigen, daß beim Verdünnen mit Äther dessen Verunreinigungen einen geringen Teil der metallorgan. Verbindung zersetzen. Man bestimmt daher zunächst die Konzentration der Verunreini-

<sup>12)</sup> Vergl. die vorangehende Arbeit S. 309. Früher wurde von uns an Stelle von Äthylendibromid Methyljodid verwendet, das in seiner Handhabung aber weniger vorteilhaft ist.



gungen (Alkohol usw.) auf folgende Weise: Man läßt aus der beschriebenen Bürette eine abgemessene Menge der Phenyl-lithium-Lösung, deren Gesamt- und Restalkali-Gehalt vorher genau ermittelt wurde, in ein kleines Vorratsgefäß einer zweiten Bürette einfließen, gibt eine bestimmte Menge absol. Äther hinzu und ermittelt nun wieder den Restalkaligehalt. Aus seiner Zunahme kann die Konzentration der Verunreinigung des zugesetzten Äthers festgestellt werden.

Mit Hilfe zweier Gleichungen mit zwei Unbekannten läßt sich nun leicht ausrechnen, wieviel von der genau bestimmten Phenyl-lithium-Lösung und vom Verdünnungsäther zusammengegeben werden müssen, um eine gewünschte Konzentration an aktivem Phenyl-lithium zu erhalten.

Die Ausrechnung sei an einem Beispiel durchgeführt.

Die Phenyl-lithium-Lösung enthält in 1000 ccm Äther:

$$\begin{array}{rcl} \text{Gesamtalkali minus Restalkali} & = & \text{Gehalt an aktivem Phenyl-lithium} \\ 0.242 \text{ Mol} & - & 0.0205 \text{ Mol} = & 0.2215 \text{ Mol.} \end{array}$$

Nach dem Verdünnen der Lösung mit 1000 ccm Äther erhöht sich das Restalkali um 0.004 Mol/l Verdünnungsäther.

Es sollen nun 50 ccm einer 0.1-mol. Phenyl-lithium-Lösung hergestellt werden. Es sei  $a = \text{ccm}$  der Phenyl-lithium-Lösung und  $b = \text{ccm}$  des Verdünnungsäthers.

Dann ist

$$1) \frac{a \times 0.2215}{1000} - \frac{b \times 0.004}{1000} = 0.005 \text{ [in Mol/l]}$$

$$2) a + b = 50 \text{ [in ccm]}$$

Daraus folgt

$$a = 23.06 \text{ und } b = 26.94.$$

Man muß also 23.1 ccm der Phenyl-lithium-Lösung mit 26.9 ccm absol. Äther verdünnen, um 50 ccm einer genau 0.1-mol. Phenyl-lithium-Lösung zu erhalten.

### C. Umsetzungen von Phenyl-lithium und $\omega$ -Chlor-styrol in Äther.

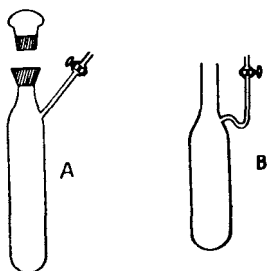
Messungen bei 20.0°: Das zur Umsetzung verwendete  $\omega$ -Chlor-styrol wurde fraktioniert und sein Reinheitsgrad durch den Brechungsexponenten geprüft, der mit  $n_D^{20}$  1.5734 hinreichend mit dem von H. Biltz<sup>13)</sup> angegebenen Wert von  $n_D^{20}$  1.5736 übereinstimmt. Eine berechnete Menge Chlorstyrol wurde in ein Meßkölbchen eingewogen und mit absol. Äther auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt.

Als Reaktionsgefäß verwendete man das oben beschriebene Vorratsgefäß mit der aufgesetzten Spezialbürette. Die Zugabe des vorher auf seine Verunreinigungen geprüften Verdünnungsäthers erfolgte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in der Weise, daß man das über Natrium stehende Lösungsmittel aus einem Kolben mittels Stickstoffs in die aufgesetzte Bürette drückte. Anschließend ließ man eine abgemessene Menge Äther in das Vorratsgefäß einfließen, das die Phenyl-lithium-Lösung enthält und fügte die äther. Chlorstyrol-Lösung hinzu.

Das Vorratsgefäß taucht in ein Wasserbad, dessen Temp. durch einen Hoespler-Thermostaten konstant auf 20.0°  $\pm$  0.1° gehalten wurde. Die Lösungen der Reaktionspartner und der Verdünnungsäther wurden vor dem Vermischen auf diese Temp. gebracht.

<sup>13)</sup> A. 296, 267 [1897].

In bestimmten Zeitabständen wurden der Reaktionslösung jeweils 20 ccm entnommen, in Wasser hydrolysiert und auf ihren abfallenden Alkaligehalt hin titriert. Das vorher bestimmte Restalkali, das zur Kontrolle auch während der Messungen bestimmt wurde und annähernd konstant blieb, ist bei den Titrationsergebnissen in Abzug gebracht.



Abbild. 2.

Messungen bei 0°: Die Umsetzungen von Phenyl-lithium mit Chlorstyrol bei 0° wurden in kleinen Schlenk-Rohren mit eingeschliffenem Glasstopfen (A in Abbild. 2) durchgeführt, die zu mehreren im Thermostaten auf 0° ± 0.1° gehalten wurden und je 50 ccm der Reaktionslösung enthielten. Sie wurden nach bestimmten Zeitabständen aus dem Bad herausgenommen, ihr Inhalt wurde mit Wasser zersetzt und acidimetrisch titriert.

Vor der Umsetzung wurde unter Stickstoff die Phenyl-lithium-Lösung in das Rohr A und die Chlorstyrol-Lösung in das Rohr B eingefüllt. Hierauf kühlte man beide Gefäße, die durch einen kurzen Gummischlauch verbunden waren, auf 0° ab und goß den Inhalt von B in das Rohr A. Nach Abstreifen des Schlauchstücks wurde das Reaktionsgefäß mit dem gefetteten Schliffstopfen verschlossen.

#### D. Meßergebnisse.

In den folgenden Tafeln sind nur die der Reaktion dritter Ordnung entsprechenden  $k_3$ -Werte zusammengestellt, die sich aus dem titrimetrisch verfolgten Konzentrationsabfall des Chlorstyrols ergeben. In der Grundgleichung (s. S. 317):

$$k_3 = \frac{x(2a-x)}{8a^2t(a-x)^2}$$

bedeutet  $a$  = Anfangskonzentration des Styrylchlorids (stets 0.05),  $2a$  = Anfangskonzentration des Phenyl-lithiums (stets 0.1),  $x$  = die in der Zeit  $t$  (in Min.) umgesetzte Menge Styrylchlorid; alle Konzentrationswerte in Mol/l.

Ein Titrationsfehler von ± 0.1 ccm 0.1-n.Salzsäure verändert den  $k_3$ -Wert nach einem Umsatz von 80% (des angewandten Chlorstyrols) bei den Messungen bei 20° um ± 5 und bei den Messungen bei 0° um ± 0.25. Diesen und anderen möglichen Fehlern der Meßmethode wurde in der Genauigkeitsangabe der  $k_3$ -Werte Rechnung getragen.

#### $k_3$ -Werte der Messungen bei 20°.

##### 1. Reihe:

t	2.4	4.7	7.5	12.8	23.0	34.0
x	0.01875	0.02575	0.03050	0.03475	0.03850	0.04050
$k_3$	32.5	35	37	38	39	39

Mittelwert für  $k_3 = 36$ .

##### 2. Reihe:

t	2.7	4.9	7.6	14.1	26.4	57.6
x	0.0180	0.0245	0.0285	0.0340	0.0385	0.0420
$k_3$	27	29	29	31	34	33

Mittelwert für  $k_3 = 30$ .

## 3. Reihe:

t	2.0	5.0	8.1	15.0	24.6	50.0
x	0.01525	0.02400	0.02930	0.03350	0.03700	0.04100
k <sub>s</sub>	27	28	30	27	28	30

Mittelwert für k<sub>s</sub> = 28.

## 4. Reihe:

Bereits S. 317 gebracht. Mittelwert für k<sub>s</sub> = 43.

Der über alle Messungen gemittelte Wert für k<sub>s</sub> bei 20° beträgt 84.

k<sub>s</sub>-Werte der Messungen bei 0°.

1. Reihe: Bereits S. 317 gebracht. Mittelwert für k<sub>s</sub> = 6.0.

## 2. Reihe:

t	3	6	10	15	30	45	60	80	120	180	320
x	0.0074	0.0116	0.0168	0.0206	0.0272	0.0306	0.0324	0.0346	0.0368	0.0398	0.0422
k <sub>s</sub>	6.3	5.8	6.2	6.2	6.3	6.3	5.9	6.0	5.6	6.4	6.3

Mittelwert für k<sub>s</sub> = 6.1.

## 3. Reihe:

t	5	15	25	40	80	130	300
x	0.0094	0.0190	0.0242	0.0284	0.0336	0.0370	0.0412
k <sub>s</sub>	5.2	5.3	5.5	5.5	5.2	5.3	5.2

Mittelwert für k<sub>s</sub> = 5.3.

Der über alle Messungen gemittelte Wert für k<sub>s</sub> bei 0° beträgt 5.5.

### 59. Alexander Müller und Eva Patka: Die Umlagerung des Oxy-oxo-diisohomogenols unter der Einwirkung von Alkalien (Bis-[propenylphenoläther], IX. Mitteil. \*).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.]  
(Eingegangen am 22. November 1943.)

Es wurde in der II. Mitteilung berichtet<sup>1)</sup>, daß Oxy-oxo-diisohomogenol unter der Einwirkung von alkohol. Alkalien Wasser verliert und in ein Produkt übergeht, in welchem die Carbonylgruppe nicht mehr nachweisbar ist, daß es dafür aber ein neuentstandenes, alkylierbares und mit kleineren Säureresten auch acylierbares, sterisch gehindertes phenolisches Hydroxyl enthält. Die Reaktion wurde ursprünglich als Aromatisierung des für 1-Oxy-6.7-dimethoxy-2.3-dimethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetralon-(4) (I) gehaltenen Oxyketons aufgefaßt, die zur Bildung eines Phenyl- $\alpha$ -naphthol-Derivats (II) führen sollte. Nachdem sich aber herausgestellt hatte<sup>2)</sup>, daß Oxy-oxo-diisohomogenol kein Phenyltetralin- (I), sondern ein Phenylhydrinden-Derivat (III) ist, war die Strukturformel II des Alkali-Einwirkungsproduktes zu überprüfen.

\*) VIII. Mitteil.: B. 77, 159 [1944].

<sup>1)</sup> B. 75, 891 [1942].

<sup>2)</sup> III. Mitteil.: B. 76, 855 [1943].