

Gert Köbrich und Horst Trapp

Darstellung, Reaktionen und solvensabhängige Stabilität von 1-Chlor-2.2-diphenyl-vinyl-lithium¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. Juli 1965)

Die Titelverbindung **5** läßt sich als erster Vertreter des Verbindungstyps $\begin{array}{c} \text{Li} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ unterhalb von -70° in Tetrahydrofuran aus **4** mit n-Butyllithium darstellen. Sie verhält sich in ihren nucleophilen Eigenschaften gegenüber Kohlendioxyd, Halogenen, Quecksilberchlorid usw. wie „normale“ Lithiumorganyle und reagiert mit Dibrommethan unter Metallierung. Ihr thermischer Zerfall liefert ausschließlich Diphenylacetylen; er wird durch Tetrahydrofuran (im Vergleich mit Diäthyläther) stark verzögert.

Das Strukturelement **1**, worin M ein Alkalimetallatom und X Halogen bedeuten, verleiht organischen Molekülen eine außerordentliche Labilität. Hiervon zeugen zahlreiche vergebliche Bemühungen, Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren. Die hierbei stets zu beobachtende Halogen-Eliminierung kennzeichnet ihre Rolle als reaktive Intermediärprodukte von α -Eliminierungen. Im Hinblick auf die durch verschiedene Arbeiten der letzten Jahre aufgeworfene Frage²⁾, inwieweit Metallorganyle **1** für die *elektrophilen* Reaktionen verantwortlich gemacht werden können, die man zuvor den formal bei der α -Eliminierung entstehenden Carbenen zuschrieb³⁾, interessierten wir uns für eine möglichst verallgemeinerungsfähige Synthese dieser Verbindungen⁴⁾.

Zu Beginn unserer Untersuchungen fanden sich in der Literatur nur zwei Verbindungen mit dem Strukturelement **1** vor, nämlich das von *Pierce, McBee* und *Judd*⁵⁾ durch Halogen-

1) XIII. Mitteil. über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten; XII. Mitteil.: G. Köbrich und H. Fröhlich, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) Übersicht: W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1 (1965).

3) Ausführliche Darstellungen: J. Hine, Divalent Carbon, Roland Press, New York 1964; W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964.

4) Kurzmitteilungen über gelungene Darstellungen von Verbindungen des Typs **1**: G. Köbrich und H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1131; G. Köbrich und K. Flory, ebenda 1964, 1137; W. T. Miller und D. M. Whalen, J. Amer. chem. Soc. 86, 2089 (1964); G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964); G. Köbrich und W. Drischel, Angew. Chem. 4, 95 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 74 (1965); G. Köbrich, W. E. Breckoff, H. Heinemann und A. Akhtar, J. organomet. Chem. 3, 492 (1965); M. J. Goldstein und W. R. Dolbier, J. Amer. chem. Soc. 87, 2293 (1965); G. Köbrich und H. Heinemann, Angew. Chem. 77, 590 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 594 (1965).

5) O. R. Pierce, E. T. McBee und G. F. Judd, J. Amer. chem. Soc. 76, 474 (1954).

Metall-Austausch aus der entsprechenden Jodverbindung mit Methyllithium erhaltene Perfluorpropyllithium (2) und von *Seyferth* und Mitarbb.⁶⁾ durch Ummetallierung einer Zinnverbindung mit Phenyllithium bereitetes Perfluorvinylithium (3).

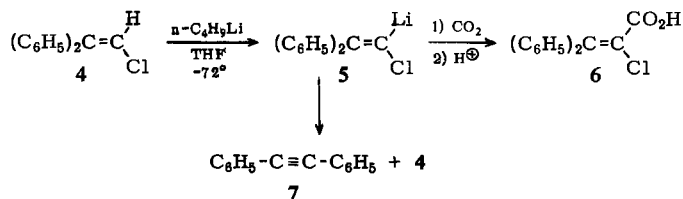


Beide sind in Äther bei tiefer Temperatur einige Zeit stabil. Sie erfüllen die a priori zur Vermeidung eines α -Zerfalls⁷⁾ erforderlichen Voraussetzungen:

- 1) Stabilität des α -Kohlenstoffs im anionisierten Zustand und
- 2) hohe Festigkeit der C-Halogen-Bindung.

Beide Bedingungen müßten bei den stärker elektronegativen Olefinkohlenstoffen eher erfüllt sein als bei gesättigten Kohlenstoffen, wie einerseits die erhöhte Acidität von Vinylwasserstoffen und andererseits die erschwerte Solvolyse von Vinylhalogeniden kundtun⁸⁾.

Das auf Grund dieser Überlegung als Substrat gewählte 1-Chlor-2,2-diphenyl-äthylen (4)⁹⁾ läßt sich nach *Curtin* und Mitarbb.¹⁰⁾ mit n-Butyllithium in Diäthyl-äther selbst bei -35° metallieren; doch ist die Lithiumverbindung 5 unter diesen Bedingungen nicht als Carboxylierungsprodukt 6 faßbar, sondern nur 7 als Produkt der Lithiumchlorid-Eliminierung.



Setzt man nun 4 bei -72° mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) um, so liefert die Behandlung mit Trockeneis nach 1 stdg. Reaktionszeit in 83-proz. Ausbeute die Carbonsäure 6, welche durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich mit einer auf anderem Wege dargestellten Probe¹¹⁾ identifiziert wurde. Außerdem erhält man 10% Tolan (7) und 4% des Ausgangsmaterials. Die somit bei -72° in THF relativ stabile Lithiumverbindung 5 läßt sich auch noch unterhalb von -100° herstellen. Um die Viskosität des Lösungsmittels bei dieser Temperatur niedrig zu halten, empfiehlt es sich, dem THF Äther und Petroläther (Mischungsverhältnis 4:1:1) zuzusetzen,

6) *D. Seyferth, D. E. Welch und G. Raab, J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4266 (1962); *P. Tarrant, P. Johncock und J. Savory, J. org. Chemistry* **28**, 839 (1963).

7) Natürlich ist bei den Verbindungen 2 und 3 wegen des β -ständigen Halogens auch eine β -Eliminierung möglich.

8) Literatur bei *G. Köbrich, Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 49 (1965).

9) Verbindungen dieses Typs werden in dieser und den nachfolgenden Arbeiten entgegen der üblichen Bezifferung nicht als 1,1-Diaryl-2-halogen-äthylene, sondern als 1-Halogen-2,2-diaryl-äthylene bezeichnet, um sie an die Bezifferung der aus ihnen hervorgehenden Vinyl-lithium-Derivate anzuschließen.

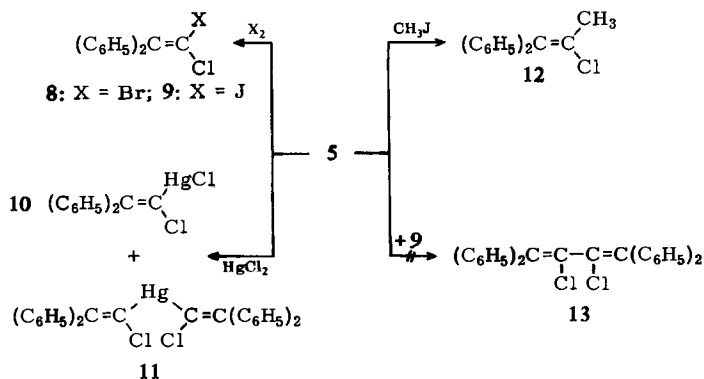
10) *D. Y. Curtin, E. W. Flynn und R. F. Nystrom, J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4599 (1958); *D. Y. Curtin und E. W. Flynn, ebenda* **81**, 4714 (1959).

11) *G. Köbrich und H. Fröhlich, Chem. Ber.* **98**, 3637 (1965).

wodurch die Stabilität von **5** nicht merklich verringert wird. Der optimale Temperaturbereich für die Bereitung von **5** liegt zwischen -80 und -90° ; hier tritt praktisch kein Zerfall ein.

Eine Prüfung, ob sich für die Darstellung von **5** außer THF auch andere Lösungsmittel eignen, erstreckte sich auf Glykoldimethyläther, Äther, Methylal und Triäthylamin. Eine Metallierung findet nur in Glykoldimethyläther statt, wie die nach 3stdg. Reaktionszeit bei -80° zu 82% anfallende Säure **6** zeigt. Sie verläuft jedoch langsamer als in THF, da man 16% **4** zurückerhält.

Mit Brom und Jod erhält man aus **5** die gemischten Vinylhalogenide **8** bzw. **9** in 94- bzw. 98-proz. Ausbeute. Mit der halbmolaren Menge Quecksilberchlorid entsteht ein Gemisch der Quecksilberorganyle **10** (18%) und **11** (69%), das bei der Kristallisation aus Äthanol die reinen Komponenten liefert. Sie sind thermisch recht stabil; so zersetzt sich **10** erst bei 270° , **11** bei 300° mit merklicher Geschwindigkeit.



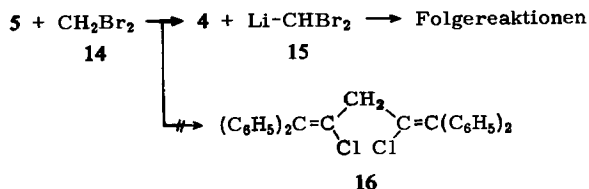
Die Reaktion von **5** mit Methyljodid führt zum bereits bekannten Propen **12**¹²⁾ (86%). Es ist dagegen nicht möglich, **5** mit der Jodchlor-Verbindung **9** zum Butadien-Derivat **13** umzusetzen.

Auch mit Dibrommethan (**14**) erhält man kein Kupplungsprodukt **16**. Läßt man **5** und **14** bei -85° miteinander reagieren und carboxyliert die Reaktionsmischung, nachdem man sie zur Überführung von überschüssigem **5** in Tolan zuvor auf -40° erwärmt hat, so resultieren 23% **7**, 74% Chlordiphenyläthylen **4** und 2% der Bromchlor-Verbindung **8**. Im alkalischen Auszug findet sich ein Gemisch bromhaltiger Säuren, die ausschließlich aus **15** hervorgegangen sein müssen, da keine aromatischen Molekülfunktionen nachweisbar sind. Diese Produkte sind mit der Annahme vereinbar, daß Dibrommethan durch **5** zum Dibrommethylithium (**15**) metalliert wird, welches z. T. in Folgereaktionen eintritt, wie sie Merkle beim Dichlormethylithium aufgeklärt hat¹³⁾. Es ist bemerkenswert, daß der üblicherweise bei Dibrommethan

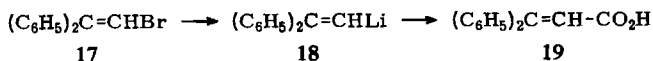
¹²⁾ R. Perrot, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **202**, 494 (1936); Ch. Weizmann und E. Bergmann, J. chem. Soc. [London] **1936**, 401.

¹³⁾ Beim Zerfall von Dichlormethylithium entsteht durch „dimerisierende α -Eliminierung“ 1.2-Dichlor-äthylen, welches bei der Metallierung durch weiteres Dichlormethylithium in *trans*-1.2-Dichlor-vinylithium und Lithium-chloracetylid übergeführt wird (G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber., im Druck). Die Annahme, daß beim analogen Zerfall von **15** ein ebenfalls der Metallierung zugängliches Derivat (1.2-Dibrom-äthylen) auftritt, vermag zu erklären, daß bei der obigen Reaktion mehr als die äquivalente Menge an **5** verbraucht wird.

mit Lithiumorganen beobachtete Halogen-Metall-Austausch im vorliegenden Falle nahezu völlig unterdrückt wird.



Die Bevorzugung der Metallierung ist offenbar für Verbindungen **1** typisch und wird nicht allein durch die tiefe Reaktionstemperatur oder das Lösungsmittel bedingt. Anderenfalls sollte z. B. das Bromolefin **17** mit *n*-Butyllithium unter gleichen Bedingungen vorwiegend **5** (Br statt Cl) bzw. dessen Zerfallsprodukte liefern. Tatsächlich erhält man jedoch bei dieser Umsetzung neben wenig **6** (Br statt Cl) und Tolan zu 78% **19** als Carboxylierungsprodukt der aus einem Halogen-Metall-Austausch resultierenden Lithiumverbindung **18**.



Aus **5** und Essigsäure-methylester erhält man statt des Adduktes neben einem Polykondensationsprodukt in 56-proz. Ausbeute das Chloräthylen **4** zurück. Auch hier ist offensichtlich die Deprotonierung gegenüber der Addition an die Ester-carbonylgruppe bevorzugt¹⁴⁾.

Thermische Stabilität von **5**

Oberhalb -65° zersetzt sich die Lithiumverbindung **5** in THF mit merklicher Geschwindigkeit und liefert exotherm 98% Diphenylacetylen (**7**). Die gaschromatographische Untersuchung des Rohproduktes weist auf etwa 0.4% 1.1-Diphenyläthylen, dessen Bildung auf einen neben der Metallierung einhergehenden Halogen-Metall-Austausch zum halogenfreien **18** und dessen Hydrolyse unter den Bedingungen der Aufarbeitung zurückgehen dürfte.

Die thermische Zersetzung von **5** in Gegenwart von Cyclohexen liefert ebenfalls ausschließlich **7**. Zum gleichen Ergebnis führt die Umsetzung der Jodchlor-Verbindung **9** mit Lithiumamalgam in Äther oder Äthylvinyläther. **5** ist demnach nicht zur Cyclopropanbildung befähigt.

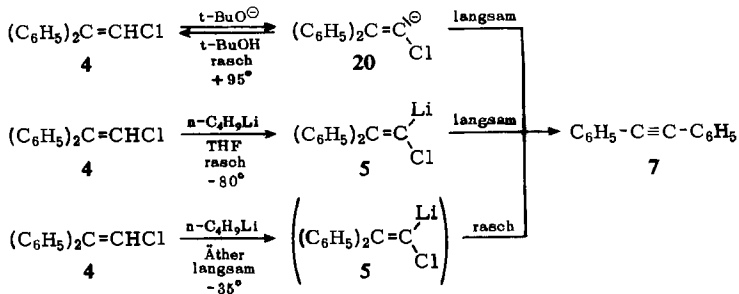
Die baseninitiierte α -Eliminierung von Diarylhalogenäthylenen des Typs **4** zu Diarylacetylenen wird als Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung bezeichnet⁸⁾. Unter der plausiblen Annahme, daß das in alkoholischen Medien von *Pritchard* und *Bothner-By*¹⁵⁾ durch H-D-Austausch nachgewiesene Carbanion **20** eine Zwischenstufe der Umlagerung darstellt, gestattet die kinetische Verfolgung der Reaktion in diesem Medium die Aussage, daß sich die Umlagerung langsam im Vergleich zur vorangehenden Deprotonierung vollzieht (vgl. Schema 1)¹⁵⁾. Die Tatsache, daß **5** nach *Curtin* und Mitarbb.¹⁰⁾ bei der Metallierung von **4** in Äther bei -35° nicht nachweis-

¹⁴⁾ Zum gleichen Ergebnis kamen *Pierce* und Mitarbb.⁵⁾ bei der Verbindung **2**.

¹⁵⁾ *J. G. Pritchard* und *A. A. Bothner-By*, *J. physic. Chem.* **64**, 1271 (1960).

bar ist, zeigt, daß hier die Carbanionisierung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist, dem die Umlagerung unter Halogenid-Eliminierung schnell nachfolgt oder sogar synchron angegliedert ist¹⁶⁾. Unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen — in THF bei -80° — verläuft die Metallierung dagegen rasch und die Umlagerung langsam. Wegen der Irreversibilität des Primärschrittes folgt zwingend, daß sich die Umlagerung aus dem (potentiellen) Carbanion heraus vollzieht (Schema 1).

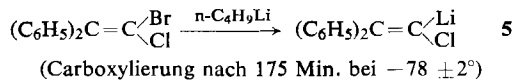
Schema 1



Die Tatsache, daß sich **5** in THF, nicht aber in Äther herstellen läßt, geht auf eine Beschleunigung der Metallierung *und/oder* eine Verzögerung der Isomerisierungsreaktion in THF zurück. Die Erhöhung der Metallierungsgeschwindigkeit folgt aus der in THF unterhalb von -70° möglichen Umsetzung von **4** mit *n*-Butyllithium, die in Äther unterbleibt.

Der für die Gewinnung von **5** entscheidende Solvenseffekt beruht auf einer Stabilisierung des Lithiumorganyls durch THF, wie sich durch Bereitung von **5** aus der Bromchlor-Verbindung **8** durch Halogen-Metall-Austausch zeigen läßt (Tab.). Unter Bedingungen, die bei der Carboxylierung in THF in hoher Ausbeute die Säure **6** liefern, entsteht beim Versuch in Äther keine Säure; neben Tolan faßt man wenig Tetraphenylbutatrien, welches aus dem in Äther bei -78° nur kurzfristig existenzfähigen **5** entweder durch Kupplung mit **4** oder — wahrscheinlicher — durch „dimerisierende α -Eliminierung“ entstanden sein muß¹⁷⁾.

Lösungsmiteleinfluß auf den Verlauf der Reaktion



Solvens	$(C_6H_5)_2C=C \begin{array}{l} \text{CO}_2H \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ 6	Reaktionsprodukte (%)	
		$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ 7	andere Produkte
THF	94	1.2	$(C_6H_5)_2C=CHCl$ (4.8%)
Äther	0.0	98	$(C_6H_5)_2C=C=C=C(C_6H_5)_2$ (0.6%)

16) S. J. Cristol und R. S. Bly jr., J. Amer. chem. Soc. **83**, 4027 (1961).

17) Das 1-Nitro-2,2-diphenyl-vinyl-Anion liefert ebenfalls Tetraphenylbutatrien: W. M. Jones und C. D. Broaddus, J. org. Chemistry **26**, 2316 (1961); die Bildung von Dimeren ist sonst nur zu beobachten, wenn keine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung möglich ist; vgl. D. Y. Curtin und W. H. Richardson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4719 (1959).

Nach allgemeiner Erfahrung wird die *nucleophile* Reaktionsbereitschaft „normaler“ Lithiumorganyle beim Übergang von Diäthyläther zu THF als Lösungsmittel bedeutend erhöht. Dieser Effekt wird dem aus der wirksameren Solvatisierung des Lithium-Kations durch THF resultierenden erhöhten Carbanionen-Charakter des organischen Restmoleküls zugeschrieben^{18,19}. Die Stabilisierung von **5** und anderer Verbindungen des Typs **1**^{20,21} durch THF ist daher ein neues und überraschendes Phänomen. Die Erklärung ist offenbar, daß der Zerfall dieser Substrate keine *nucleophilen*, sondern *elektrophile*, bisher meist über Carbene formulierte Reaktionen beinhaltet²²).

Eine ausführliche Diskussion dieses Lösungsmittelleffektes verschieben wir bis zur Veröffentlichung weiterer experimenteller Ergebnisse.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte sind korrigiert. Alle Operationen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Reinst-Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel reinigte man wie folgt: Petroläther (50–70°) wurde zur Entfernung von Olefinen mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, neutral gewaschen und nach gründlicher Vortrocknung mit Calciumchlorid über Natriumdraht destilliert. Diäthyläther wurde über Natriumdraht bis zur Blaufärbung von Benzophenon gekocht und destilliert. Tetrahydrofuran wurde nach Stehenlassen über KOH mit Lithiumalanat gekocht und über einen graduierten Tropftrichter in das Reaktionsgefäß eindestilliert. *n*-Butyllithium kam, wenn nicht anders vermerkt, in petrolätherischer Lösung (Konzentration 1–2.5 molar) zur Anwendung. Tieftemperatur-Reaktionen wurden entweder in einem Ultrakryomaten der Firma Dr. Wobser KG, Lauda (Tauber), oder in einem Dewar-Gefäß mit Petroläther als Badflüssigkeit und flüssigem Stickstoff als Kühlmittel ausgeführt. Zur Säulenchromatographie verwendete man neutrales Aluminiumoxyd der Firma Woelm (Eschwege), gegebenenfalls in deaktivierter Form. Gaschromatographische Analysen führte man an einer 2-m-Säule des Typs 42 S mit einem Fraktometer F 6/4 der Fa. Perkin-Elmer & Co. aus.

1. *Metallierung von 4 bei –72° in THF*: Zur Lösung von 6.45 g (30 mMol) **4** in 50 ccm THF werden bei –71° ($\pm 1^\circ$) innerhalb einer Stde. 30 mMol *n*-Butyllithium (1.32 *n*-Lösung in Äther) zugegeben. Die Farbe des Reaktionsgemisches ist anfangs rosa, dann gelb und am Ende der Reaktion hellbraun. Die Mischung wird auf gepulvertes, mit Äther überschichtetes *Trockeneis* geschüttelt. Es fällt ein farbloser Niederschlag an, der nach Zugabe von Wasser (bei 20°) zunächst noch erhalten bleibt. Nach Abziehen von Äther/THF (Rotationsverdampfer) wird wiederholt ausgeäthert, die wäßr. Lösung mit einem Überschuß verd. Schwefelsäure versetzt und wiederum erschöpfend mit Äther extrahiert. Die äther. Auszüge werden über Cal-

¹⁸) G. Wittig, *Angew. Chem.* **70**, 65 (1958).

¹⁹) Diskussion und Literatur bei L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin und K. A. Bilevitch, *Tetrahedron* [London] **21**, 881 (1965).

²⁰) G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 969.

²¹) Trichlorvinylolithium bildet eine erklärbbare Ausnahme; G. Köbrich und K. Flory, in Vorbereitung.

²²) Vgl. G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 680 (1966), nachstehend, und die dort zitierte Literatur.

ciumchlorid getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingedampft. Man erhält 6.43 g 2-Chlor-3,3-diphenyl-acrylsäure (**6**) (83%), Rohschmp. 130–133°; aus Cyclohexan 6.20 g vom Schmp. 136° (Lit.¹¹⁾: 138° (Mischprobe).

Der Neutralanteil liefert 0.8 g blaßgelbe Kristalle vom Rohschmp. 45–47°, die laut IR-Spektrum eine Mischung von Diphenylacetylen und **4** darstellen. Aus dem Chlorgehalt (gef. Cl 6.25, 6.24%) errechnet man 0.24 g (3.7%) **4** und 0.56 g *Tolan* (**7**) (10%).

2. *Metallierung von 4 in Glykoldimethyläther*: 4.30 g (20 mMol) **4** werden in 32 ccm wasserfreiem Glykoldimethyläther, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther bei –78° in 17 Min. mit 20 mMol *n*-Butyllithium versetzt. Man rührt weitere 158 Min. bei –80° und arbeitet nach der Carboxylierung wie unter 1. auf. Es resultieren 4.20 g (82%) **6** vom Schmp. 137.5–138.5° (Mischprobe) und im Neutralanteil (1.0 g) 1% *Tolan* (**7**) sowie 16% **4** (gaschromatographisch analysiert).

3. Metallierung von 4 in anderen Lösungsmitteln

4.30 g (20 mMol) **4** löst man in 40 ccm Äther und 8 ccm Petroläther und tropft zwischen –78 und –70° in 15 Min. 20 mMol *n*-Butyllithium ein. Nach weiterem 160 min. Rühren bei –80° ($\pm 2^\circ$) wird carboxyliert. Die übliche Aufarbeitung erbringt 1.85 g *Valeriansäure* und im Neutralanteil 4.28 g (99%) **4** vom Schmp. 40.5–41.5° (Mischprobe).

Zum gleichen Resultat kommt man, wenn man statt Diäthyläther wasserfreies Triäthylamin oder Methylal verwendet.

4. Thermische Zersetzung von 5

4.30 g (20 mMol) **4** werden in 32 ccm THF, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther gelöst und bei –108° nach 1. metalliert. Man läßt im Bad auftauen, wobei der Temperaturanstieg zeitlich verfolgt wird, um eine qualitative Aussage über die Zersetzungstemperatur zu erhalten. Der rascheste Anstieg ist zwischen –67 und –56° zu beobachten. Die orangefarbene Mischung färbt sich bei –57° dunkelbraun. Bei dieser Temperatur ist ein farbloser Niederschlag zu beobachten. Nach Hydrolyse und Aufarbeiten in üblicher Weise werden 3.70 g einer gelben Substanz isoliert, die bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) mit niedrigsiedendem Petroläther (50–70°) als Laufmittel 3.50 g (98%) *Tolan* (**7**) vom Schmp. 58.5 bis 59.5° liefern (Lit.²³): 60°).

Das Gaschromatogramm einer in Benzol gelösten Probe zeigt außerdem 0.4% *1,1-Diphenyl-äthylen* an (Misch-Chromatogramm).

5. *Zersetzung von 5 in Gegenwart von Cyclohexen*: Die aus 8.60 g (40 mMol) **4** in 80 ccm THF bei –73° ($\pm 1^\circ$) und 40 mMol *n*-Butyllithium in Äther nach 1. hergestellte Lithiumverbindung **5** wird langsam mit 15 g (183 mMol) Cyclohexen versetzt und danach auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reinigung an Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) mit Petroläther (50–70°) liefert 6.80 g (95%) reines *Tolan* (**7**). Das IR-Spektrum des Rohproduktes läßt keine Nebenprodukte erkennen.

6. Umsetzung von 9 mit Lithiumamalgam

a) *In Diäthyläther*: In einem ausgeheizten, mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr werden 3.41 g (10 mMol) **9** (S. 677) in 50 ccm Äther mit *Lithiumamalgam* (aus 50 g Quecksilber und 200 mg Lithium) 14 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Die braungelbe Lösung wird auf 200 g Eis gegossen. Die übliche Aufarbeitung liefert gelbe Kristalle (1.75 g), aus denen sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) mit Petroläther (50–70°) 1.72 g

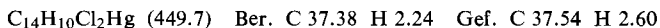
²³) W. P. Buttenberg, Liebigs Ann. Chem. 279, 328 (1894).

(96%) *Tolan* (7) vom Schmp. 57–59° gewinnen lassen (Mischprobe). Ein UV-Maximum bei ca. 420 m μ (in Benzol) spricht für die spurenweise Anwesenheit von 1.1.4.4-Tetraphenylbutatrien.

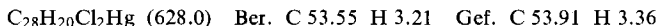
b) In *Äthylvinyläther*: Der gleiche Ansatz in 50 ccm wasserfreiem Äthylvinyläther liefert 1.65 g (93%) *Tolan* (7). Andere Verbindungen sind nicht nachweisbar.

7. *Umsetzung von 5 mit Quecksilber(II)-chlorid zu 10 und 11*: 5.16 g (24 mMol) **4** werden in 30 ccm THF und 15 ccm Äther bei –93° mit 25.2 mMol *n-Butyllithium* in Hexan innerhalb von 2 Stdn. metalliert. Dann werden 3.42 g (12.6 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid* in 20 ccm THF zugeetropt. Die Temperatur steigt dabei auf –85° an. Die vorher gelbe Lösung entfärbt sich, und es entsteht eine graue Suspension. Anschließend wird bei –50° mit 20 ccm Wasser hydrolysiert. Nach Auftauen auf 20° wird von wenig Niederschlag filtriert, dieser mit Äther gewaschen, und die Filtrate werden mit der organischen Phase vereinigt. Aus der wäbr. Phase werden mit Äther in einem Flüssigkeitsextraktor 1.9 g Substanz erhalten, die zusammen mit dem aus der organischen Phase stammenden Rohprodukt 7.1 g ergeben.

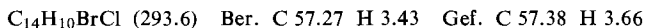
4.96 g hiervon werden in 25 ccm Äthanol ausgekocht und heiß durch eine G3-Fritte filtriert. Im Filtrat fallen 550 mg [*1-Chlor-2,2-diphenyl-vinyl*]-*quecksilberchlorid* (**10**) vom Schmp. 176–179.5° (Zersetzung bei 270°) aus; aus der Mutterlauge weitere 800 mg vom gleichen Schmp. (zus. 18%). Die Verbindung zeigt positive Reaktion mit alkoholischer Silbernitratlösung.



Der Rückstand wird aus Essigester umkristallisiert, wobei 2.54 g *Bis-[1-chlor-2,2-diphenyl-vinyl]-quecksilber* (**11**) erhalten werden; Schmp. 203.5–204° (Zers. bei 300°). Aus der Mutterlauge werden weitere 1.07 g unreineres Produkt vom Schmp. 180–200° gewonnen (zus. 69%).



8. *Umsetzung von 5 mit Brom zu 1-Chlor-1-brom-2,2-diphenyl-äthylen* (**8**): Das aus 12.60 g (60.0 mMol) **4** in 96 ccm THF, 24 ccm Äther und 24 ccm Petroläther nach 7. hergestellte **5** wird bei –93° ($\pm 1^\circ$) in 17 Min. tropfenweise mit 9.60 g (122 mMol) *Brom*, suspendiert in 30 ccm mit flüssigem Stickstoff vorgekühltem Äther, versetzt. (Bei Raumtemperatur reagiert Brom mit Äther. Das zur Reaktion verwendete Brom wird vorher mit konz. Schwefelsäure vom Wasser befreit und durch Destillation gereinigt.) Die auf Raumtemperatur gebrachte gelbe Reaktionsmischung wird mit 30 ccm Wasser versetzt und durch Natriumhydrogensulfid-Lösung vom überschüss. Brom befreit. Nach Ausäthern erhält man 17.71 g gelbe Kristalle vom Schmp. 73.5–76°. Aus Äthanol/Wasser (ca. 9:1) kommen 14.05 g farblose Nadeln vom Schmp. 76–77.5°. Die Mutterlauge wird schonend (!) eingengt, mit Äther extrahiert und der nach Abdampfen verbleibende Extrakt an Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) mit niedrigsiedendem Petroläther chromatographiert. Man erhält 2.79 g vom Schmp. 76–77.5°, insgesamt also 16.84 g (94%) **8**. Eine viermal umkristallisierte Probe schmilzt bei 77–77.5°.



Silberhalogenid: Ber. 9.726 mg, gef. 9.765 mg (aus 8.624 mg **8**).

9. *Umsetzung von 5 mit Jod zu 1-Chlor-1-jod-2,2-diphenyl-äthylen* (**9**): Zu dem aus 4.30 g (20 mMol) **4** nach 7. bei –92° ($\pm 3^\circ$) bereiteten **5** tropft man bei dieser Temperatur in 10 Min. eine mit flüssigem Stickstoff vorgekühlte Lösung von 5.0 g (40 mMol) *Jod* in 30 ccm THF. Nach dem Ende der heftigen Reaktion rührt man weitere 30 Min. und läßt im Kältebad auftauen. Es wird mit 25 ccm Wasser hydrolysiert und mit Thiosulfatlösung das restliche Jod zerstört. Nach Einengen des getrockneten Ätherauszuges erhält man 7.0 g leicht bräunliche Kristalle vom Schmp. 65–68.5° (Sintern bei 63°). Durch Umlösen aus Äthanol gewinnt man 3.08 g

reines **9** vom Schmp. 70° (Mischprobe²⁴⁾) und durch Chromatographie der eingeengten Mutterlauge an Aluminiumoxyd (Akt.-St. II) mit Petroläther (50–70°) weitere 3.58 g vom Schmp. 67–68° (Sintern bei 65°); zusammen 6.66 g (98%).

$C_{14}H_{10}ClJ$ (360.6) Ber. C 49.37 H 2.96 Halogen 47.67

Gef. C 49.31 H 3.25 Halogen 47.72

10. *Umsetzung von 5 mit Methyljodid zu 2-Chlor-1.1-diphenyl-propen-(1) (12)*: 20 mMol nach 7. dargestelltes **5** versetzt man tropfenweise bei –90° ($\pm 2^\circ$) mit 2.84 g (20 mMol) *Methyljodid* in 15 ccm Äther, rührt 3 Stdn. und läßt langsam auftauen. Nach der Hydrolyse verbleiben als Rückstand der organischen Phase 4.48 g braungelbes Öl. Hiervon werden 3.49 g an Aluminiumoxyd mit Petroläther (50–70°) chromatographiert. Die erste Fraktion erbringt 1.60 g reines **12** vom Schmp. 35–36° (aus Methanol) (Lit.¹²⁾: 39°). Die nachfolgenden flüssigen Fraktionen (1.77 g) enthalten außerdem noch *Tolan* (**7**) und **4**. Nach gaschromatographischer Auswertung sind insgesamt 6% **7**, 5% **4** und 86% **12** entstanden.

$C_{15}H_{13}Cl$ (228.7) Ber. C 78.77 H 5.73 Cl 15.50 Gef. C 78.77 H 5.82 Cl 15.68

11. *Versuch einer Umsetzung von 5 mit 9*: Zu 10 mMol nach 7. bereitetem **5** fügt man bei –90° eine Lösung von 3.41 g (10 mMol) **9** in 15 ccm THF, rührt weitere 15 Stdn. bei –92° und läßt anschließend im Kältebad (Kryomat) innerhalb von 7 Stdn. auf +20° auftauen. Nach Hydrolyse erbringt die Aufarbeitung 5.22 g eines gelben Öles, in dem sich UV-spektroskopisch (Absorption bei 295 m μ in Methanol) *Tolan* (**7**) (94%, bez. auf eingesetztes **5**) nachweisen läßt. Außerdem ist **9** qualitativ nachweisbar (Misch-Schmp.).

12. *Umsetzung von 5 mit Dibrommethan (14)*: 20 mMol nach 7. bereitetes **5** versetzt man bei –95° innerhalb von 20 Min. mit 1.74 g (10 mMol) **14** in 20 ccm THF. Nach weiteren 100 Min. Rühren taut man rasch auf –40° auf und carboxyliert. Die gewohnte Aufarbeitung erbringt im Neutralanteil 4.23 g eines braunen Öls. Die gaschromatographische Analyse ergibt 74% **4**, 23% *Tolan* (**7**) und 2% **8**. Im Säureanteil fallen 1.14 g eines braunen Öls (Br-Gehalt 70%) an. Es gelingt nicht, hieraus über das Säurechlorid ein kristallisiertes Amid zu erhalten. Im IR-Spektrum sind keine für Phenylgruppen typischen Banden zu erkennen.

13. *Umsetzung von 5 mit Essigsäure-methylester*: 20 mMol **5** werden bei –91° ($\pm 2^\circ$) innerhalb von 35 Min. mit 0.74 g (10 mMol) *Essigsäure-methylester* in 25 ccm THF versetzt. An der Eintropfstelle beobachtet man braunrote Flecken, die im Gelb der Mischung verschwinden. Man rührt weitere 5 Stdn. und erwärmt auf Raumtemperatur. Nach Hydrolyse mit 40 ccm gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung verbleiben nach üblicher Aufarbeitung der organischen Phase 4.37 g eines gelben Öles. Dieses wird in Petroläther aufgenommen und nach Filtration von 0.08 g braunem, voluminösem Niederschlag an Aluminiumoxyd mit Petroläther (50–70°) chromatographiert. Man erhält 3.55 g eines teilweise kristallinen Öles, welches laut gaschromatographischer Analyse aus **4** (56%) und *Tolan* (**7**) (30%) besteht. Die Elution mit Methanol ergibt 0.44 g eines zähflüssigen Öles, dessen IR-Spektrum ν_{OH} - und $\nu_{C=O}$ -Banden bei 3350 bzw. 1680/cm aufweist und offenbar ein Polykondensationsprodukt darstellt. Erneute Chromatographie erbringt mit Benzol als Laufmittel 0.28 g einer Verbindung mit einer Carbonylabsorption bei 1680/cm, aus der sich kein Semicarbazon gewinnen läßt.

14. *Umsetzung von 8 mit n-Butyllithium*

a) *In THF*: 2.94 g (10 mMol) **8** werden in 16 ccm THF, 4 ccm Äther und 4 ccm Petroläther gelöst, bei –78° ($\pm 2^\circ$) innerhalb von 13 Min. mit 10 mMol *n-Butyllithium* in Petroläther versetzt und weitere 162 Min. gerührt. Carboxylierung und Aufarbeitung nach 1. ergibt 2.43 g (94%) **6** (Mischprobe) und im Neutralanteil 0.26 g eines gelben Öls, welches nach gaschromatographischer Analyse aus *Tolan* (**7**) (1.2%) und **4** (4.8%) besteht.

²⁴⁾ H. Fröhlich, Dissertat., Univ. Heidelberg 1964.

b) In Diäthyläther: 5.88 g (20 mMol) **8** werden in 48 ccm Äther gelöst und bei -78° , wobei **8** teilweise ausfällt, innerhalb von 15 Min. tropfenweise mit 20 mMol *n*-Butyllithium in Petroläther versetzt. Man rührt weitere 160 Min. und behandelt die gelbe Reaktionsmischung wie oben. Die Aufarbeitung ergibt keine Carbonsäure. Der Neutralanteil (3.81 g) erbringt bei der Säulenchromatographie (Akt.-St. I) mit Petroläther ($50-70^{\circ}$) in den ersten Fraktionen 3.62 g einer farblosen Mischung, die nach gaschromatographischer Analyse aus *Tolan* (**7**) (98%) und **4** (2.7%) besteht. Eine spätere Fraktion (0.08 g) scheidet beim Digerieren mit Petroläther 0.02 g (0.6%) 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien vom Schm. $235-236^{\circ}$ (Mischprobe) ab.

15. Umsetzung von 1-Brom-2,2-diphenyl-äthylen (**17**) mit *n*-Butyllithium: 3.89 g (15 mMol) **17** löst man in 24 ccm THF, 6 ccm Äther und 6 ccm Petroläther, versetzt bei -72° ($\pm 2^{\circ}$) in 15 Min. tropfenweise mit 15 mMol *n*-Butyllithium und rührt weitere 30 Min.; Carboxylierung und übliche Aufarbeitung erbringen im Säureanteil (positive Beilstein-Probe) nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) 2.66 g 3,3-Diphenyl-acrylsäure (**19**) (78%) vom Schmp. $158-159^{\circ}$ (Mischprobe²⁴). Im Neutralanteil (290 mg) läßt sich gaschromatographisch *Tolan* (**7**) entspr. einer Ausb. von 2% nachweisen.

[344/65]