

GEORG WITTIG und FRIEDRICH BICKELHAUPT

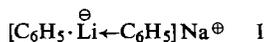
Zur Komplextabilisierung alkalimetall-organischer Verbindungen
in Äther, II¹⁾

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg

(Eingegangen am 25. Januar 1958)

Der bereits bekannte Komplex I, der Phenyl-natrium in beliebigem Überschuß in Äther stabilisiert, liegt hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit zwischen der lithium- und natrium-organischen Komponente. Auf der Suche nach besonders wirksamen Mitteln zur Anionisierung organischer Verbindungen stellten wir weitere Komplexe her und fanden im *Di-n-butyl-lithium-natrium* das wohl stärkste unter den bislang verwendeten metallierenden Agenzien in Äther. Mit diesem Komplex dürfte die Grenze der Anwendbarkeit im ätherischen Medium erreicht sein.

Während *Phenyl-natrium* bekanntlich von Äther rasch zersetzt wird, erlangt die Verbindung in Gegenwart von *Phenyl-lithium* eine bemerkenswerte Haltbarkeit¹⁾. Da in dem aus ätherischer Lösung isolierbaren Kristallisat die beiden Komponenten im Mol.-Verhältnis 1:1 vorliegen, erscheint es angebracht, ihm die Struktur



zuzuerteilen²⁾. Mit der ätherischen Lösung von I läßt sich nun Phenyl-natrium in beliebigem Überschuß stabilisieren, da der Komplex mit seinen latenten Natriumionen die natrium-organische Komponente aussalzt und die Suspension der Einwirkung des Solvens entzieht. Dabei ist es belanglos, ob man das aus Diphenylquecksilber und Natrium in Äther oder aus Chlorbenzol und Natrium in Benzol bereitete Phenyl-natrium mit ätherischem Phenyl-lithium vereinigt.

Das damit praktische Interesse gewinnende Verfahren ließ sich noch weitergehend vereinfachen. In Äther gelöstes *Lithiumbromid* stabilisiert entsprechend der Umsetzung



ebenfalls Phenyl-natrium in beliebigem Mol.-Verhältnis³⁾. Der Vorteil dieser Methodik gegenüber dem direkten Einsatz von Chlorbenzol und Natrium in Äther⁴⁾ kommt bei der Metallierung von *Diphenylmethan* zum Ausdruck. Während bei der Einwirkung von Chlorbenzol und Natrium auf ätherisches Diphenylmethan und bei nachfolgender Carboxylierung keine Säure zu isolieren war, führte die gleiche Umsetzung in Gegen-

¹⁾ I. Mitteil.: G. WITTIG, R. LUDWIG und R. POLSTER, Chem. Ber. **88**, 294 [1955].

²⁾ Nach Untersuchungen von G. SCHWARZENBACH und Mitarbb., Helv. chim. Acta **30**, 1303 [1947], ist die komplexbildende Tendenz beim Lithium zwar geringer als bei den Erdalkalimetallen, aber auf Grund seines kleineren Ionenradius deutlich größer als bei den anderen Alkalimetallen; vgl. ferner G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. **599**, 5 [1956].

³⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 1 003 731 der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen (Erfinder G. WITTIG), C. **1957**, 12606.

⁴⁾ Vgl. A. A. MORTON und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **58**, 754 [1936].

wart von 10 Molprozent Lithiumbromid zu 32% *Diphenylessigsäure* und 6% *Triphenylessigsäure*⁵⁾. Zwar läßt sich *Diphenylessigsäure* aus *Diphenylmethan* und *Phenyl-natrium* in *Benzol* mit besserer Ausbeute gewinnen⁶⁾; aber in Fällen, in denen man auf die reaktionsfördernde Wirkung des Äthers angewiesen ist, dürfte das Lithiumbromid-Verfahren vorteilhaft sein.

In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, zu prüfen, ob eine Komplexstabilisierung wie bei I auch dann noch möglich ist, wenn die Liganden und das Metallkation abgewandelt werden.

Das dem Komplex I nahe verwandte *Di-p-tolyl-lithium-natrium* $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Li}]\text{Na}$ ließ sich aus salzfreiem *p-Tolyl-lithium*, *Ditolyl-quecksilber* und *Natrium* in Äther unschwer herstellen⁷⁾ und als kristallines Pulver isolieren. Seine Umsetzung mit *Benzophenon* lieferte *p-Methyl-tritanol* (*Diphenyl-p-tolyl-carbinol*) in 75-proz. Ausbeute. Aus *Chlortoluol* dargestelltes *p-Tolyl-natrium*, das in Äther in kurzer Zeit zersetzt wurde, ließ sich durch Zusatz von ätherischem *Lithiumbromid* im Mol-Verhältnis 2:1 und 10:1 ohne Verminderung der Ausbeute stabilisieren.

Dagegen erwies sich der aus [*p*-*Dimethylamino-phenyl*]-*lithium* mit *Bis- $[p$ -dimethylamino-phenyl]-quecksilber* und *Natrium* bereitete Komplex, der unmittelbar nach seiner Herstellung mit *Benzophenon* das zu erwartende *p-Dimethylamino-tritanol* in einer Ausbeute von 70% lieferte, als wenig beständig. Der voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag (Li:Na = 1:4.4) zusammen mit der Lösung, aus der sich beim Einengen Kristalle (Li:Na = 4.4:1) abschieden, begann nach kurzer Zeit unter Zersetzung des Solvens zu gasen.

Auch der aus *Phenyl-lithium* mit *Methyl-natrium* und umgekehrt aus *Phenyl-natrium* mit *Methyl-lithium* synthetisierte Komplex *Methyl-phenyl-lithium-natrium* $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Li}]\text{Na}$ war instabil. Die beim Einengen der Lösung sich abscheidenden Kristalle enthielten angenähert sowohl *Lithium* und *Natrium* als auch *Phenyl* und *Methyl* (Umsetzung zu 57% *Tritanol* und zu 54% *Methyl-diphenyl-carbinol*) im äquimolekularen Verhältnis, das sich bereits beim Auswaschen der Kristalle mit Äther änderte, da der anscheinend leicht in seine Komponenten zerfallende Komplex *Methyl-lithium* abgab.

Das *Methylanion* ist demzufolge nicht in dem Maße wie das *Phenylanion* befähigt, als Komplexligand aufzutreten. Dieses abgestufte Verhalten zeigt sich bereits bei den entsprechenden Borkomplexen, von denen $[(\text{CH}_3)_4\text{B}]\text{Li}$ ⁸⁾ im Gegensatz zu dem haltbaren $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]\text{Li}$ in Wasser rasch zersetzt wird. Daher scheiterten die Versuche, den Komplex II zu gewinnen.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von *Methyl-lithium* mit *Dimethyl-quecksilber* und *Natrium* schied sich *Methyl-natrium* aus, das nach seiner Abtrennung mit

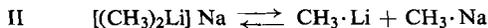
⁵⁾ Als man zunächst *Phenyl-natrium* in *Benzol* herstellte und dann mit *Diphenylmethan* und *Lithiumbromid* in Äther umsetzte, erhielt man bei der Carboxylierung 22% *Diphenylessigsäure* und 28% *Diphenylmalonsäure*, die ihre Entstehung der Metallierung des gebildeten *Natrium-diphenyl-acetates* verdankt; vgl. H. GILMAN und H. A. PACEVITZ, J. Amer. chem. Soc. 62, 1301 [1940]; A. LÜTTRINGHAUS und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 557, 46 [1947].

⁶⁾ M. BOCKMÜHL und G. EHRHART, Dtsch. Reichs-Pat. 671 098; C. 1939 II, 732.

⁷⁾ Mit fortschreitender Reaktion färbte sich die Lösung zunehmend gelb, da offenbar das nicht komplexbildende, zersetzliche *Benzyl-natrium* in geringen Mengen auftrat.

⁸⁾ D. T. HURD, J. org. Chemistry 13, 711 [1948].

Benzophenon Methyl-diphenyl-carbinol (57%) bildete, wohingegen die Ätherlösung das unveränderte Methyl-lithium neben wenig Methyl-natrium enthielt. Da andererseits Dimethyl-quecksilber mit Natrium in Abwesenheit von Methyl-lithium durch Äther vollständig zersetzt wurde, wie ein Kontrollversuch zeigte, ist anzunehmen, daß eine geringe Konzentration des im Gleichgewicht



vorhandenen *Dimethyl-lithium-natriums* (II) genügt, um das Methyl-natrium auszusalzen und so gegenüber dem Solvens zu stabilisieren.

Demgegenüber entstand bei der Umsetzung von Butyl-lithium mit Dibutyl-quecksilber und Natrium eine Lösung von *Di-n-butyl-lithium-natrium*, die allerdings unbeständig ist⁹⁾. Beim Versuch, den Komplex zu isolieren, zersetzte sich der dem Butyl-natrium entsprechende Anteil. Daß der Komplex kurze Zeit in Lösung haltbar ist, folgt aus der Umsetzung mit Benzophenon, wobei *n*-Butyl-diphenyl-carbinol bzw. das durch Dehydratisierung daraus resultierende *1.1-Diphenyl-penten-(1)* in guter Ausbeute (77%) erhalten wurde, während das zur Kontrolle aus Dibutyl-quecksilber und Natrium in Äther entstehende Butyl-natrium im gleichen Zeitraum vollständig zersetzt wurde.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit des letzteren Komplexes im Vergleich zu der des *n*-Butyl-lithiums allein zeigte sich im Verhalten gegenüber *Diphenylmethan*¹⁰⁾. Unter gleichen Bedingungen wurde der Kohlenwasserstoff im Laufe von 1 1/2 Stdn. durch Butyl-lithium zu ca. 4% und durch Dibutyl-lithium-natrium zu 38% (bzw. 76%, bez. auf die Butyl-natrium-Komponente) metalliert.

Unter den hier besprochenen Komplexverbindungen ist das *Diphenyl-lithium-natrium* (I) nach unseren Erfahrungen die stabilste und in Äther haltbarer als alle übrigen. Da I zudem leicht in kristallisierter Form zu isolieren ist, wurden weitere Versuche durchgeführt, das Kation durch Kalium und Cäsium zu ersetzen sowie die Abhängigkeit der Reaktivität vom Metallkation zu prüfen.

Es gelang nicht, *Diphenyl-lithium-kalium* analog dem Natrium-Derivat aus salzfreiem Phenyl-lithium, Diphenyl-quecksilber und überschüssigem Kalium darzustellen, da sich das Metall im Gegensatz zu Natrium mit einer dunklen Kruste bedeckte und erst nach mehrtägigem Schütteln durchreagierte. Da überraschenderweise die nachfolgende Umsetzung mit Benzophenon nur maximal 30% an Tritanol lieferte und damit aufzeigte, daß auch das Phenyl-lithium größtenteils zersetzt war, mußte man annehmen, daß das Lithium aus seiner metallorganischen Verbindung durch Kalium verdrängbar ist. Eine Bestätigung erbrachte die Umsetzung einer salzfreien Phenyl-lithium-Lösung mit Kalium und dann mit Benzophenon, wobei neben Lithium- auch Kalium-tritanolat ausfiel und die Gesamtausbeute an *Tritanol* auf 76% (bez. auf die mit unbehandeltem Phenyl-lithium resultierende Ausbeute) absank.

⁹⁾ Eine zunehmende Gelbfärbung der anfangs farblosen Lösung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Butyl-natrium nebenher unter Natriumhydrid-Abspaltung in Butylen übergeht, das im Sinne des Schemas $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Na} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Na}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ metalliert wird; vgl. K. ZIEGLER und H.-G. GELLERT, Liebigs Ann. Chem. 567, 179 [1950].

¹⁰⁾ Vgl. H. GILMAN und R. L. BEBB, J. Amer. chem. Soc. 61, 110 [1939]; vgl. G. WITTIG und E. BENZ, III. Mitteil., Chem. Ber. 91, 873 [1958], nachstehend.

Da sich andererseits in der Lösung vor der Zugabe des Ketons Phenyl-kalium befunden haben mußte, das allein den Äther sofort zersetzt, ist eine Komplexstabilisierung anzunehmen. Von diesen Erfahrungen ausgehend, schüttelte man Phenyl-lithium und Diphenyl-quecksilber in Äther mit einer flüssigen Kalium-Natrium-Legierung, die rascher als Kalium reagiert, und vermied einen Überschuß dieses Metalls¹¹⁾. Unter diesen Bedingungen bildete sich das schwerlösliche *Diphenyl-lithium-kalium*, das mit Benzophenon in 86-proz. Ausbeute Tritanol lieferte; die nur 0.05 *m* Lösung desselben Komplexes enthielt Lithium und Kalium im Verhältnis 1:1, aber kein Natrium.

Schließlich wurde aus Phenyl-lithium, Diphenyl-quecksilber und Cäsium, das schon bei 28° flüssig wird, *Diphenyl-lithium-cäsium* hergestellt. Dieser Komplex ist noch schwerer löslich als das Kalium-Derivat; seine ätherische Lösung war angenähert 0.0005 molar, wenn man eine mögliche Beeinflussung der Löslichkeit durch überschüssiges Phenyl-lithium vernachlässigt. Die Umsetzung des frisch bereiteten Komplexes lieferte 52% *Tritanol*.

In der Reihe der Diphenyl-lithium-Komplexe



nimmt die Haltbarkeit gegenüber dem ätherischen Solvens vom Lithium- zum Cäsium-Derivat hin ab. Phenyl-lithium ändert seinen Gehalt erst nach ein bis zwei Wochen merklich, Diphenyl-lithium-natrium schon nach zwei bis drei Tagen. Während die Kaliumverbindung in ihrer Beständigkeit dem letzteren Komplex angenähert entspricht (*Tritanol*-Ausbeute nach vier Tagen 64%), wobei erhöhte Reaktionsbereitschaft und geringere Löslichkeit wohl einander entgegenwirken, zersetzt sich die Cäsiumverbindung schneller als alle übrigen Komplexe.

Diese Reaktivitätsskala, die nur als eine erste Information zu bewerten ist, da die vom Phenyl-lithium zum Diphenyl-lithium-cäsium-Komplex hin abnehmenden Löslichkeiten noch keine exakten Aussagen zulassen, fügt sich nicht der Regel, die bei metallorganischen Komplexverbindungen mit anderen Zentralatomen gilt. Bei den Boranaten und Alanaten $[R_4B]Me$ und $[R_4Al]Me$ z. B. lehrt die Erfahrung, daß mit zunehmender Elektropositivität von Me und mit steigender DK des Lösungsmittels, also unter Bedingungen, die das Metallkation aus seinem Bereich der assoziierten Ionenpaare herauslösen, die Beständigkeit des Komplexanions zunimmt.

Damit erhebt sich die Frage, ob bei den Diphenyl-lithium-Komplexen eine Formulierung nach I noch aufrecht erhalten werden kann, wonach den beiden Alkalimetall-Ionen zwei ganz verschiedenartige Funktionen zufallen. Andererseits widerspricht der Salzcharakter der Komplexe dem Strukturprinzip $R_nMe \begin{array}{c} \nearrow R \\ \searrow R \end{array} MeR_n$, wie es z. B. bei dem flüchtigen Trimethyl-aluminium zu fordern ist.

Die hier zu Tage tretende Unsicherheit hinsichtlich der Natur der Bindungsverhältnisse trifft in verstärktem Maße für die Dialkyl-lithium-Derivate zu; denn die zugehörigen komplexbildenden Lithium-alkyle sind je nach dem Solvens mehr oder

¹¹⁾ Wie Kontrollversuche ergaben, werden Phenyl- und Methyl-lithium von metallischem *Natrium* nicht angegriffen.

weniger hoch assoziiert¹²). Solange also bei den behandelten Komplexen Ort und Bindungsweise der Metallionen nicht geklärt sind, kommt den hier gebrachten Strukturen insofern nur eine heuristische Bedeutung zu, als sie der Stöchiometrie der Komplexbildung entsprechen, die Reaktionsweise der alkalimetall-organischen Komplexe verständlich machen und diese zwanglos in die Reihe der Komplexe mit anderen Zentralatomen einzuordnen gestatten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diphenyl-lithium-natrium

Zur Herstellung von *Phenyl-natrium*¹³) wurden 11.3 g (0.1 Mol) *Chlorbenzol* in 100 ccm absol. Benzol mit 6 g (0.26 Grammatom) *Natrium*-Pulver unter Stickstoff gerührt, wobei die Temperatur nach Einsetzen der Reaktion unter 40° gehalten wurde. Nach 2- bis 3stdg. Rühren fügte man zur Bestimmung der Ausbeute an *Phenyl-natrium* unter Kühlung 16.2 g (0.09 Mol) *Benzophenon* hinzu; man isolierte 20.7 g (79.5 % d. Th., bez. auf *Chlorbenzol*) *Tritanol* vom Schmp. 151–156°, das nach dem Umlösen aus Benzol/Petroläther bei 160 bis 161° schmolz (Mischprobe).

1. Zur weiteren Verarbeitung des wie oben gewonnenen *Phenyl-natriums* (80 mMol) wurde das Benzol von der schwarzen gut absitzenden Mischung mit Natriumchlorid und überschüss. Metall abgegossen und einmal mit Benzol nachgewaschen (im abdekantierten Benzol wurde durch Alkalititration maximal 1 mMol *Phenyl-natrium* festgestellt). Zum Rückstand fügte man 86 mMol einer 1*n* *Phenyl-lithium*-Lösung, die in der üblichen Weise aus Brombenzol und Lithium in Äther bereitet war. Beim Rühren verschwand die schwarze Suspension, ohne daß eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 2 Stdn. fügte man 33 g (0.15 Mol) *Benzophenon* hinzu und erhielt rohes *Tritanol* vom Schmp. 140–152° in einer Ausbeute von 80.5 % d. Th., bez. auf *Chlorbenzol*.

2. Zu 80 mMol *Phenyl-natrium* gab man nach dem Abgießen des Benzols eine Lösung von 0.67 g (7.7 mMol) entwässertem *Lithiumbromid* in 100 ccm absol. Äther, wobei *Phenyl-lithium-Phenyl-natrium* im Verhältnis 1:11 entstehen mußte. Hierbei wurde keine Gasentwicklung beobachtet. Die Ausbeutebestimmung wie oben führte zu 18.5 g (71 % d. Th., bez. auf *Chlorbenzol*) *Tritanol* vom Schmp. 155–159°.

3. *Metallierung von Diphenylmethan*: Eine Lösung von 20 mMol *Diphenylmethan*, 20 mMol *Chlorbenzol* und 2 mMol *Lithiumbromid* in 75 ccm absol. Äther wurde mit ca. 40 mGrammatom (1 g) Natriumsand gerührt (alle Operationen hier wie später unter Stickstoff). Nach einer Inkubationszeit von etwa 40 Min. lief die Reaktion innerhalb von 1¼ Stdn. ab, wobei sie durch Kühlung gemäßig wurde. Die Farbe vertiefte sich über Orangerot zu einem Dunkelrot, während die schwarze Farbe des Bodensatzes (*Phenyl-natrium*) in ein reines Weiß (*Natriumchlorid*) überging. Nach weiterem 4stdg. Rühren fügte man *Trockeneis* hinzu und zersetzte die Mischung mit Wasser.

Die ätherische Phase wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und der verbleibende neutrale Anteil destilliert; man gewann 10 mMol *Diphenylmethan* vom Sdp.₁₂ 128–131.5° zurück. — Der alkalische Extrakt wurde angesäuert und ausgeäthert. Der nach Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wurde nach dem Auskochen mit Petroläther in siedendem Wasser unter Zusatz von wenig Äthanol aufgenommen und filtriert. Beim Ab-

¹²) Vgl. F. HEIN und H. SCHRAMM, Z. physik. Chem., Abt. A 151, 234 [1930]; G. WITTIG und Mitarbb., Liebig's Ann. Chem. 571, 167 [1951]; W. SLOUGH und A. R. UBBELOHDE, J. chem. Soc. [London] 1955, 108. ¹³) Vgl. l. c. ¹), S. 301.

kühlen kristallisierten 6.4 mMol *Diphenyllessigsäure* vom Schmp. 141–143° aus (Mischprobe). Der wasserunlösliche Anteil schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 257.5–260.5° (Zers.) und erwies sich als *Triphenyllessigsäure*; Ausb. 1.2 mMol.

Diphenyl-lithium-kalium

Eine Lösung von 10 mMol *salzfreiem Phenyl-lithium* in 100 ccm Äther wurde mit 5 mMol *Diphenyl-quecksilber*¹⁴⁾ und einer flüssigen Legierung von 12 Grammatom *Kalium* mit 6.7 Grammatom Natrium kräftig geschüttelt, wobei sich das Metall staubfein zerteilte. Nach 8–9 Stdn. ließ man absitzen, dekantierte die klare Lösung und zersetzte sie mit Wasser. Die wäbr. Phase verbrauchte 1.1 ccm 0.1 *n* HCl zur Neutralisation. Die quantitative Analyse¹⁵⁾ zusammen mit dem positiven GILMAN-Test der ursprünglichen äther. Lösung ergab, daß 0.55 mMol Phenyl-lithium und 0.55 mMol Phenyl-kalium in 100 ccm Äther, also zum Mol.-Verhältnis 1:1, gelöst waren.

Der Bodenkörper wurde mit absol. Äther und 19 mMol *Benzophenon* versetzt und nach lebhafter Reaktion vorsichtig hydrolysiert. Man isolierte 15.4 mMol (86 % d. Th.) *Tritanol* vom Schmp. 157–161°.

Diphenyl-lithium-cäsium

Eine Lösung von 8 mMol *salzfreiem Phenyl-lithium* in 90 ccm Äther wurde mit 4.5 mMol *Diphenyl-quecksilber* und 9.7 mGrammatom *Cäsium* unter Zugabe von einigen Glasscherben 2 Stdn. lang kräftig geschüttelt, wobei sich unter Bildung eines flockigen Niederschlages Cäsiumamalgam als flüssige Kugel am Boden zusammenballte. Nach dem Absitzen wurde die überstehende klare Lösung dekantiert und hydrolysiert. Sie verbrauchte 2.6 ccm 0.1 *n* HCl zur Neutralisation und enthielt auf Grund der maßanalytischen Bestimmung des Cäsiums mit Natrium-tetraphenylborat 0.04 mGrammatom Cäsium. Aus der Ätherphase wurden 1.3 mMol unverändertes *Diphenyl-quecksilber* zurückgewonnen. — Zum Bodenkörper fügte man 15 mMol *Benzophenon* in wenig absol. Äther, wonach man 7.5 mMol (52 % d. Th.) *Tritanol* vom Schmp. 160–162° isolierte.

Di-p-tolyl-lithium-natrium

1.7 g fein gepulvertes *Di-p-tolyl-quecksilber* vom Schmp. 238–238.5° in 50 ccm absol. Äther wurden mit 0.3 g *Lithium*-Schnitzeln und einigen Glassplittern 20 Stdn. lang geschüttelt; um die Reaktion in Gang zu bringen, tauchte man das Schlenk-Rohr unter Umschütteln 10–15 Min. in ein Wasserbad von 50°. Nach Absitzen des feinverteilten Lithiumamalgams wurde die Lösung von *p-Tolyl-lithium* in eine Vorratsbürette übergeführt; Ausb. nach Alkalititration nahe bei 100 %.

10 mMol davon in 80 ccm Äther wurden mit 5 mMol *Di-p-tolyl-quecksilber* und ca. 90 mGrammatom *Natrium* in Drahtform unter Zugabe von einigen Glassplittern kräftig geschüttelt. Das Metall reagierte sofort unter Blankwerden und Zerfall, und das Ditolyl-quecksilber ging im Laufe einer Stunde in Lösung; gleichzeitig beobachtete man eine Gelbfärbung, die nach einer Stunde ihr Maximum erreichte und sich dann langsam aufhellte.

Die gelbe Lösung wurde in den anderen Schenkel des verwendeten unter Stickstoff evakuierten Schlenk-Rohres filtriert und der Äther durch Eintauchen des ersten Schenkels in

¹⁴⁾ Herrn Prof. Dr. A. SIEGLITZ, Farbwerke Hoechst, sei für die Überlassung des Präparates gedankt. Wenn das *Diphenyl-quecksilber* vom Schmp. 121–122° mit dem Lithiummetall nur träge reagierte, wurde es i. Vak. destilliert und aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; das so gereinigte Präparat bereitete für die Umsetzungen mit den Alkalimetallen keine Schwierigkeiten.

¹⁵⁾ Experimentelle Einzelheiten s. F. BICKELHAUPT, Dissertat. Univ. Tübingen 1957.

ein Kältebad abdestilliert. Erst bei starkem Einengen schied sich das *Di-p-tolyl-lithium-natrium* aus, das erheblich leichter löslich ist als der entsprechende Diphenyl-lithium-natrium-Komplex. Die mit zurückdestilliertem Äther einmal gewaschenen Kristalle wurden i. Vak. getrocknet (0.22 g) und mit *Benzophenon* in absol. Äther umgesetzt. Die Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsmischung ergab:

1.03 mAt Li, 1.17 mAt Na

Aus dem Kristallgewicht ber. 1.02 mAt Li, 1.02 mAt Na

Die im anderen Schenkel befindliche Mutterlauge wurde mit 14 mMol *Benzophenon* umgesetzt und lieferte nach der Hydrolyse 15 mMol (75 % d. Th.) *p-Methyl-tritanol* vom Schmp. 74.5–76.5°, das nach Umkristallisation aus Petroläther bei 77–78° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat vom Schmp. 78°).

2. 0.1 Mol *p-Chlor-toluol* in 75 ccm absol. Benzol wurde mit 0.23 Grammatom Natrium 2–3 Stdn. lang gerührt, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 35–40° gehalten wurde. (Ein gleicher Kontrollansatz lieferte mit 0.08 Mol *Benzophenon* *p-Methyl-tritanol* in 68-proz. Ausbeute¹⁶⁾, dagegen nach Eingießen in absol. Äther infolge Zersetzung der natrium-organischen Verbindung kein Carbinol). Nach Absitzen des schwarzen Niederschlages goß man das überstehende Benzol zum größten Teil ab und fügte zum Bodenkörper unter ständigem Rühren eine Lösung von 7 mMol *Lithiumbromid* in 10 ccm absol. Äther und nach 5 Min. noch 150 ccm absol. Äther hinzu. Dabei wurden weder eine Erwärmung noch Gasentwicklung beobachtet. Anschließend setzte man die Mischung, die *Phenyl-lithium* und *Phenyl-natrium* im angenäherten Mol.-Verhältnis 1:10 enthielt, mit 75 mMol *Benzophenon* um. Ausb. 64 % d. Th. *p-Methyl-tritanol* vom Schmp. 74–76°, bez. auf *p-Chlor-toluol*.

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-lithium-natrium

4 g *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-quecksilber* vom Schmp. 167–168° in 45 ccm absol. Äther¹⁷⁾ wurden mit 0.3 g *Lithium-Schnitzeln* und einigen Glassplittern 13 Stdn. geschüttelt. Die Ausb. an *[p-Dimethylamino-phenyl]-lithium* betrug 94 % d. Th. — 9 mMol davon in 90 ccm Äther wurden mit 4.5 mMol *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-quecksilber* und 2 g *Natrium-Draht* 30 Min. geschüttelt, wobei die Quecksilberverbindung verschwand und ein voluminöser feinkrist. Niederschlag ausfiel. Da die Flüssigkeit zu gasen begann, wurde sie sofort mit 16 mMol festem *Benzophenon* umgesetzt und anschließend hydrolysiert. — Das aus der Ätherphase mit Salzsäure extrahierte *p-Dimethylamino-tritanol* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Petroläther bei 85–87° und bildete ein Pikrat vom Schmp. 164.5–165.5°¹⁸⁾. Ausb. 70 % d. Th., bez. auf das zu erwartende *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-lithium-natrium*.

Im einen Schenkel eines bei –70° evakuierten doppelschenkigen Schlenk-Rohres wurden wie oben 13 mMol *[p-Dimethylamino-phenyl]-lithium* mit 6.5 mMol *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-quecksilber* und 2 g *Natrium* in 140 ccm Äther umgesetzt. Von der mit dem voluminösen Niederschlag durchsetzten Lösung konnten 95 ccm in den anderen Schenkel filtriert werden, ehe die Glasfritte verstopft war. Das Filtrat schied erst nach dem Einengen auf die Hälfte des Vol. Kristalle ab, die durch Zurückgießen der Flüssigkeit in den ersten Schenkel von der Mutterlauge befreit wurden. Nach dem Waschen mit aufdestilliertem Äther öffnete man das Rohr, fügte zu der den breiigen Niederschlag enthaltenden Mutterlauge 25 mMol *Benzophenon*, dekantierte vom Amalgam und zersetzte die Mischung mit Wasser.

¹⁶⁾ Vgl. H. GILMAN, H. A. PACEVITZ und O. BAINE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1514 [1940].

¹⁷⁾ A. MICHAELIS und A. SCHENK, Liebigs Ann. Chem. **260**, 6 [1890].

¹⁸⁾ Vgl. P. PFEIFFER und H. HOYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 919 [1932].

Die wäßrige Phase verbrauchte 17 ccm 1 *n* HCl gegen Phenolphthalein als Indikator und enthielt nach der Quantität. Analyse 2.5 mAt Li und 14 mAt Na. Das aus der äther. Lösung isolierte *p*-Dimethylamino-tritanol war nur verlustreich zu reinigen. Daher wurde sein Gehalt in Salzsäure kolorimetrisch bestimmt¹⁵⁾; das bei der Hydrolyse gewonnene Rohprodukt (1.18 g) enthielt 5.65 mMol der Farbbase. — Die verbleibenden Kristalle, die sich im anderen Schenkel des Schlenk-Rohres befanden, wurden mit Wasser zersetzt. Die Analyse ergab 7.8 mAt Li und 1.8 mAt Na; daraus berechnet sich das Mol.-Verhältnis Phenyl-lithium zu Phenyl-natrium wie 4.35 : 1.

Dimethyl-lithium-natrium

In die Lösung von 13 mMol salzfreiem *Methyl-lithium* in 20 ccm Äther, die aus Dimethyl-quecksilber vom Sdp. 88–89° und Lithium bereitet war, und außerdem 6.5 mMol *Dimethyl-quecksilber* enthielt, preßte man 1 g *Natrium*-Draht und schüttelte die Mischung über Nacht; das Metall war bereits nach 10 Min. zerfallen, Gasentwicklung und Erwärmung wurden nicht beobachtet.

Die dekantierte äther. Lösung wurde mit 11 mMol *Benzophenon* und dann mit Wasser umgesetzt. Man isolierte 11 mMol *Methyl-diphenyl-carbinol* vom Schmp. 78.5–80.5° (Mischprobe). Die wäßr. Phase enthielt der Quantität. Analyse nach 7.5 mMol Lithium und 0.7 mMol Natrium. — Die analoge Umsetzung des Bodenkörpers mit *Benzophenon* lieferte 7 mMol *Methyl-diphenyl-carbinol* vom Schmp. 75–78°.

Die in einem weiteren, in gleicher Weise durchgeführten Ansatz aus der äther. Lösung durch Einengen erhaltenen Kristalle entwickelten unter abs. Xylol 100.5 ccm Methan, die 4.5 mMol *Methyl-lithium* (bzw. *Methyl-natrium*) entsprechen. Die wäßr. Phase enthielt 4.2 mMol Lithium und 0.1 mMol Natrium.

Di-n-butyl-lithium-natrium

Für Vergleichszwecke wurde aus Butylbromid und Lithium bereitetes *Butyl-lithium* (20 mMol) in 25 ccm Äther mit 20 mMol *Benzophenon* in wenig abs. Äther umgesetzt. Nach der Hydrolyse isolierte man ein gelbliches Öl (*Butyl-diphenyl-carbinol*), das in 20 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure 10 Min. gekocht wurde. Hierbei erhielt man das bei 165–170° übergehende *1,1-Diphenyl-penten-(1)* (n_D 1.5813) in 75-proz. Ausb.

Zu einer aus 5 mMol *Di-n-butyl-quecksilber* mit 0.3 g Lithium bereiteten Lösung von *Butyl-lithium* in 30 ccm Äther fügte man 5 mMol *Di-n-butyl-quecksilber* und preßte dazu 2 g *Natrium*-Draht. Beim Schütteln des Rohres wurde dieser nach kurzer Zeit blank und zerfiel in kurze Stücke; anfängliche Gasentwicklung ließ bald nach, und die Lösung färbte sich gelb. Die anschließende lebhaftere Reaktion der dekantierten Lösung mit 20 mMol *Benzophenon* in abs. Äther lieferte 14 mMol *Diphenylpenten*, das, gelöst in tiefsiedendem Petroläther, durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd vom *Benzophenon* abgetrennt und destilliert worden war; Ausb. 57 % d. Th., bez. auf *Dibutyl-quecksilber*, bzw. 77 % d. Th., bez. auf die 75-proz. Ausbeute an *Butyl-lithium*. In der wäßr. Phase befanden sich der Analyse nach 9.4 mMol Lithium und 11.4 mMol Natrium.

Zur Metallierung von *Diphenylmethan* wurde der Kohlenwasserstoff (10 mMol) zu einer aus insgesamt 5.7 mMol *Di-n-butyl-quecksilber* bereiteten Lösung von *Di-n-butyl-lithium-natrium* in 30 ccm Äther gegeben, wobei im Laufe von 1½ Stdn. eine orangerote Lösung von *Benzhydril-natrium* entstand. Nach der Umsetzung mit *Trockeneis* konnte man mit Natronlauge 4.3 mMol (38 % d. Th., bez. auf *Dibutyl-quecksilber*) *Diphenylessigsäure* vom Schmp. 139.5–144° (Mischprobe) isolieren. Eine unter gleichen Bedingungen mit salzfreiem *Butyl-lithium* durchgeführte Metallierung von *Diphenylmethan* lieferte nur 0.2 mMol *Diphenylessigsäure*.