

HARALD GÜNTHER und AKSEL A. BOTHNER-BY

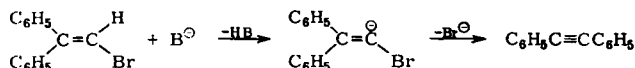
Reaktionen mit Chlormethylen-cyclohexan

Aus dem Mellon Institut, Pittsburgh, Pa., USA

(Eingegangen am 20. Mai 1963)

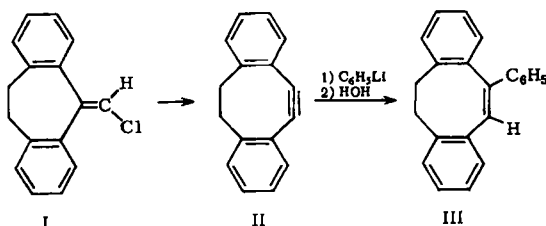
Die Reaktionen von Chlormethylen-cyclohexan (VI) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und mit Phenyllithium führen zu Produkten, die das Auftreten eines Alkencarbens möglich erscheinen lassen.

Im Jahre 1894 fanden P. FRITSCH¹⁾, W. P. BUTTENBERG²⁾ und H. WIECHELL³⁾, daß 1.1-Diaryl-2-halogen-äthylene mit Natriumalkoholat in Tolane übergehen. Diese Umlagerung wird auch durch Kaliumamid in flüssigem Ammoniak⁴⁾, n-Butyl⁵⁾ und Phenyllithium⁶⁾ herbeigeführt. Die Reaktion mit Alkoholat verläuft über ein Vinylcarbanion⁷⁾ als Zwischenstufe:



Ein intermediäres Carben konnte ausgeschlossen werden^{8, 9)}.

Semicyclische Vinylhalogenide liefern unter den Bedingungen der FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung Produkte, die sowohl die Bildung von Cycloalkinen als auch das Auftreten eines Alkencarbens vermuten lassen. So fanden CURTIN und FLYNN⁵⁾ bei der Reaktion von 1-Chlormethylen-2.3;6.7-dibenzo- $\Delta^{2.6}$ -cycloheptadien (I) 23% 1-Phenyl-2.3;6.7-dibenzo- $\Delta^{2.6.8}$ -cyclooctatrien (III), das durch Addition von Phenyllithium an ein zunächst gebildetes Dibenzo-cyclooctin (II) entstanden sein könnte:



9-Brommethylen-fluoren liefert dagegen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak¹⁰⁾ und mit Phenyllithium⁵⁾ keine ringverweiterten Produkte. Hauptprodukt war in beiden Fällen 1.4-Bis-biphenylen-butatrien. Ob die Reaktion über ein Carbanion oder ein Carben abläuft, konnte nicht entschieden werden.

Wir interessierten uns für das Verhalten aliphatischer semicyclischer Vinylhalogenide gegenüber Basen, zumal P. LIPP und neuerdings J. WOLINSKY bei der Alkalischmelze

1) Liebigs Ann. Chem. **279**, 319 [1894].

2) Liebigs Ann. Chem. **279**, 327 [1894].

3) Liebigs Ann. Chem. **279**, 337 [1894].

4) G. H. COLEMAN und R. D. MAXWELL, J. Amer. chem. Soc. **65**, 132 [1934].

5) D. Y. CURTIN und E. W. FLYNN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4714 [1959].

6) D. Y. CURTIN und W. H. TICHARDSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4719 [1959].

7) J. G. PRITCHARD und A. A. BOTHNER-BY, J. physic. Chem. **64**, 1271 [1960].

8) A. A. BOTHNER-BY, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3293 [1955].

9) D. Y. CURTIN, E. W. FLYNN und R. F. NYSTROM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4599 [1958].

10) C. R. HAUSER und D. LEDNICER, J. org. Chemistry **22**, 1248 [1957].

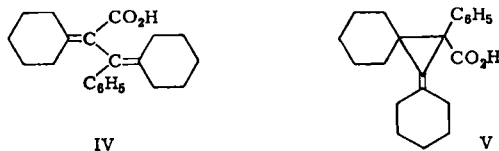
von ω -Brom-camphen eine Ringerweiterung beobachtet hatten¹¹⁾. Im folgenden soll über Versuche mit Chlormethylen-cyclohexan (VI) berichtet werden.

Bei der Reaktion von VI mit 1.5 Äquiv. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhielt man nach der Hydrolyse 26% Formylcyclohexan (XIV) neben einer hochsiedenden, nicht rein erhaltlichen Stickstoffverbindung, die nach einigen Tagen offenbar polymerisierte. Tropfte man eine Lösung von VI zu einem Überschuß Kaliumamid, so wurde nur diese Stickstoffverbindung gefunden.

Einen besseren Einblick in das Reaktionsgeschehen versprachen wir uns von der Verwendung einer metallorganischen Base. Äquimolare Mengen Phenyllithium und VI erbrachten nach 2stdg. Umsetzung bei Raumtemperatur und anschließendem Carboxylieren neben 44% unverändertem VI 20% eines Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{16}$. Die Säurefraktion lieferte neben Benzoesäure zwei weitere Säuren vom Schmp. 134–135° (9%) und 151–152° (4%). Die Verlängerung der Reaktionsdauer auf 8 Stdn. erhöhte den Umsatz auf 40% Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$, 12% Säure vom Schmp. 134–135° und 5% Säure mit Schmp. 151–152°. Nur 13% VI hatten nicht reagiert.

Die physikalischen Daten des Kohlenwasserstoffs legten die Konstitution IX des Benzyliden-cyclohexans¹²⁾ nahe. Sie wurde bestätigt durch Ozonolyse in Methylencchlorid und anschließende Oxydation zu 67% Benzoesäure und 19% Adipinsäure. Danach hatte eine Ringerweiterung, bei der man die Bildung von 1-Phenyl-cyclohepten über intermediäres Cycloheptin erwartet hätte, offenbar nicht stattgefunden.

Für die Säure $C_{14}H_{16}O_2$ vom Schmp. 134–135° bot sich nach diesen Befunden die Konstitution X der Cyclohexyliden-phenylessigsäure¹³⁾ an. Die Identität konnte durch Vergleich mit einer authentischen Probe gesichert werden. Der höher schmelzenden Säure kam nach Analyse und Molekulargewicht die Summenformel $C_{21}H_{26}O_2$ zu. Aus später zu erörternden mechanistischen Gründen waren für diese Verbindung die Konstitutionen IV oder V zu erwägen:



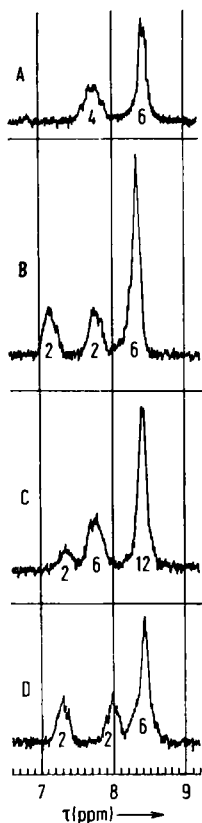
Die spektroskopischen Befunde stimmen mit IV gut überein. Sowohl die UV-Absorption (λ_{\max} 238 m μ , $\log \epsilon = 4.08$) als auch die Lage der Banden im IR-Spektrum (1672 (C=O), 1608 (C=C) (st) und 1634/cm (s)) sprechen für eine Konjugation von Phenylkern bzw. Carbonylgruppe mit einer Doppelbindung. Auch das NMR-Spektrum stützt die Konstitution IV. Die Abbild. zeigt die Spektren einiger Cyclohexyliden-Derivate im Absorptionsgebiet der Cyclohexyliden-Ringprotonen. Es ergibt sich, daß die Einführung einer Carboxylgruppe in die ω -Stellung eine deutliche chemische Verschiebung zwischen den zur Doppelbindung α -ständigen Methylengruppen

11) a) P. LIPP, J. prakt. Chem. 105, 50 [1922]; b) P. LIPP, A. GÖTZEN und F. REINARTZ, Liebigs Ann. Chem. 453, 1 [1927]; c) J. WOLINSKY, J. org. Chemistry 26, 704 [1961].

12) G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1654 [1955].

13) N. L. PHALNIKAR und K. S. NARGUND, J. Indian chem. Soc. 14, 736 [1937].

bewirkt. Für IV fand man neben fünf aromatischen und einem Säureproton zwei Allylprotonen in *cis*-Stellung zu einer Carboxylgruppe, sechs weitere Protonen in Allylstellung und zwölf Ringprotonen.



NMR-Spektren bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

- A) Benzyliden-cyclohexan (IX) in CCl_4 ;
- B) Cyclohexylden-essigsäure in CCl_4 ;
- C) Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (IV) in CDCl_3 ;
- D) Cyclohexylden-phenyllessigsäure (X) in CDCl_3 .

Die Zahlen unter den Signalen bedeuten die relativen Intensitäten

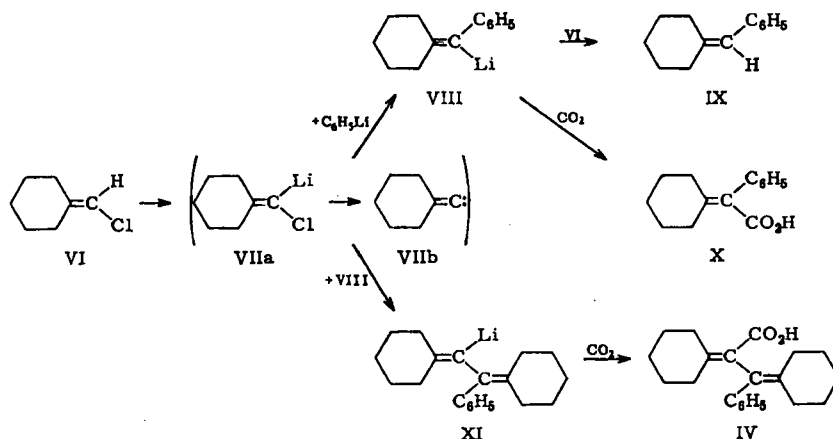
Chemische Beweise für Struktur IV waren nur teilweise erfolgreich. Die Verbindung ließ sich bei Raumtemperatur und Normaldruck nicht hydrieren und reagierte nicht mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol. Die Ozonolyse lieferte neben Benzoesäure nur peroxydische Produkte. Die Dehydrierung mit Bariumoxyd-Palladium/Kohle ergab 2% Fluoren und 13% Diphenylmethan. Die als Testsubstanz verwendete Säure X lieferte die gleichen Verbindungen in 3 bzw. 18% Ausbeute. Damit war Struktur IV zumindest partiell auch chemisch gestützt. Die zentrale C—C-Bindung in IV ist offenbar durch sterische Wechselwirkung der Substituenten geschwächt. Eine Reihe erfolgloser Syntheseveruche liefert dafür Anhaltspunkte.

Was läßt sich nach diesen Ergebnissen zum Mechanismus der Reaktion sagen? Die Bildung von IX könnte, wenn auch mit Einschränkungen¹⁴⁾, über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erklärt werden. Der Nachweis von X zeigt jedoch, daß während der Reaktion Cyclohexylden-benzylolithium (VIII) auftritt, dessen Entstehung ein einfacher Additions-Eliminierungs-Mechanismus nicht deuten kann. Daß

¹⁴⁾ Die Addition von Phenyllithium an VI sollte zu einem anderen Produkt führen, da Chlor eine negative Ladung in α -Stellung stabilisiert. (J. HINE, *Reaktivität und Mechanismus*, S. 216, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960).

X auch nicht durch Metallierung von IX gebildet wird, konnte durch einen Kontrollversuch bestätigt werden. Es ist deshalb naheliegend, daß VIII eine zentrale Stellung im Reaktionsgeschehen einnimmt; es könnte durch Lithium-Wasserstoff-Austausch mit VI Anlaß für die Bildung von IX geben.

Als ersten Schritt der Reaktion muß man wohl im Einklang mit anderen Befunden⁷⁻⁹⁾ einen Metall-Wasserstoff-Austausch zwischen Phenyllithium und VI annehmen. Das so gebildete VIIa hat, zumindest bei Raumtemperatur, eine sehr geringe Lebensdauer, denn nach der Reaktion mit CO₂ wurde niemals Cyclohexylden-chlor-essigsäure gefunden. Da im vorliegenden Fall der zum Chlor *trans*-ständige Rest offenbar keine Wanderungstendenz zeigt und andererseits das Vinylcarbanion nicht durch β -ständige Substituenten stabilisiert ist, erscheint eine α -Eliminierung von Lithiumchlorid zum Cyclohexylden-carben VIIb möglich. Das Carben seinerseits kann durch Reaktion mit weiterem Phenyllithium die neue lithiumorganische Verbindung VIII bilden. Dies entspricht einem Einschieben des Carbens in eine Kohlenstoff-Metall-Bindung, was auch in anderen Fällen beobachtet wurde¹⁵⁻¹⁷⁾. VIII kann nun als lithiumorganische Verbindung mit Phenyllithium um das Carben konkurrieren, wobei über XI 3-Phenyl-2.3-dicyclohexylden-propionsäure (IV) gebildet wird.



Einschränkend sei bemerkt, daß bislang nicht entschieden werden kann, ob VIIb tatsächlich frei auftritt oder ob die α -Eliminierung umgangen wird und VIIa selbst die Rolle des reaktiven Zwischenproduktes spielt^{18, 19)}. Versuche, VII mit Cyclohexen oder Triphenylphosphin bei Raumtemperatur abzufangen, schlugen bisher fehl. Dies würde eher gegen die Beteiligung freien Carbens sprechen.

Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus stehen die Ausbeute-Veränderungen der einzelnen Reaktionsprodukte bei veränderten Reaktionsbedingungen. Während beim Zutropfen von Phenyllithium-Lösung zu VI (Mol-Verhältnis 1 : 1)

15) G. L. CLOSS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 809 [1962].

16) G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 99 [1963].

17) V. FRANZEN und L. FIKENTSCHER, Chem. Ber. **95**, 1958 [1962].

18) K. ZIEGLER und H. G. GELLERT, Liebigs Ann. Chem. **567**, 185 [1950].

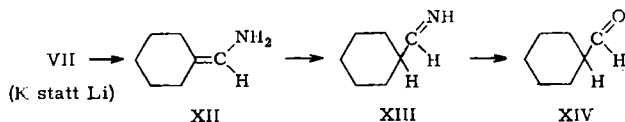
19) Vgl. hierzu: a) G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, Angew. Chem. **74**, 431 [1962]; b) H. HOBERG, Liebigs Ann. Chem. **656**, 1 [1962].

die Ausbeuterelation X : IX 0.45 bzw. 0.30 betrug, lieferte das umgekehrte Verfahren (Zutropfen von VI zu überschüss. Phenyllithium-Lösung) einen Wert von 1.00 bzw. 1.22; IV wurde beim zweiten Verfahren nicht gefunden.

Weiterhin sollte, wenn das Reaktionsschema zutrifft, bei Verwendung von VIII als metallorganischem Reagens hauptsächlich XI und damit nach der Carbonisierung die Säure IV gebildet werden. Um dies zu prüfen, synthetisierten wir VIII zunächst auf unabhängigem Weg. Addition von Brom an IX mit nachfolgender Dehydrobromierung lieferte in 66-proz. Ausb. Cyclohexylden-benzylbromid, das in Äther mit Lithium glatt zu VIII reagierte (78%). Ein aliquoter Teil der orangefarbenen Ätherlösung gab nach dem Carboxylieren 97% X.

Ließ man eine ätherische Lösung von VI zu einer ebensolchen von VIII tropfen und carboxylierte nach vier Stdn., so erhielt man neben X 31% IV. Der Neutralteil lieferte als Hauptfraktion IX, womit auch der vorher angenommene Lithium-Wasserstoff-Austausch zwischen VIII und VI für dessen Bildung bewiesen war.

Im Lichte dieser Ergebnisse läßt sich die Reaktion von VI mit Kaliumamid ebenfalls über eine Zwischenstufe entsprechend VII formulieren. Addition von Ammoniak oder Kaliumamid und Umlagerung zum Imin liefern bei der Hydrolyse den Aldehyd XIV:



Die Untersuchungen werden im Hinblick auf die Natur der Zwischenstufe und den Einfluß der Ringgröße auf die Reaktion fortgesetzt.

Wir danken Herrn C. J. LINDEMANN für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Gerät, Modell 21, die UV-Spektren mit einem Cary 14 Spektrometer und die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 Protonenresonanz-Spektrometer aufgenommen. Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Stickstoff und, wenn nicht anders vermerkt, in Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, ausgeführt.

1. *Chlormethylen-cyclohexan*²⁰⁾ (VI): *Triphenylphosphin-chlormethylen*²¹⁾ wurde in Tetrahydrofuran bei -10° bis 0° mit *Cyclohexanon* zu VI umgesetzt und dieses nach Vertreiben der Hauptmenge des Lösungsmittels mit n-Pentan extrahiert. Ausb. 74%, Sdp.₇₆₀ 161–162°, n_D^{25} 1.4883.

$C_7H_{11}Cl$ (130.7) Ber. C 64.30 H 8.48 Cl 27.13 Gef. C 64.11 H 8.50 Cl 27.01

2. *Reaktion von VI mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu XIV*: Eine Lösung von 52.5 mMol *Kaliumamid* in 200 ccm flüssigem Ammoniak wurde innerhalb von 25 Min. unter Rühren zu einer Mischung von 4.63 g (35.4 mMol) VI, 30 ccm absol. Äther und 70 ccm flüss. Ammoniak getropft. Nach 3.5 Stdn. neutralisierte man mit 5 g Ammoniumchlorid,

²⁰⁾ D. SEYFERTH, S. O. GRIM und T. O. READ, J. Amer. chem. Soc. 83, 1619 [1961]. Nach der dort gegebenen Vorschrift erhielten wir nur geringe Mengen an VI.

²¹⁾ G. WITTIG und M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 1381 [1961].

zersetzte nach Vertreiben des Ammoniaks mit 50 ccm gesätt. wäbr. Ammoniumchloridlösung, ätherte die organischen Anteile aus und wusch viermal mit je 100 ccm gesätt. wäbr. Natriumhydrogensulfidlösung sowie mit Wasser. Nach Trocknen und Vertreiben des Äthers lieferte die Destillation über eine Vigreux-Kolonne 0.26 g *Formylcyclohexan* (XIV) vom Sdp.₁₀ 40°. Daneben erhielt man 1.07 g braunes Öl, Sdp.₁ 125–130°, das eine positive Reaktion auf elementaren Stickstoff lieferte.

Der Hydrogensulfitauszug wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit Äther extrahiert und fraktioniert: 0.79 g XIV, Sdp.₁₁ 45°; Gesamtausg. somit 1.05 g (26%). Eine Probe lieferte mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin einen gelben Niederschlag, der aus wäbr. Äthanol bei 166–167° schmolz und, mit einer authent. Probe²²) gemischt, keine Schmp.-Depression ergab.

$C_{13}H_{16}N_4O_4$ (292.3) Ber. C 53.41 H 5.52 Gef. C 53.18, 53.28 H 5.33, 5.20

3. *Reaktion von VI mit überschüss. Kaliumamid*: Zu 150 mMol *Kaliumamid* in 400 ccm flüss. Ammoniak tropfte man innerhalb von 15 Min. 2.60 g (20 mMol) *VI* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran. Nach der üblichen Aufarbeitung lieferte die Destillation 1.1 g braunes Öl, Sdp.₁₀ 164–165°, das eine positive Probe auf elementaren Stickstoff gab. Destillationsrückstand 0.74 g Harz.

4. *Reaktion von VI mit Phenyllithium zu IX, X und IV*

a) Zu 4.30 g (33.0 mMol) *VI* in 50 ccm absol. Äther tropfte man bei Raumtemperatur unter Rühren während 45 Min. 33.0 mMol *Phenyllithium* in 30 ccm Äther. Nach weiteren 70 Min. (der GILMAN-Test²³) war noch positiv) wurde die Reaktionsmischung carboxyliert, 12 Std. später dreimal mit je 50 ccm 5-proz. Natronlauge extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers hinterblieben 3.50 g Flüssigkeit, die bei Destillation über eine Vigreux-Kolonne 1.90 g (44%) Ausgangsmaterial (identisches IR-Spektrum) lieferten; Sdp.₁₅ 52–57°, n_D^{20} 1.4907. Danach erhielt man 0.76 g einer zweiten Fraktion vom Sdp.₂ 90–92.5°. Beim Chromatographieren des Rückstands an 63 g Aluminiumoxyd eluierte Petroläther 0.45 g Flüssigkeit, deren IR-Spektrum mit dem der zweiten Fraktion übereinstimmte. Im Gaschromatogramm zeigten beide Fraktionen 96% *Benzyliden-cyclohexan* (IX). Gesamtausg. 1.16 g (20%), n_D^{23} 1.5637; λ_{max} (Cyclohexan) 243 m μ , $\log \epsilon = 4.24$.

$C_{13}H_{16}$ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.65, 90.68 H 9.28, 9.35

Mit Benzol erhielt man bei weiterem Chromatographieren 0.20 g Öl.

Die Alkaliextrakte wurden mit 2*n* HCl angesäuert, der entstehende Niederschlag ausgeäthert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Es hinterblieben 2.35 g feste Substanz, die, an der 80fachen Menge Kieselsäure mit Chloroform chromatographiert, 0.20 g (4%) einer *Säure IV* vom Schmp. 148–150° lieferte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther Schmp. konstant bei 151–152°.

$C_{21}H_{26}O_2$ (310.4) Ber. C 81.25 H 8.44

Gef. C 81.32, 81.30 H 8.40, 8.26 Mol.-Gew. 309; 314 (in Campher)

UV-Spektrum: λ_{max} (Äthanol) 238 m μ , $\log \epsilon = 4.08$.

Danach eluierte man 0.64 g (9%) einer weiteren Säure vom Schmp. 122–126°, die, mit *Cyclohexyliden-phenylelessigsäure*¹³) (X) gemischt, ohne Depression schmolz. Aus Chloroform/Petroläther Schmp. konstant bei 134–135°.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.95, 77.80 H 7.94, 7.85

Schließlich wurden noch 0.71 g *Benzoessäure* vom Schmp. 118–119° (Mischprobe) erhalten.

²²) J. M. HEILBRON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1949, 737.

²³) H. GILMAN und F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925].

b) Analog a) ließ man 40.0 mMol *Phenyllithium* innerhalb von 7 Stdn. zu 34.6 mMol VI in 40 ccm absol. Äther tropfen. Dann wurde 1 Stde. gerührt, 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und carboxyliert. Bei der Aufarbeitung erhielt man vom Neutralteil 5.77 g Flüssigkeit. Die gaschromatographische Analyse (Kolonnenmaterial s. 4 d; Temperaturprogrammierung 100 bis 300°, 5°/Min.) zeigte 10% unverändertes VI, entspr. 0.58 g (13%, bez. auf eingesetztes VI), und 42% IX, entspr. 2.40 g (40% d. Th.), deren Identität mit authent. Material an Hand der Retentionszeiten sichergestellt wurde. Außerdem fand man 0.80 g höhersiedende Anteile. Die Säurefraktion lieferte 2.51 g festen Rückstand, der an 200 g Kieselsäure mit Chloroform chromatographiert wurde. Man erhielt 0.25 g (5%) Säure IV vom Schmp. 147–148.5°, 0.90 g (12%) Cyclohexyliden-phenylessigsäure (X) vom Schmp. 124–127° (Mischprobe) und 0.61 g Benzoesäure vom Schmp. 112–114° (Mischprobe).

c) Ozonolyse des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{16}$ (IX): 0.305 g (1.80 mMol) IX wurden in 25 ccm Methylenchlorid gelöst und in die auf -78° gekühlte Lösung Ozon eingeleitet. Nach Aufnahme von 2.20 Äquiv. war die Reaktion beendet, erkenntlich an der Blaufärbung von Kaliumjodid-Stärke-Papier. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur und 50 Torr verdampft, der Rückstand (0.550 g) wie beschrieben⁶⁾ oxydiert, nach der üblichen Aufarbeitung die Säurefraktion (0.250 g) an 20 g Kieselsäure chromatographiert und mit Chloroform 0.146 g (67%) Benzoesäure vom Schmp. 115–118° (Mischprobe) sowie 0.049 g (19%) Adipinsäure vom Schmp. 140–145° (Mischprobe) eluiert.

d) Dehydrierung der Säure $C_{21}H_{26}O_2$ (IV): 53.0 mg (0.17 mMol) IV wurden, mit 450 mg Bariumoxyd und Pd/C (1:1) gut gemischt, in ein einseitig verschlossenes Glasrohr von 5 mm Durchmesser gefüllt. Nach Übersichten mit weiteren 500 mg Dehydrierungsmischung schloß man mit einem Glaswollepfropfen ab, befestigte das Rohr waagrecht an einem Stativ und erhitzte mit freier Flamme vorsichtig, bis sich im kalten Teil des Rohres kein Destillat mehr niederschlug. Letzteres wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und über Calciumchlorid getrocknet. Der Ätherrückstand (4.5 mg Öl) wurde in 10 ccm Cyclohexan aufgenommen (Lösung A) und enthielt nach gaschromatographischer Identifizierung 0.6 mg (2%) Fluoren und 3.6 mg (13%) Diphenylmethan. (Kolonnenmaterial: 10% Apiezon L (Associated Electrical Industries, Ltd., England) auf Anakrom ABS (Analytical Engineering Laboratories, Inc., Hamden 18, Conn. USA); Temperaturprogrammierung von 100–300°, 8°/Min.).

Aus der im UV-Spektrum der Lösung A gemessenen Extinktion bei λ_{\max} 300 μ ergab sich der Gehalt an Fluoren zu 0.4 mg und unter Berücksichtigung dieser Menge für Diphenylmethan bei λ_{\max} 260 μ ein Wert von $\log \epsilon = 2.73$ (Lit.²⁴⁾: λ_{\max} 260 μ ; $\log \epsilon = 2.63$.

5. Reaktion von VI mit überschüss. *Phenyllithium*: 3.92 g (30.0 mMol) VI in 100 ccm absol. Äther ließ man innerhalb von 5 Stdn. zu 150.0 mMol *Phenyllithium* in 122 ccm Äther tropfen, rührte weitere 4 Stdn., carboxylierte und erhielt nach der üblichen Aufarbeitung aus dem Neutralteil 7.60 g Flüssigkeit, die über eine Vigreux-Kolonne destilliert wurde. Man erhielt 0.24 g einer Fraktion vom Sdp.₁₂ 44.5–45°, die nach dem IR-Spektrum Ausgangsmaterial enthielt. Der Destillationsrückstand wurde in Petroläther über 90 g Aluminiumoxyd filtriert. Nach Verjagen des Lösungsmittels (2.42 g) lieferte die Destillation 1.52 g (29%) IX, Sdp.₁ 82.5–83°, n_D^{20} 1.5637, und 0.90 g Rückstand. Die Säurefraktion ergab 8.74 g, wovon 3.06 g an 240 g Kieselsäure mit Chloroform chromatographiert wurden. Man erhielt 0.65 g X vom Schmp. 124–129° (Mischprobe), entspr. 29% d. Th. (bez. auf VI), und eluierte danach nur Benzoesäure.

Ein Kontrollansatz ergab aus 15.4 mMol VI und 61.4 mMol *Phenyllithium* nach 6stdg. Reaktionsdauer 5% VI, 23% IX und 28% X.

²⁴⁾ MME RAMART-LUCAS und M. J. HOCH, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1376 [1953]; s. dort auch das Spektrum des Fluorens.

6. *Reaktion von Benzyliden-cyclohexan (IX) mit Phenyllithium*: In einem 150-ccm-Schlenk-Rohr gab man zu 1.69 g (9.8 mMol) IX in 25 ccm absol. Äther 25.0 mMol Phenyllithium in Äther, ließ bei Raumtemperatur 46 Stdn. stehen und carboxylierte die Mischung. Die Säuren extrahierte man mit 5-proz. wäßr. Kalilauge, trocknete den Neutralteil nach Waschen mit Wasser über Calciumchlorid, dampfte ein und erhielt 3.16 g Flüssigkeit, die gaschromatographisch neben Benzophenon und Triphenylcarbinol 1.49 g (88% d. Th.) unverändertes IX enthielt. 1.94 g Säurefraktion lieferten an 150 g Kieselsäure mit Chloroform 0.06 g Benzophenon (identifiziert über sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon), 0.02 g Triphenylcarbinol vom Schmp. 154–157° (Mischprobe) und 1.52 g Benzoesäure vom Schmp. 117–120° (Mischprobe).

7. *Cyclohexyliden-benzylbromid*: Zu 25.8 g (150 mMol) IX in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 24.0 g (150 mMol) Brom in 100 ccm desselben Solvens. Die Addition wurde als beendet angesehen, wenn weiteres Brom nicht mehr entfärbt wurde. Nun zog man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur i. Vak. ab. Eine Probe des Rohproduktes zeigte im NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei 4.90 τ (1 Proton) sowie neben 5 aromatischen Protonen ein breites Multiplett um 8.25 τ (10 Protonen). Es wurde mit der nötigen Menge alkohol. Kalilauge erwärmt (30 Min. bei 70°), wobei sich die Lösung braun färbte. Anschließend rührte man bei Raumtemperatur 2 Stdn. kräftig, goß in Wasser und extrahierte nach dem Ansäuern mit Äther. Destillation nach Trocknen und Vertreiben des Solvens lieferte 24.9 g (66%) Cyclohexyliden-benzylbromid, Sdp._{0.025} 95–98°; n_D^{25} 1.5863. Nach Gaschromatogramm und Analyse enthielt das Produkt 4% IX als Verunreinigung, die sich auch durch mehrfache Destillation nicht beseitigen ließ. Das NMR-Spektrum zeigte ein scharfes Signal bei 2.73 τ , entspr. 5 aromatischen Protonen, zwei wenig aufgelöste Triplets bei 7.46 τ und 7.95 τ , entspr. 4 Allylprotonen, und ein Signal bei 8.50 τ , entspr. 6 Ringprotonen.

8. *Darstellung von Cyclohexyliden-benzyllithium (VIII)*: Zu einer Suspension von 1.30 g fein geschnittenem Lithium in 50 ccm absol. Äther gab man einige ccm einer Lösung von 17.0 g (67.7 mMol) Cyclohexyliden-benzylbromid in 100 ccm des gleichen Solvens. Den Beginn der Reaktion erkannte man am Auftreten roter Flecken auf der Metalloberfläche. Nun wurde unter Rühren und leichtem Erwärmen (30–40° Badtemperatur) innerhalb von 90 Min. das restliche Bromid zutropft, 2 Stdn. bei gelindem Rückfluß gehalten, die orangefarbene Lösung in eine Vorratsbürette filtriert, ein aliquoter Anteil hydrolysiert und der Alkaligehalt titrimetrisch bestimmt; danach war die Lösung 0.35 *n* an VIII, Ausb. 78%. 10 ccm der Lösung wurden carboxyliert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 0.79 g (3.4 mMol) X vom Schmp. 128–129.5° (Mischprobe), Ausb. 97% d. Th. Die Bestimmung des Restalkalis nach Reaktion eines aliquoten Teils der ätherischen Lösung von VIII mit Methyljodid ergab für den Gehalt an metallorganisch gebundenem Lithium einen zu niedrigen Wert (0.29 *n*).

9. *Reaktion von VIII mit VI*: Zu 35.6 mMol VIII in Äther tropfte man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 2.80 g (21.4 mMol) VI in 50 ccm absol. Äther. Nach weiterem 2stdg. Rühren wurde die Mischung carboxyliert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 6.92 g Säurefraktion, die, in Chloroform gelöst, in einen 100-ccm-Meßkolben übergeführt wurde. Man füllte mit Chloroform bis zur Marke auf, chromatographierte $\frac{1}{10}$ der Lösung an 100 g Kieselsäure mit dem gleichen Solvens und erhielt 0.21 g (31% d. Th., bez. auf VI) IV vom Schmp. 150–150.5° (Mischprobe) sowie 0.33 g X vom Schmp. 131–132° (Mischprobe). Der Neutralteil hinterließ nach Vertreiben des Äthers 7.32 g Flüssigkeit. Die Mischung zeigte im Gaschromatogramm ein Verhältnis VI:IX = 1:5 und ergab bei der Destillation nach einem Vorlauf 3.33 g (19.4 mMol) IX, Sdp._{0.025} 68–70°, n_D^{25} 1.5589. Danach hatten 0.67 g (24%) VI nicht reagiert. Der harzige Destillationsrückstand wog 2.80 g.