

EUGEN MÜLLER und GERT RÖSCHEISEN  
 Über eine Variante der Wurtzschen Synthese, I  
 KATALYSIERTE UMSETZUNGEN VON BENZYL- UND  
 ALLYLHALOGENIDEN MIT ALKALIMETALLEN

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen  
 (Eingegangen am 6. November 1956)

Mit Hilfe katalytischer Mengen Tetraphenyläthylen gelingt es, die Wurtzsche Synthese mit Benzyl- und Allylhalogeniden sowie deren Substitutionsprodukten unter Bildung der entsprechenden Dimeren in einfacher Weise und mit guten Ausbeuten auszuführen.

Die von A. WURTZ 1855 erstmalig in den Annalen<sup>1)</sup> beschriebene Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden „hälftigen“ Halogeniden und metallischem Natrium



hat wegen der vielfach geringen Ausbeute, verbunden mit erheblichen Mengen von Nebenprodukten, bis heute nur eine sehr beschränkte Anwendung in der präparativen organischen Chemie gefunden. Einer der Gründe für die Unergiebigkeit dieser Synthese ist möglicherweise darin zu sehen, daß sich die Reaktion wenigstens zum Teil in heterogener Phase an der Metalloberfläche abspielt. Diese Schwierigkeit könnte man umgehen, wenn es gelänge, das Metall in geeigneter Weise in „Lösung“ zu bringen.

Auf der Suche nach solchen Möglichkeiten wandten wir uns den Alkalimetalladditionsverbindungen aromatisch substituierter Äthylene oder Diene, vor allem dem Tetraphenyläthandinatium (TDNa), zu. Aus den wenigen bisher bekannten Reaktionen dieser Alkalimetalladditionsverbindungen geht hervor, daß diese Verbindungen entweder ihr Alkalimetall an das Substrat unter Rückbildung des Äthylenderivates abgeben oder Substitutionsreaktionen unter Ersatz der Alkalimetallatome, beispielsweise durch Wasserstoffatome, eingehen. Die erstgenannte Reaktion könnte unseren Zwecken entsprechen, zumal man auch durch Arbeiten in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran<sup>2)</sup> (THF) oder Glykoldimethyläther<sup>3)</sup> genügend konzentrierte Lösungen von TDNa herstellen kann.

Als erste Beispiele einer Wurtzschen Synthese mit TDNa an Stelle von metallischem Natrium wählten wir die Benzylhalogenide, von denen bekannt ist<sup>4)</sup>, daß sie relativ leicht und gut solche Dimerisationsreaktionen eingehen.

<sup>1)</sup> A. WURTZ, Über eine neue Klasse organischer Radikale (z. B. „Butyl“, gemeint ist das n-Octan), Liebigs Ann. Chem. 96, 364 [1855].

<sup>2)</sup> A. G. BROOK, H. L. COHEN und G. F. WRIGHT, J. org. Chemistry 18, 447 [1953].

<sup>3)</sup> N. D. SCOTT, J. F. WALKER und V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 [1936].

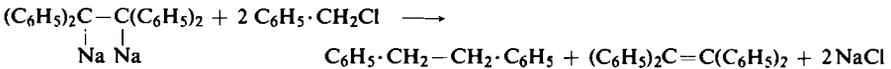
<sup>4)</sup> Z. B. 3-Chlor-2-methyl-propen-(1) und Magnesium, O. SCHALES, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 119 [1937], oder E. OTT, ebenda 61, 2142 [1928]; vgl. ferner Anm.<sup>3)</sup>, die Autoren erwähnen die Umsetzung von Benzylchlorid mit der Naphthalinnatriumadditionsverbindung.

Die unter Reinststickstoff vorgenommene Umsetzung einer tiefdunkelroten THF-Lösung von TDNa mit vorgelegtem Halogenid, ebenfalls in THF gelöst, vollzieht sich wie eine Titration. Jeder einfallende dunkelrote Tropfen der TDNa-Lösung wird augenblicklich entfärbt. Bei der Aufarbeitung erhält man Dibenzyl in Ausbeuten von 70–80% und praktisch quantitativ das eingesetzte Tetraphenyläthylen zurück. Ein Wechsel des Halogens in den Benzylhalogeniden hat, wie Tab. 1 zeigt, keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an Dibenzyl.

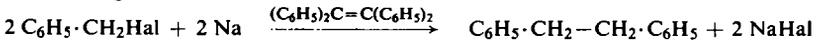
Tab. 1. Dibenzylausbeuten mit verschiedenen Benzylhalogeniden

Ausb. an %	Halogenid % Dibenzyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> J
		68 <sup>5)</sup>	82	78	74

Die Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:



In präparativer Hinsicht ist dieses Verfahren wegen der erforderlichen großen Menge an Tetraphenyläthylen aber unvorteilhaft. Man muß fast das 8-fache Gewicht an Tetraphenyläthylen gegenüber dem wirksamen Alkalimetall als Ballast mitschleppen. Wir haben nun gefunden, daß man auch mit *katalytischen* Mengen Tetraphenyläthylen (etwa 0.05 statt 1.0 Mol.) auskommt, wenn man während der Reaktion z. B. mit einem Vibromischer arbeitet. Das Tetraphenyläthylen regeneriert sich im Zuge der Umsetzung, nimmt erneut Natrium auf, gibt es wieder ab usw. und wirkt so als Metallüberträger:



Da sich dieses Wechselspiel in THF (Schmp. –108.5°) noch bei tiefen Temperaturen (–80°) vollzieht, lassen sich auch temperaturempfindliche Halogenide sehr schonend umsetzen, ganz abgesehen davon, daß eine tiefe Temperatur für den beabsichtigten Reaktionsablauf oft günstig ist. An Stelle von Natrium kann man auch Lithium und katalytische Mengen von Tetraphenyläthylen verwenden, wobei das Dibenzyl in etwa gleicher Menge aus Benzylchlorid entsteht (79%). Zur Prüfung der Anwendbarkeit unseres Verfahrens haben wir zunächst die in Tab. 2 aufgeführten Halogenide vom Benzyltypus mit metallischem Natrium und katalytischen Mengen von Tetraphenyläthylen (Ten) umgesetzt.

Tab. 2. Umsetzungen mit Halogeniden vom Benzyltypus

Ausgangsstoffe	Reaktionsprodukt	Ausbeute in %	
		Eig. Verf.	Literatur*)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> –] <sub>2</sub>	80	15–25 <sup>6)</sup> , (82) <sup>7)</sup> , (100) <sup>8)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH(Cl)·CH <sub>3</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH(CH <sub>3</sub> )–] <sub>2</sub>	62	(20 <sup>9)</sup> , 65 <sup>10)</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH(Br)·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[ <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )–] <sub>2</sub>	62	15 <sup>11)</sup> , (41) <sup>12)</sup>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C(Cl)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[ <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –] <sub>2</sub>	71	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(Cl)·CH <sub>3</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )–] <sub>2</sub>	74	(70) <sup>13)</sup>

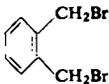
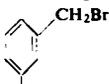
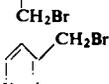
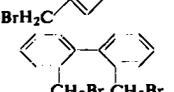
\*) Zahlen ohne Klammer bedeuten Ausbeuten nach der Wurtzchen Synthese, Zahlen mit Klammern Ausbeuten nach anderen Verfahren.

<sup>5)</sup> Aus Benzylfluorid und metallischem Lithium entsteht Dibenzyl in einer Ausbeute von 53%. J. BERNSTEIN, J. S. ROTH und W. T. MILLER jr., J. Amer. chem. Soc. 70, 2310 [1948].

Die wenigen direkt vergleichbaren Zahlenwerte der Tab. 2 zeigen, daß die Ausbeuten nach unserem Verfahren gegenüber der üblichen Ausführungsform der Wurtzschen Synthese besser sind. Hinzu kommt, daß man nach unserem Verfahren rascher und schonender zum Ziel gelangt. In Tab. 2 sind noch, soweit bekannt, die Ausbeuten an den betreffenden dimeren Verbindungen nach den besten anderen Verfahren der Literatur angegeben. Auch mit diesen Ausbeuten kann sich unser Verfahren messen.

Von besonderem Interesse dürften die Ergebnisse an den *o*-, *m*- und *p*-Xylylendihalogeniden sein. Die Umsetzung mit *o*-Xylylendibromid, die sich glatt und leicht vollzieht, liefert das Di-*o*-xylylen (8-Ring) in 40-proz. und daneben das Tri-*o*-xylylen (12-Ring) in 35-proz. Ausbeute. Mittels des Verdünnungsverfahrens erhält man aus *o*-Xylylendibromid und Natrium in einigen Tagen in umständlicherer Weise gerade ebensoviel Di-*o*-xylylen. Die Ausbeute an Tri-*o*-xylylen ist bei diesem Verfahren in der Literatur nicht angegeben.

Tab. 3. Umsetzungen mit Xylylendihalogeniden und mit Bis-*o*-brommethyl-diphenyl

Ausgangsstoffe	Reaktionsprodukt	Ausbeute in %	
		Eig. Verf.	Literatur
	{ Di- <i>o</i> -xylylen (8-Ring) Tri- <i>o</i> -xylylen (12-Ring)	40	(30–46) <sup>14)</sup>
		35	—
	Di- <i>m</i> -xylylen (10-Ring)	25	11.7 <sup>15)</sup>
	linear- <i>p</i> -Poly-xylylen	88	95 <sup>16)</sup>
	9.10-Dihydro-phenanthren	78.5	(86) <sup>17)</sup>

Auch das *m*-Xylylendibromid läßt sich zum Di-*m*-xylylen (10-Ring) in einer Ausbeute umsetzen, die doppelt so groß wie die mittels der üblichen Ausführungsform der Wurtzschen Synthese<sup>15)</sup> erhaltene ist (25%). Das *p*-Xylylendibromid

<sup>6)</sup> Eigene Versuche mit Benzylchlorid und metall. Natrium ergaben unter den üblichen Bedingungen der Wurtzschen Synthese 15% Dibenzyl in Toluol und 25% Dibenzyl in Äther als Lösungsmittel.

<sup>7)</sup> T. REICHSTEIN und R. OPPENAUER, *Helv. chim. Acta* **16**, 1377 [1933].

<sup>8)</sup> J. I. MICHAILENKO und N. P. PROTASSOWA, *C.* **1923** III, 1014.

<sup>9)</sup> H. LEY und F. RINKE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 776 [1923]; J. B. CONANT und A. H. BLATT, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 555 [1928]; H. J. BARBER, R. SLACK und A. M. WOOLMAN, *J. chem. Soc. [London]* **1943**, 100.

<sup>10)</sup> E. OTT, I. c.<sup>4)</sup>.

<sup>11)</sup> S. BERNSTEIN und E. S. WALLIS, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 2873 [1940].

<sup>12)</sup> M. S. KHARASCH und M. KLEIMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 492 [1943].

<sup>13)</sup> K. ZIEGLER und B. SCHNELL, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 232 [1924].

<sup>14)</sup> A. C. COPE und S. W. FENTON, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1668 [1951].

<sup>15)</sup> W. BAKER, F. J. W. MCOMIE und J. M. NORMAN, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 1114.

<sup>16)</sup> C. J. BROWN und A. C. FARTHING, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 3270.

<sup>17)</sup> D. M. HALL, M. S. LESLIE und E. E. TURNER, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 711.

reagiert unter unseren Bedingungen schon bei  $-80^{\circ}$  unter Bildung polymerer Produkte. Die schon bei tiefen Temperaturen erfolgende Umsetzung ist bemerkenswert, da nach den bisherigen Befunden<sup>16)</sup> sich die Wurtzsche Synthese mit diesem Dihalogenid erst beim Siedepunkt der als Lösungsmittel verwendeten Substanzen, wie Xylol oder Dioxan, äußerst heftig bzw. explosionsartig vollzieht. Infolge der unter unseren Bedingungen viel schonender ablaufenden Umsetzung enthält das anfallende Reaktionsprodukt kleinere Mengen benzollöslicher, offensichtlich niedriger polymerer Bestandteile, über deren Untersuchung wir später berichten.

Das pyrochemisch aus *p*-Xylol darstellbare Di-*p*-xylylen<sup>18)</sup> haben wir nicht aufgefunden.

Das Bis-*o*-brommethyl-diphenyl lieferte mit Ten/Na leicht und rasch das 9.10-Dihydro-phenanthren<sup>17)</sup>. Zweifellos wird man nach unserem Verfahren auch andere Dihalogenide des Benzyltypus analog der Wittigschen Reaktion<sup>19)</sup> zu makrocyclischen Verbindungen mit mehreren *o*-Phenylengruppen cyclisieren können. Zum Unterschied von dem Wittig-Wittschen Verfahren ist man in unserem Falle weder an ein bestimmtes Halogen (Brom) gebunden, noch benötigt man eine gesonderte Herstellung der metallorganischen Verbindung. Obendrein erhält man das als Metallüberträger funktionierende Tetraphenyläthylen wieder weitgehend zurück.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit unseres Verfahrens abzutasten, haben wir einige weitere Versuche unternommen, von denen zunächst über die Umsetzungen von Ten/Na mit Allylhalogeniden berichtet werden soll.

Tab. 4. Umsetzungen mit Allylhalogeniden

Ausgangsstoffe	Reaktionsprodukt	Ausbeute in %	
		Eig. Verf.	Literatur
$\text{H}_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{Br}$	$[\text{H}_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_2-]_2$	53	(55–65) <sup>20)</sup>
$\text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2\text{Cl}$	$[\text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2-]_2$	68	(80) <sup>21)</sup>
$\text{H}_3\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$	3.4-Dimethyl-hexadien-(1.5) 3-Methyl-heptadien-(1.5) Octadien-(2.6)	0 22 36	} = 58 3 4 } = (67) <sup>22)</sup> , (72) <sup>23)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$	Polymerisat	95	
	Dimere Verbindungen	0	
$\text{C}_6\text{H}_5:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2\text{Br}$	Polymerisat	75	(74.5 <sup>24)</sup> , 85 <sup>23)</sup>

Diallyl erhält man aus Allylbromid in Glykoldimethyläther in Ausbeuten, die mit den in der Literatur<sup>20)</sup> angegebenen Werten durchaus vergleichbar sind. Die in den Org. Synthesen beschriebene Darstellung von Diallyl (Mg + Allylchlorid) scheint

18) M. SZWARC, J. chem. Physics [London] 16, 128 [1948]; C. J. BROWN und A. C. FARTHING, Nature [London] 164, 915 [1949]; A. C. FARTHING, J. chem. Soc. [London] 1953, 3261.

19) G. WITTIG und H. WITT, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1474, 1475, 1484 [1941].

20) A. TURK und H. CHANAN, Org. Syntheses 27, 7 [1947].

21) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Dtsch. Bundes-Pat. 886 907 vom 8. 7. 1949/17. 8. 1953.

22) A. L. HENNE, H. CHANAN und A. TURK, J. Amer. chem. Soc. 63, 3474 [1941].

23) H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] 1948, 1111.

24) H. RUPE und J. BÜRGIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 172 [1910]; H. GILMAN und S. A. HARRIS, J. Amer. chem. Soc. 54, 2072 [1932].

aber nur unter bestimmten Bedingungen zu gelingen, während unser Verfahren keine besonderen Anforderungen stellt. Wie zu erwarten, läßt sich auch 3-Chlor-2-methylpropen-(1) in guten Ausbeuten zum 2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) dimerisieren<sup>25)</sup>.

Ein bemerkenswertes Ergebnis liefert die Umsetzung von 1-Chlor-buten-(2) mit Ten/Na. Im Gegensatz zu A. L. HENNE, H. CHANAN und A. TURK<sup>22)</sup>, die aus 1-Chlor-buten-(2) die Dimeren mit Magnesium herstellten, erhielten wir von den drei zu erwartenden dimeren Verbindungen nur zwei (vgl. dazu Tab. 4) und als Hauptprodukt Octadien-(2,6) (36% d. Th.), das nach der Wurtzschen Synthese in nur geringer Ausbeute (4%) entsteht.

Dagegen reagieren 1-Chlor-3-phenyl-propen-(2) und 1-Brom-3-phenyl-propin-(2) mit Ten/Na unter Bildung polymerer Produkte.

Die Ergebnisse an Allylhalogeniden lassen erkennen, daß diese Substanzen entsprechend den Benzylhalogeniden unter unseren Bedingungen unter Dimerenbildung reagieren, sofern die Konstitution keine polymerisierende Wirkung des Alkalimetalls bedingt.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus läßt sich auf Grund der Versuche von G. WITTIG<sup>19)</sup> über die verschiedenartigen Umsetzungen von Benzyl-bromid und -chlorid mit Phenyllithium (Bildung von Dibenzyl bzw. 1.1.2-Triphenyl-äthan) und der von uns aufgefundenen Bildung von Dibenzyl aus Benzylfluorid mit TDNa schließen, daß eine ionische Halogen-Metall-Austauschreaktion in unserem Falle nicht vorliegt. Auch die intermediäre Bildung labiler Substitutionsprodukte vom Typ der 1.2-Dialkyl-1.1.2.2-tetraphenyl-äthane scheidet zur Deutung unserer Befunde nach den Erfahrungen von K. ZIEGLER und B. SCHNELL<sup>13)</sup> aus.

Für die von uns aufgefundene Variante der Wurtzschen Synthese ist es charakteristisch, daß sie besonders glatt mit solchen Halogeniden sich vollzieht, deren organische Reste als mesomeriestabilisierte Radikale bekannt sind. Weiterhin wird auch die bevorzugte Rückbildungstendenz des ausgesprochen mesomeriestabilisierten Tetraphenyläthylens aus dem Äthanderivat eine Rolle spielen. Man könnte sich denken, daß im reagierenden Übergangszustand, sozusagen im „Käfig“ des Tetraphenyläthangerüsts, eine paarige „Radikal“-Bildung stattfindet — so, daß eine längerdauernde selbständige Existenz der „freien Radikale“ nicht nach außen in Erscheinung tritt.

In bezug auf den noch immer nicht vollständig geklärten Mechanismus der Wurtzschen Synthese<sup>26)</sup> zeigen unsere Versuche, daß diese so einfach zu formulierende Reaktion in Wirklichkeit offensichtlich komplizierter<sup>27)</sup> und sehr viel verschiedenartiger verläuft, als man bisher angenommen hat. Der komplizierte Reaktionsablauf dürfte auch einer der Gründe für die häufig beobachtete Unergiebigkeit dieser Synthese sein.

25) O. SCHALES, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 119 [1937]; M. TAMELE, C. J. OTT, K. E. MARPLE und G. HEARNE, Ind. Engng. Chem. **33**, 120 [1941].

26) Vgl. dazu M. S. KHARASCH, P. G. HOLTON und W. NUDEBERG, J. org. Chemistry **20**, 920 [1955]; D. BRYCE-SMITH, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1079; **1955**, 1712; **1956**, 1603.

27) Über die andersartig verlaufenden Versuche zur Umsetzung von TDNa mit tert.-aromat. Halogeniden bzw. aliph. gesättigten Halogeniden berichten wir später.

Über unsere Erfahrungen mit anderen Alkalimetallüberträgern (Naphthalin, Anthracen, Terphenyl usw.) sowie mit ultrafein zerstäubtem Natrium berichten wir in einer folgenden Mitteilung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit. Der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rhein, insbesondere den Herren Proff. C. WURSTER und W. REPPE, sowie der PHRIX AG., Hamburg, insbesondere Herrn Dr. HARZ sind wir für die Förderung unserer Arbeiten sehr dankbar. Ferner danken wir Herrn Prof. W. HÜCKEL für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. 2 ccm einer gesätt. Lösung von TDNa, die noch festes TDNa als Bodenkörper enthielt, wurden mit Wasser hydrolysiert und die wäbr. Lösung mit *n*/10 HCl unter Verwendung von Methylrot titriert. Der Verbrauch an *n*/10 HCl betrug 7.00 ccm, entspr. einem Gehalt von 0.35 Mol Natrium/l.

*Umsetzungen von Benzylhalogeniden mit TDNa in stöchiometr. Verhältnis:* Zu einer Lösung von 5.13 g (40 mMol) Benzylchlorid in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF), die in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben vorgelegt wurde, ließ man unter Rühren eine Lösung von TDNa in THF zutropfen. Jeder einfallende Tropfen wurde sofort unter Erwärmung der Reaktionslösung entfärbt. Sobald die dunkelrote Farbe von TDNa bestehen blieb, wurde das THF aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand wurde mit heißem Alkohol ausgezogen. Von der alkohol. Lösung dampfte man das Lösungsmittel ab und destillierte die erhaltene ölige Substanz i. Vak.; bei 134–136°/12 Torr ging Dibenzyl (Mischprobe) vom Schmp. 51–52° über. Ausb. 3.05 g (82% d. Th.).

Die sich in heißem Äthanol nicht lösenden Anteile waren 6.1 g Tetraphenyläthylen (entspr. 92% der eingesetzten Verbindung) und Natriumchlorid.

Die Umsetzungen von weiteren Benzylhalogeniden wurden ebenso ausgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend wie oben.

1. 6.92 g (40 mMol) Benzylbromid → 2.90 g (78% d. Th.) Dibenzyl.
2. 6.6 g (30 mMol) Benzyljodid → 2.90 g (74% d. Th.) Dibenzyl.
3. 3.9 g (40 mMol) Benzylfluorid<sup>29)</sup> → 2.2 g (68% d. Th.) Dibenzyl.

### *Umsetzungen von organischen Halogenverbindungen des Allyl- und Benzyltypus mit TDNa bzw. TDLi*

#### 1. Dibenzyl

a) *mit TDNa:* Ein Dreihalskolben (300 ccm) wurde mit 30–50 ccm absol. THF und etwa 1 g Tetraphenyläthylen beschickt. Zweckmäßig arbeitete man unter Reinstickstoff. Man preßte nun eine kleine Menge Natriumdraht (0.5 g) in die Lösung und erzeugte durch Umschwenken des Kolbens eine dunkelrote TDNa-Lösung. Erst dann preßte man den Rest des zur Umsetzung erforderlichen Natriums als Draht in die Lösung. Auf diese Weise erhielt man den für eine rasche Umsetzung erforderlichen Natriumdraht mit blanker Oberfläche. Hierauf verdünnte man die Lösung der metallorganischen Verbindung mit weiterem absol. THF in einer den jeweiligen Erfordernissen angepaßten Menge.

<sup>28)</sup> W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463**, 15 [1928].

<sup>29)</sup> C. K. INGOLD und F. H. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1928**, 2249.

Zu einer — wie oben beschrieben — aus 1.39 g (0.004 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 4.6 g (0.2 Mol) Natrium und 150 ccm THF hergestellten Reaktionslösung gab man unter Rühren mittels eines Vibromischers (Bopp & Reuter GmbH., Mannheim-Waldhof) und unter Reinstickstoff nach und nach eine Lösung von 12.65 g (0.1 Mol) *Benzylchlorid* in 20 ccm absol. THF in dem Maße zu, daß die dunkelrote Farbe von TDNa gerade bestehen blieb (Umsetzungsdauer ca. 2–3 Std.). Nach Zugabe des Benzylchlorids wurde die noch dunkelrote Reaktionslösung mit ein paar Tropfen Benzylchlorid entfärbt und vom überschüss. Natrium abdekantiert.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein farbloser Rückstand zurück, der bei der Vakuumdestillation das bei 140–142°/14 Torr übergende *Dibenzyl* (Mischprobe) lieferte. Ausb. 7.3 g (80% d. Th.).

Aus dem Destillationsrückstand löste man das entstandene Natriumchlorid mit Wasser heraus. Es hinterließ *Tetraphenyläthylen* (Mischprobe), das nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Methanol bei 223–224° schmolz.

Ausb. 1.1 g, entspr. 83% des eingesetzten *Tetraphenyläthylens*.

b) mit *TDLi*: Zu einer aus 1 g (0.003 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 0.7 g (0.1 Mol) Lithiumschnittel und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran hergestellten Reaktionslösung ließ man — entspr. 1. a) — 6.32 g (0.05 Mol) *Benzylchlorid*, verdünnt mit 10 ccm absol. Tetrahydrofuran, zutropfen. Die Aufarbeitung — wie unter 1. a) beschrieben — ergab *Dibenzyl*; Ausb. 3.5 g (79% d. Th.). Weiterhin wurden 0.8 g *Tetraphenyläthylen* vom Schmp. 222–223° isoliert, entspr. 80% der eingesetzten Verbindung.

2. *meso- und racem.-2,3-Diphenyl-butan*: Zu einer, entspr. der Umsetzung 1. a), aus 1 g (0.003 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 3.4 g (0.15 Mol) Natrium und 100 ccm absol. THF bereiteten Lösung ließ man bei Zimmertemperatur unter Rühren 8.45 g (0.06 Mol)  $\alpha$ -*Chloräthylbenzol*<sup>30)</sup>, verdünnt mit 10 ccm absol. THF, zutropfen (Umsetzungsdauer ca. 2 Std.). Die weitere Verarbeitung entsprach der unter 1. a) beschriebenen. Die erhaltene Reaktionslösung wurde durch Destillation unter Normaldruck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand nach dem Digerieren mit Wasser in Äther aufgenommen.

Nach dem Trocknen der Ätherlösung wurde der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Zwischen 106–111°/1.5 Torr gingen 3.9 g (entspr. 62% des eingesetzten  $\alpha$ -*Chloräthylbenzols*) Substanz über. Das Produkt stellte ein mit Kristallen durchsetztes Öl dar. Der krist. Anteil schmolz nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Äthanol bei 122–123° und zeigte mit *meso-2,3-Diphenyl-butan*<sup>10)</sup> keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 1.8 g, entspr. 46% der Gesamtausbeute. Der ölige Anteil wurde nochmals destilliert. Man erhielt bei 105–106°/1 Torr ein farbloses Öl in einer Menge von 1.6 g. Es stellte das *racem.-2,3-Diphenyl-butan* dar. Die Ausbeute entsprach 41% der Gesamtausbeute.

3. a) *4-Methoxy-1-propenyl-benzol* (Anethol): Da bei der Darstellung von Anethol nach C. HELL und A. HOFFMANN<sup>31)</sup> aus Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol stets beträchtliche Mengen von Harzen auftreten, wurde die Wasserabspaltung mit Aluminiumoxyd versucht: 16.6 g (0.1 Mol) *Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol*<sup>31)</sup> wurden mit 30 g Aluminiumoxyd und einer Spatelspitze Hydrochinon (Polymerisationsverzögerer) gut vermischt. Das Gemisch wurde dann am absteigenden Kühler im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Man verwendete hierzu ein Ölbad, das langsam auf 140–150° erhitzt wurde und hielt diese Temperatur 1 Stde. lang. Dabei destillierten zwischen 110–115°/13 Torr Anethol und Wasser über. Hierauf

<sup>30)</sup> J. SCHRAMM, Mh. Chem. 8, 104 [1887].

<sup>31)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1680 [1905].

steigerte man die Temperatur auf 200°. Das wasserhaltige Destillat wurde mit Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute an *Anethol* ( $n_D^{21}$  1.5618, Lit.<sup>31)</sup>: 1.5614) betrug 13.0 g (88% d. Th.).

3. b) *3.4-Bis-[p-methoxy-phenyl]-hexan*: Zu einer, entspr. 1. a) aus 1.39 g (0.004 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 4.6 g (0.2 Mol) Natrium und 150 ccm absol. THF bereiteten Reaktionslösung, die auf  $-15^\circ$  gekühlt war, ließ man eine auf  $-80^\circ$  gehaltene Lösung von *4-Methoxy-1-[ $\alpha$ -brom-propyl]-benzol*<sup>32)</sup> in absol. THF (hergestellt aus 8.89 g (0.06 Mol) *Anethol*) langsam zutropfen (Umsatzdauer ca. 2 Stdn.). Die weitere Verarbeitung bis zum Abdekantieren entsprach der unter 1. a) genannten Umsetzung. Die erhaltene Reaktionslösung ergab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen weißen Rückstand, der mit Äthanol unter Rückfluß erhitzt wurde. Die äthanol. Lösung schied Kristalle ab, die aus Aceton/Methanol umkristallisiert wurden (Schmp. 143–144°). Die Verbindung zeigte mit *meso-3.4-Bis-[p-methoxy-phenyl]-hexan* (Dimethyl-hexoestrol)<sup>11)</sup> keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 3.1 g, entspr. 35% des eingesetzten *Anethols*.

Das Lösungsmittel der äthanol. Mutterlauge wurde abdestilliert und der dabei erhaltene ölige Rückstand i. Hochvak. destilliert. Zwischen 135 und  $140^\circ / < 0.001$  Torr ging ein Öl über, das in der Kälte erstarrte und, aus Methanol umkristallisiert, zwischen 52 und  $53^\circ$  schmolz. Die Elementaranalyse und das Molekulargewicht der Verbindung stimmten mit den berechneten Werten von *racem.-3.4-Bis-[p-methoxy-phenyl]-hexan* (Schmp.  $53^\circ$ <sup>33)</sup> und  $56^\circ$ <sup>32)</sup> überein. Ausb. 2.4 g, entspr. 27% des eingesetzten *Anethols*.

$C_{20}H_{26}O_2$  (298.4) Ber. C 80.50 H 8.78 Gef. C 80.76 H 8.77  
Mol.-Gew. (nach Rast in Camphen) 276

Die Gesamtausbeute beider stereoisomeren Verbindungen betrug 62% d. Th.

4. *2.3-Dimethyl-2.3-di-[p-tolyl]-butan*: Zu der nach Umsetzung 1. a) aus 1.33 g (0.004 Mol) *Tetraphenyläthylen* und 2.3 g (0.1 Mol) Natrium in 100 ccm absol. THF hergestellten Reaktionslösung, die auf  $-10^\circ$  gekühlt wurde, ließ man entspr. 1. a) eine auf  $0^\circ$  gehaltene Lösung von *Dimethyl-p-tolyl-chlormethan*<sup>34)</sup> in 30 ccm absol. THF (hergestellt aus 5.96 g (0.04 Mol) *Dimethyl-p-tolyl-carbinol*) zutropfen (Umsetzungsdauer ca. 2 Stdn.). Aus der erhaltenen Reaktionslösung destillierte man das THF ab. Der farblose Rückstand wurde nach dem Digerieren mit Wasser aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 154.5–155.5°; Ausb. 3.8 g, entspr. 71% des eingesetzten *Dimethyl-p-tolyl-carbinols*. Elementaranalyse und Molekulargewicht der Verbindung stimmten mit den berechneten Werten von *2.3-Dimethyl-2.3-di-[p-tolyl]-butan* überein.

$C_{20}H_{26}$  (266.4) Ber. C 90.16 H 9.84 Gef. C 90.19 H 9.75  
Mol.-Gew. (nach Rast in Campher) 273

5. *2.2.3.3-Tetraphenyl-butan*: Zu einer, entspr. 1. a) aus 1.33 g (0.004 Mol) *Tetraphenyl-äthan* und 2.3 g (0.1 Mol) Natrium in 100 ccm absol. THF hergestellten Reaktionslösung, die auf  $-10^\circ$  gekühlt wurde, ließ man unter Rühren eine auf  $0^\circ$  gehaltene Lösung von *Methyl-diphenyl-chlormethan*<sup>34)</sup> (hergestellt aus 5.49 g (0.03 Mol) *Methyl-diphenyl-carbinol*) in 30 ccm absol. THF zutropfen (Umsetzungsdauer ca. 1 Stde.). Die weitere Verarbeitung bis zum Abdekantieren entsprach der Umsetzung 1. a). Das Lösungsmittel der so erhaltenen Reaktions-

<sup>32)</sup> A. M. DOCKEN und M. A. SPIELMAN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2164 [1940]; vgl. M. S. KHARASCH und M. KLEIMAN, J. Amer. chem. Soc. **65**, 492 [1943].

<sup>33)</sup> M. S. KHARASCH, H. C. MCBAY und W. H. URRY, J. org. Chemistry **10**, 401 [1945].

<sup>34)</sup> Dargestellt in Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung von *Methyl-diphenyl-chlormethan* nach C. S. SCHÖPFLE und J. D. RYAN, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3687 [1932].

lösung wurde bei Zimmertemperatur unter 14 Torr mit vorgeschalteter Kühlfalle ( $-80^{\circ}$ ) abgezogen und der Rückstand nach dem Digerieren mit Wasser aus einem Gemisch von Benzol und Methanol umkristallisiert: Schmp.  $122-123^{\circ}$ ; keine Schmelzpunktsdepression mit 2.2.3.3-Tetraphenyl-butan; Ausb. 3.6 g, entspr. 66% des eingesetzten Methyl-diphenyl-carbinols.

6. *Di- und Tri-o-xylylen*: Zu einer, wie unter 1. a) beschrieben, aus 150 ccm Tetrahydrofuran, 1.32 g (0.004 Mol) *Tetraphenyläthylen* und 9.2 g (0.4 Mol) Natrium hergestellten Reaktionslösung, die auf  $-80^{\circ}$  gekühlt wurde, ließ man unter Rühren 20.8 g (0.08 Mol) *o-Xylylendibromid*<sup>35)</sup>, gelöst in 100 ccm absol. THF langsam zutropfen (Umsetzungsdauer ca. 10 Stdn.). Die weitere Verarbeitung erfolgte entspr. der Umsetzung 2. Der aus der äther. Lösung erhaltene Rückstand wurde i. Hochvak. destilliert. Zwischen  $110-125^{\circ}/0.001$  Torr ging *Di-o-xylylen* (1.2;5.6-Dibenz-1.5-cyclooctadien) über, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei  $110-112^{\circ}$  schmolz. Ausb. 4.2 g, entspr. 40% des eingesetzten *o-Xylylendibromids*. Zwischen  $185-200^{\circ}/0.001$  Torr sublimierte *Tri-o-xylylen* (1.2;5.6;9.10-Tribenz-1.5.9-cyclododecatrien), das, aus Methanol umkristallisiert, bei  $184-185^{\circ}$  schmolz. Ausb. 3.7 g, entspr. 35.5% des eingesetzten *o-Xylylendibromids*. Die Gesamtausbeute an Di- und Trimerisierungsprodukt betrug 75.5% d. Th.

Beide Verbindungen zeigen mit den entsprechenden, nach A. C. COPE und S. W. FENTON<sup>36)</sup> synthetisierten Präparaten keine Schmelzpunktsdepression.

Der Destillationsrückstand war eine spröde braune Masse (0.8 g).

Eine bei Zimmertemperatur entsprechend wie oben ausgeführte Umsetzung mit 20.8 g (0.08 Mol) *o-Xylylendibromid* lieferte nach der entsprechenden Aufarbeitung 2.5 g *Di-o-xylylen* (Schmp.  $110-112^{\circ}$ ), entspr. 30% des eingesetzten *o-Xylylendibromids*, und 2.1 g *Tri-o-xylylen* (Schmp.  $185^{\circ}$ ), entspr. 25% des eingesetzten *o-Xylylendibromids*.

Der Destillationsrückstand war hellbraun glasig (3.1 g).

7. *Di-m-xylylen*: Zu einer aus 2.0 g (0.006 Mol) *Tetraphenyläthylen* und 9.2 g (0.4 Mol) Natrium in 120 ccm absol. THF hergestellten Reaktionslösung, die auf  $-80^{\circ}$  gekühlt wurde, ließ man unter Rühren 26.4 g (0.1 Mol) *m-Xylylendibromid*, gelöst in 50 ccm absol. THF, langsam zutropfen. Nach Zugabe des Dibromids entfärbte man die dunkelrote Reaktionsmischung mit Methanol, arbeitete, wie unter 2. beschrieben, auf und erhielt aus der mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneten äther. Lösung als Rückstand ein gelbliches Öl, das beim Stehenlassen im Eisschrank erstarrte. Ausb. 10.4 g. 3.3 g davon wurden im Säbelkolben i. Vak. destilliert. Bei einer Badtemperatur von  $140-145^{\circ}/0.3$  Torr sublimierte eine farblose Substanz, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei  $132-133^{\circ}$  schmolz. (*Di-m-xylylen*<sup>15)</sup> Schmp.  $132-133^{\circ}$ .) Ausb. 0.85 g, entspr. 24.5%, bezogen auf den Gesamtansatz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$  (208.3) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 92.16 H 7.86  
Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 209

Bei einer Badtemperatur von  $170-200^{\circ}/0.3$  Torr sublimierte Tetraphenyläthan (Schmp.  $205-206^{\circ}$ ). Ausb. 0.52 g. Der Destillationsrückstand war ein hellgelbes bis braunes durchsichtiges Harz (1.69 g).

8. *Polymeres p-Xylylen*: Zu einer aus 2 g (0.006 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 100 ccm absol. Tetrahydrofuran und 9.2 g (0.4 Mol) Natrium hergestellten Reaktionslösung, die auf  $-80^{\circ}$  gekühlt wurde, gab man unter Rühren 26.4 g (0.1 Mol) *p-Xylylendibromid*<sup>37)</sup> in Portionen zu

<sup>35)</sup> W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 53, 5 [1888].

<sup>36)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 1168 [1951]; vgl. W. BAKER, R. BANKS, D. R. LYON und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1945, 27.

<sup>37)</sup> E. F. J. ATKINSON und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] 91, 1698 [1907].

0.3 g hinzu. Die weitere Verarbeitung, entspr. der Umsetzung 1. a), lieferte einen festen Rückstand, der mit Wasser digeriert und anschließend getrocknet wurde (Ausb. 13 g). 6.5 g davon wurden mit 100 ccm Äthanol unter Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt und vom nicht löslichen Anteil heiß abfiltriert. Aus der äthanol. Lösung erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation i. Vak. Tetraphenyläthylen (0.32 g) neben einer hellbraunen festen Masse (0.8 g) als Destillationsrückstand.

Der Rückstand des Äthanolextraktes war ein grauweißes Pulver, das sich ab 250° braun färbte und bei 350° noch nicht geschmolzen war. Ausb. 4.58 g, entspr. 88% des eingesetzten Xylylendibromids (bezogen auf den Gesamtansatz). Eine vorläufige Analyse ergab C 90.08, H 7.72. Mit der genaueren Untersuchung der Substanz sind wir zur Zeit beschäftigt. Die Extraktion des Produktes mit heißem Benzol lieferte eine fast farblose Substanz, die bei 210–250° schmolz (Ausb. 400 mg).

9. *9.10-Dihydro-phenanthren*: Zu einer Lösung von TDNa, bereitet aus 100 ccm absol. THF und 2 g (0.006 Mol) *Tetraphenyläthylen* mit Natriumdraht, ließ man unter Rühren eine Lösung von 11.6 g (0.034 Mol) *Bis-o-brommethyl-diphenyl*<sup>17)</sup> in 50 ccm Tetrahydrofuran im Laufe von ca. 2 Stdn. zutropfen, gegen Ende so schnell, daß die rote TDNa-Lösung eben entfärbt wurde. Nach Abdekantieren vom überschüss. Natrium wurde das THF abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther (ca. 100 ccm) aufgenommen, die Ätherphase abgetrennt, getrocknet und auf ca.  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens konzentriert und mit Petroläther versetzt. Vom ausgefallenen Tetraphenyläthylen (1.7 g = 85%) wurde abgesaugt und die klare Lösung destilliert, zum Schluß i. Hochvak.; Ausb. 4.8 g *9.10-Dihydro-phenanthren* (0.0266 Mol = 78.5%). Sdp.<sub>15</sub> 94–96°. Das Produkt erstarrte beim Animpfen und kam aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 34–35° (Lit.<sup>17)</sup>: 35–35.5°). Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

10. *Diallyl*: Zu einer, wie unter 1. a) beschrieben, aus 2.0 g (0.006 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 100 ccm absol. Glykoldimethyläther und 11.5 g (0.5 Mol) Natrium hergestellten Reaktionslösung, die auf 0° gekühlt wurde, ließ man unter langsamem Rühren ein Gemisch von 30.25 g (0.25 Mol) *Allylbromid* mit 25 ccm absol. Glykoldimethyläther zutropfen. Die weitere Verarbeitung entsprach der Umsetzung 1. a). Das abdestillierte Lösungsmittel wurde mit Hilfe einer Drehbandkolonne fraktioniert. Bei 59.5–60°/745 Torr destillierte eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Brom in das *Diallyl-tetrabromid*<sup>38)</sup> überführen ließ. Ausb. an *Diallyl*: 5.36 g (53% d. Th.);  $n_D^{20}$  1.4042, (Lit.<sup>20)</sup>: 1.4040).

Der Destillationsrückstand lieferte nach dem Digerieren mit Wasser *Tetraphenyläthylen* (Mischprobe). Ausb. 1.62 g = 81%.

11. *2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5)*: Zu der — wie unter 1. a) beschrieben — aus 11.5 g (0.5 Mol) Natrium, 1 g (0.003 Mol) *Tetraphenyläthylen* und 100 ccm absol. THF bereiteten Reaktionslösung gab man 27.15 g (0.3 Mol) *3-Chlor-2-methyl-propen-(1)* in 30 ccm absol. THF langsam und unter Rühren zu (Umsetzungsdauer ca. 10 Stdn.). Die weitere Verarbeitung entsprach der Umsetzung 1. a). Das aus der Reaktionslösung erhaltene Destillat wurde über eine Kolonne gut fraktioniert, wobei zwischen 64–65° das THF und bei 110–112° das *2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5)* abdestillierte. Ausb. 11.2 g (68% d. Th.),  $n_D^{20}$  1.4310.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> (110.2) Ber. C 87.20 H 12.81 Gef. C 86.89 H 12.85

12. *Octadien-(2.6) und 3-Methyl-heptadien-(1.5)*: Zu der, wie unter 1. a) beschrieben, aus 11.5 g (0.5 Mol) Natrium, 3 g (0.009 Mol) *Tetraphenyläthylen* und 100 ccm absol. THF

<sup>38)</sup> G. CIAMICIAN und F. ANDERLINI, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2498 [1889].

bereiteten Reaktionslösung, die auf 0° gekühlt wurde, ließ man 27.15 g (0.3 Mol) *1-Chlorbuten-(2)*<sup>22)</sup> in 30 ccm THF langsam unter Rühren zutropfen (Umsetzungsdauer 2 Stdn.). Die weitere Verarbeitung bis zum Abdekantieren entsprach der Umsetzung 1. a). Aus der Reaktionslösung wurde das THF über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Digerieren mit Wasser in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Die zwischen 100–125° übergehende Flüssigkeit (11.0 g) wurde mit Hilfe einer Drehbandkolonne fraktioniert. Bei 111–112°/733 Torr destillierte eine farblose Flüssigkeit,  $n_D^{20}$  1.4241 (*3-Methyl-heptadien-(1.5)*): Sdp. 111°,  $n_D^{20}$  1.4240). Ausb. 3.8 g, entspr. 22.8% der eingesetzten Halogenverbindung oder 38.7% der Gesamtausbeute.

$C_8H_{14}$  (110.2) Ber. C 87.20 H 12.81 Gef. C 87.30 H 12.52

Bei 125–126° destillierte eine farblose Flüssigkeit,  $n_D^{20}$  1.4330 (*Octadien-(2.6)*): Sdp. 124.5°,  $n_D^{20}$  1.4336). Ausb. 6.0 g, entspr. 36% der eingesetzten Halogenverbindung oder 61.3% der Gesamtausbeute.

$C_8H_{14}$  (110.2) Ber. C 87.20 H 12.81 Gef. C 87.30 H 12.77

Die Gesamtausbeute an dimeren Verbindungen beträgt 9.8 g (58.8% d. Th.).

Die Oxydation der Substanzen mit Kaliumpermanganat lieferte dieselben Säuren, wie sie M. M. R. LESPIEAU und P. HEITZMANN<sup>39)</sup> angeben.

13. *1-Chlor-3-phenyl-propen-(2)* → *Polymeres*: Zu einer, wie unter 1. a) beschrieben, aus 1.33 g (0.04 Mol) *Tetraphenyläthylen*, 6.9 g (0.3 Mol) Natrium und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran hergestellten Reaktionslösung, die auf 0° gekühlt wurde, ließ man 15.25 g (0.1 Mol) *1-Chlor-3-phenyl-propen-(2)*<sup>24)</sup>, verdünnt mit 30 ccm absol. THF, unter Rühren langsam zutropfen. Das anfangs dunkelrote Reaktionsgemisch färbte sich allmählich schwarz. Die weitere Verarbeitung erfolgte entspr. der Umsetzung 2, wobei die Reaktionslösung mit Methanol versetzt wurde. Die entspr. 2 durchgeführte Aufarbeitung lieferte bei der Destillation i. Hochvak. *Tetraphenyläthan* (Ausb. 0.6 g = 43%), das durch nachträgliche Hydrolyse entstand. Der Destillationsrückstand ist eine braune, spröde Masse (11.1 g, entspr. 95% der eingesetzten Halogenverbindung).

14. *1-Brom-3-phenyl-propin-(2)* → *Polymeres*: Eine entspr. 13. durchgeführte Umsetzung von 9.75 g (0.05 Mol) *1-Brom-3-phenyl-propin-(2)*<sup>40)</sup> lieferte bei der Aufarbeitung analog der Umsetzung 13. *Tetraphenyläthan* (Ausb. 0.76 g = 54%), das durch nachträgliche Hydrolyse entstand. Der Destillationsrückstand ist eine dunkelbraune, spröde Masse (4.3 g, entspr. 75% der eingesetzten Halogenverbindung).

<sup>39)</sup> Bull. Soc. chim. France 3, 273 [1936].

<sup>40)</sup> TCHAO YIN LAI, Bull. Soc. chim. France 53, 1533 [1933].