

Gert Köbrich und Horst Trapp

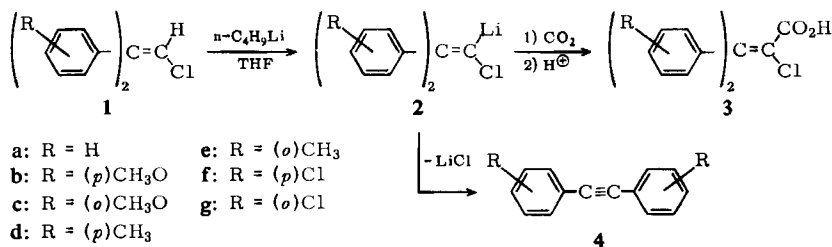
Darstellung und thermische Stabilität von 1-Chlor-2.2-diaryl-vinyl-lithium-Verbindungen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. Juli 1965)

Metallierungsgeschwindigkeiten der kernsubstituierten Diarylhalogenäthylene **1** und Stabilität der resultierenden Lithiumorganyle **2** wachsen in der Reihe $\text{CH}_3\text{O} < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl}$ und *ortho* < *para*. Die mechanistischen Konsequenzen für die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung werden diskutiert. Bei dem *o*-Methoxyderivat **2c** konkurriert mit der Umlagerung die Cyclisierung zu einem Benzofuranderivat, welche als elektrophile Reaktion des metallierten Kohlenstoffes angesehen wird.

Die vorstehende Untersuchung ergab, daß sich 1-Chlor-2.2-diphenyl-vinyl-lithium (**2a**) durch Metallierung des Halogenolefins **1a** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) bei tiefer Temperatur leicht darstellen läßt, z. B. durch Überführung in die Acrylsäure **3a** charakterisiert werden kann und sich beim Erwärmen unter Lithiumchlorid-Eliminierung quantitativ in Diphenylacetylen (**4a**) umlagert (Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung)²⁾. Wir haben entsprechende Reaktionen einiger *ortho*- und *para*-substituierter 2.2-Diaryl-chloräthylene (**1**)³⁾ mit der Absicht ausgeführt, den Substituenteneinfluß auf Bildungsgeschwindigkeit und thermische Stabilität der Lithiumorganyle **2** kennenzulernen⁴⁾.



Man ließ äquimolare Mengen petrolätherischer *n*-Butyllithium-Lösung unter standardisierten Bedingungen auf die Halogenolefine **1** einwirken; als Solvens diente bei allen Versuchen ein Gemisch aus THF, Äther und Petroläther (50–70°) im

¹⁾ XIV. Mitteil. über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten. XIII. Mitteil.: G. Köbrich und H. Trapp²⁾.

²⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670 (1966), vorstehend.

³⁾ Zur Bezifferung dieser Verbindungen vgl. Fußnote⁹⁾ der vorstehenden Arbeit.

⁴⁾ Vorläufige Mitteilungen: G. Köbrich und H. Trapp, Z. Naturforsch. **18b**, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1131.

Verhältnis 4 : 1 : 1, welches unterhalb von -100° eine relativ geringe Viskosität besitzt. Die Ausbeuten der nach definierten Zeiten durch Carboxylierung resultierenden Carbonsäuren **3a–3g** und die Menge an — gegebenenfalls säulenchromatographisch von unumgesetztem Substrat abgetrennten — Diarylacetylenen **4** finden sich in der Tab.

Metallierung von Chlorolefinen **1** bei verschiedenen Temperaturen
(Lösungsmittel 16 ccm THF, 4 ccm Diäthyläther und 4 ccm olefinfreier Petroläther
($50-70^\circ$) pro 10 mMol **1**; Temperaturkonstanz: $\pm 3^\circ$)

Vers.-Nr.	R in 1	Temp.	Metallierungszeit (Min.)	Reaktionsprodukte (%)		
				$\text{>C=C}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ (3)	$\text{>C=C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ (1)	$\text{—C}\equiv\text{C—}$ (4)
1	H	-108°	45	85	14	—
2		-72°	60	83	4	10
3		-43°	20	0.8	—	97
4	(<i>p</i>)CH ₃ O	-108°	45	67	28	—
5		-72°	45	3	11	85
6	(<i>o</i>)CH ₃ O	-108°	45	8	88	—
7		-72°	45	Spur *)	59	14
8	(<i>p</i>)CH ₃	-108°	50	78	16	—
9		-72°	45	51	—	47
10	(<i>o</i>)CH ₃	-108°	50	45	50	—
11		-72°	45	1.2	17	77
12	(<i>p</i>)Cl	-108°	45	85	14	—
13		-41°	20	86	4	4.6
14		-12°	5	32	—	61
15	(<i>o</i>)Cl	-108°	45	76	24	—
16		-40°	20	63	4	30
17		-12°	5	2.5	—	93

*) Neben 14% der Säure **16** (vgl. Text).

Die Metallierungen bei -108° sind nach 45–50 Min. in keinem Falle abgeschlossen, wie die Rückgewinnung von Substrat anzeigt. Andererseits sind die gebildeten Lithiumorganyle unter diesen Bedingungen stabil, da kein Zerfallsprodukt **4** nachweisbar ist. Die Ausbeute an den Säuren **3a–3g** ist daher ein relatives Maß für die Metallierungsgeschwindigkeit der Substrate **1a–1g**. Sie fällt in der Reihe

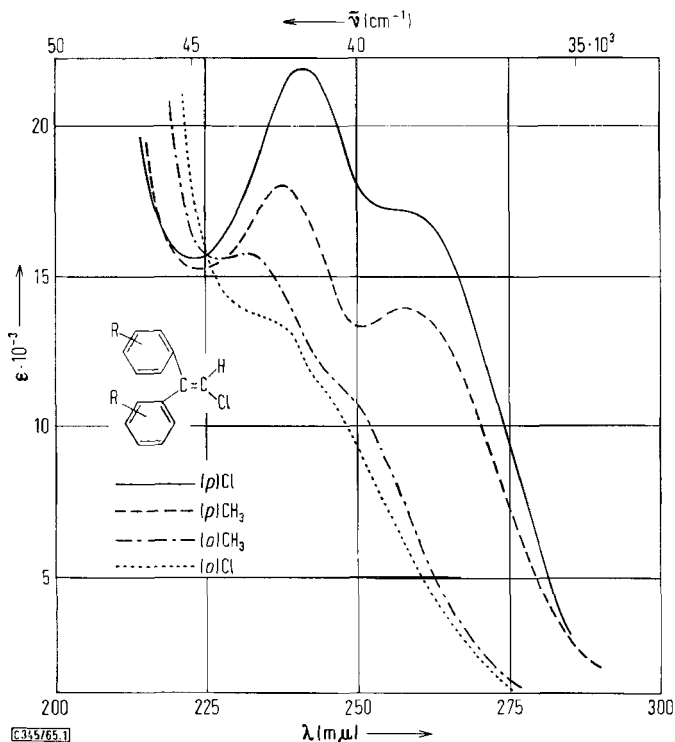


wobei die *p*-substituierten Verbindungen sich rascher als die *o*-Isomeren umsetzen.

Dieser Substituenteneinfluß entspricht demjenigen, den man als Resultat von induktivem und mesomerem Effekt zu erwarten hat. Er dürfte sich in einer in dieser Folge zunehmenden Negativierung des zu metallierenden α -Kohlenstoffes von **1** und der damit verbundenen Erschwerung der Protonenablösung auswirken. Es ist zunächst überraschend, daß bei den *o*-substituierten Derivaten die gleiche Geschwindigkeitsfolge wie bei den *p*-Substituenten eingehalten wird. Wie die Betrachtung am Kalottenmodell lehrt und die UV-Absorptionen der Chlorolefine **1** (Abbild. 1) bestätigen, werden nämlich die Arylgruppen der *o*-Verbindungen infolge sterischer Wechselwirkung soweit aus der Ebene des Olefins herausgedreht, daß sich keine nennenswerte Mesomeriebeziehung zwischen Aromat und Doppelbindung entfalten kann, während sie bei der Stammverbindung **1a** mit einer Verdrillung von 26° ⁵⁾ und daher auch bei den *p*-Verbindungen durchaus möglich ist. Wäre andererseits nur der induktive

⁵⁾ M. Simonetta und S. Carrá, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. 2, 467 (1963).

(Feld-)Effekt der *ortho*-Substituenten auf den α -Kohlenstoff maßgeblich, so wäre statt der gefundenen die Reihenfolge $\text{Cl} > \text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3$ zu erwarten. Anscheinend wird die Acidität des Vinylprotons vornehmlich durch den vom Verdrehungswinkel unabhängigen induktiven Effekt der aromatischen Gruppe bestimmt, der seinerseits von den Substituenten nach Maßgabe ihres M- und I-Effektes abhängt. Die beim Vergleich von *p*- und *o*-Substitution zutage tretende starke Verzögerung der Metallierung ist wahrscheinlich der sterischen Abschirmung des Vinylwasserstoffes durch die *ortho*-Substituenten zuzuschreiben.



Abbild. 1. UV-Spektren verschiedener Chlorolefine **1** in Methanol

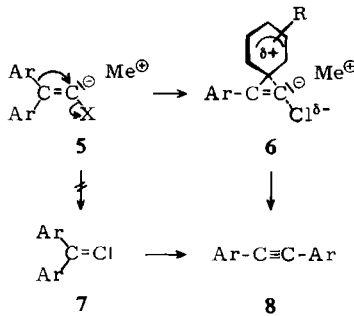
Die Metallierungen bei und oberhalb -72° liefern neben den Lithiumverbindungen **2a–2g** stets auch die Zerfallsprodukte **4a–4g**. Die Isomerisierungsbereitschaft erweist sich nach der Tab. als stark substituentenabhängig. So sind die Methoxyverbindungen **2b** und **2c** nur bei tiefer Temperatur faßbar, während **2a** auch bei -72° hergestellt werden kann (Vers. 2 und 5). **2a** ist einerseits bei -41° innerhalb von 20 Min. nahezu restlos zerfallen, während andererseits das *p*-Chlorderivat **2f** sich als weitgehend stabil erweist (Vers. 3 und 13) und bei raschem Arbeiten selbst bei -12° noch als Carboxylierungsprodukt nachgewiesen werden kann (Vers. 14).

Die Zerfallsfreudigkeit der α -Chlor-vinyl-lithium-Verbindungen **2** wächst demnach – invers zur Bildungsgeschwindigkeit – in der Reihe



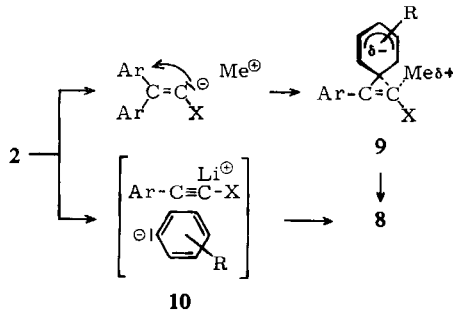
wobei jeweils das *o*-Isomere rascher zerfällt.

Welche Aussagen ergeben sich hieraus für den Chemismus der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung $2 \rightarrow 4$ ⁶⁾? *Bothner-By*⁷⁾ und *Curtin* und Mitarbb.⁸⁾ haben an geeignet substituierten, isotoopenmarkierten Diarylhalogenäthylenen den Nachweis erbracht, daß sowohl in tert.-Butylalkohol als auch in ätherischen Medien bevorzugt der zum Halogen *trans*-ständige Substituent zum Nachbarkohlenstoff überwechselt und demnach für den stereospezifischen Anteil der Reaktion kein — zur Olefinachse symmetrisches — intermediäres Carben **7** verantwortlich sein kann. Nach *Bothner-By*⁷⁾ handelt es sich um eine elektrophile Substitution am wandernden Aromaten. Nach dieser, sich auf die Analogie zur Beckmann-Umlagerung⁹⁾ gründenden Vorstellung begibt sich also der Aromat nach Art von Sextett-Umlagerungen *mit* dem bindenden



Elektronenpaar an einen negativ aufgeladenen Kohlenstoff (Formel **5**) und übernimmt daher im Übergangszustand **6** eine positive Partialladung. Deren Stabilisierung durch elektronenspendende Substituenten sollte eine beschleunigte Umlagerung zur Folge haben.

Verliefe die Isomerisierung als Carbanion-Umlagerung¹⁰⁾ über einen Angriff des Elektronenpaares auf den Aromaten, sei es als S_Ni -Reaktion mit einem Übergangszustand des Typs **9** oder nach einem Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus über



10

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

7) *A. A. Bothner-By*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3293 (1955).

8) *D. Y. Curtin*, *E. W. Flynn* und *R. F. Nystrom*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4599 (1958).

9) Übersicht: *P. A. S. Smith* in *P. de Mayo*, *Molecular Rearrangements*, Vol. I, S. 83, Interscience Publishers, New York-London 1963.

10) Übersichten: *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **74**, 453 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 382 (1962); *H. E. Zimmerman* in *P. de Mayo*, *Molecular Rearrangements*, Vol. I, S. 345, Interscience Publishers, New York-London 1963.

ein internes Ionenpaar **10**, so erführe der zum Nachbarkohlenstoff wandernde Aromat intermediär eine negative Aufladung. In diesem Falle wäre der umgekehrte Substituenteneffekt — eine Verzögerung durch Substituenten 1. Ordnung — zu erwarten.

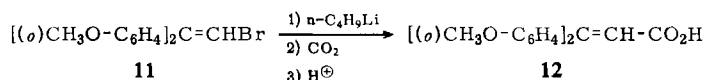
Die experimentellen Befunde stehen nur mit dem Bothner-Byschen Mechanismus, nicht aber mit dem Carbanion-Mechanismus im Einklang¹¹⁾.

Die Frage, inwieweit außer dem Substituenteneffekt des wandernden Restes für die beobachtete Umlagerungsgeschwindigkeit auch derjenige der am β -Kohlenstoff verbleibenden Arylgruppe verantwortlich ist, läßt sich bei den hier beschriebenen Verbindungen **2** mit zwei gleichen Arylgruppen nicht beantworten.

Die durch formale Verschiebung der *p*-Substituenten in die *o*-Position erwirkte Umlagerungsbeschleunigung steht in Parallele zu Befunden bei der Chapman-Umlagerung substituierter Acetophenon-oxim-trinitrophenyläther¹²⁾ und läßt sich analog interpretieren: Beim Fehlen von *o*-Substituenten ist wegen der besseren Koplanarität eine Mesomeriebeziehung zwischen den Aromaten und der Doppelbindung möglich. Der Übergangszustand **6**, in dem diese Ebenen senkrecht aufeinander stehen, muß daher mit einem Verlust an Mesomerieenergie erkaufte werden. Dieser Energieaufwand entfällt bei den *o*-Derivaten **2**, bei denen die Aromaten bereits aus der Olefinenebene herausgedreht sind.

Die Sonderstellung von 1-Chlor-2.2-bis-[*o*-methoxy-phenyl]-vinyllithium (**2c**)

Die Lithiumorganyle **2** zersetzen sich beim Erwärmen quantitativ zu Diarylacetylenen. Man erhält so aus den bei -108° hergestellten Verbindungen **2b**, **2d** und **2g** die zugehörigen Tolane **4b**, **4d** und **4g** in jeweils 99-proz. Ausbeute. Dagegen steht dem *o*-Methoxyderivat **2c** eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit offen. Metalliert man das Halogenäthylen **1c** bei -72° , so liefert die nachfolgende Carboxylierung neben Spuren der aus **2c** zu erwartenden Säure **3c** (welche bei -108° als einzige Carbonsäure erhalten wird (Vers. 6)) in 14-proz. Ausbeute eine halogenfreie Carbonsäure vom Schmp. $207-208.5^\circ$. Sie ist nicht identisch mit der zu Vergleichszwecken aus **11** bereiteten Säure **12**, welche bei $137-138^\circ$ schmilzt.

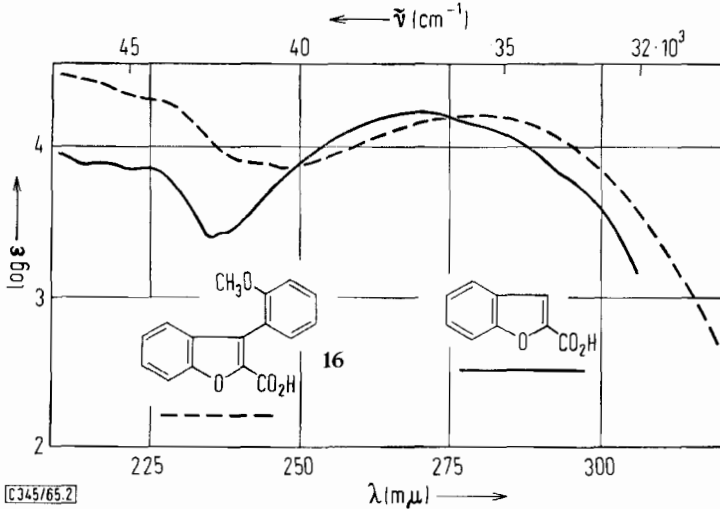


Die aus Analyse und dem Molekülpeak des Massenspektrums ($m/e = 268$) errechnete Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ist gegenüber **12** um CH_4 ärmer. Da das Molekül nur noch eine der beiden ursprünglich vorhandenen Methoxygruppen enthält und im NMR-Spektrum kein Vinylproton nachweisbar ist, muß der entmethylierte Phenolsauerstoff mit einem Olefinkohlenstoff verbunden sein. Die sich hieraus für die Säure

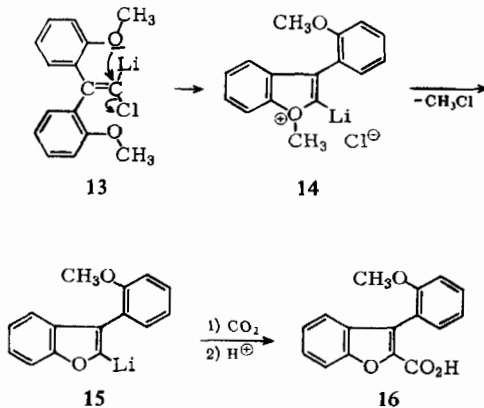
¹¹⁾ Zum gleichen Ergebnis führt die kinetische Untersuchung an Halogenäthylenen des Typs **1** in den Systemen Äthanolat/Äthanol sowie Glykolat/Glykol. Die dabei beobachteten Substituenteneffekte sind allerdings klein: *W. M. Jones und R. Damico*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2273 (1963); *P. Beltrame und S. Carrá*, *Gazz. chim. ital.* **91**, 889 (1962). Theoretische Betrachtung der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung: *M. Simonetta und S. Carrá*⁵⁾.

¹²⁾ *R. Huisgen, J. Witte, H. Walz und W. Jira*, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 191 (1957).

ergebende Struktur **16** wird durch das der Benzofuran-carbonsäure-(2) ähnliche, jedoch infolge des zusätzlichen Aromaten bathochrom verschobene UV-Spektrum gestützt (Abbild. 2). Im Massenspektrum treten Banden bei $m/e = 253$, 237 und 223 auf, die den nach Verlust von CH_3 , CH_3O bzw. CO_2H verbleibenden Kationen entsprechen. Ein Peak bei $m/e = 175$ kann dem aus **16** hervorgehenden Fragment $[(o)\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2]^\oplus$ zugeordnet werden.



Abbild. 2. UV-Spektren von **16** (in Methanol) und Benzofuran-carbonsäure-(2)¹³⁾ (in Äthanol)



Die Bildung der Säure läßt sich, wie vorstehend skizziert, interpretieren¹⁴⁾.

¹³⁾ Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Vol. II, Publishing House of the Hungarian Academy of Science, Budapest 1964.

¹⁴⁾ Eine Carben-Zwischenstufe (analog **7**) ist bislang nicht sicher auszuschließen, erscheint jedoch in Analogie zur Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung und anderen, inzwischen nachgewiesenen elektrophilen Reaktionen von α -Halogen-lithiumorganen entbehrllich.

Inwieweit die Cyclisierung **2c** → **16** mit der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu konkurrieren vermag, hängt von der Reaktionstemperatur ab. Bei -72° sind beide Wege gleichrangig (Ausbeuteverhältnis **4c** : **16** = 1 : 1), bei -2° ist die Arylumlagerung um den Faktor 80 begünstigt. Dem Übergangszustand für die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung kommt somit eine höhere Aktivierungsenthalpie zu als demjenigen für die Cyclisierung, welcher mutmaßlich eine diskrete sterische Orientierung der fünf zum Heteroring zusammentretenden Atome und daher eine starke negative Aktivierungsentropie verlangt¹⁵.

Eingeleitete Untersuchungen lassen eine weitergehende Klärung erhoffen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die bei der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung in alkoholischen Medien stets zu beobachtende Substitution des Halogens durch eine Alkoxygruppe unter Bildung von Vinyläthern¹⁶ als Konkurrenzreaktion an der Carbanion-Zwischenstufe **5** ansetzt. Hiermit im Einklang stünde der Befund¹⁶, daß die Substitution gegenüber der Isomerisierung zurücktritt, wenn das Substrat **1** mit elektronenspendenden Substituenten versehen und daher umlagerungsfreudige aromatische Reste aufweist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Fräulein S. Rincke danken wir für die Aufnahme der UV-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. Ch. Wünsche für die des Massenspektrums.

Beschreibung der Versuche

Schmp. sind korrigiert. Die Maßnahmen zur Durchführung der nachstehend beschriebenen metallorganischen Reaktionen, Vorbehandlung der Lösungsmittel usw. wurden bereits angegeben². Zur Säulenchromatographie verwendete man neutrales Al_2O_3 (Woelm). UV-Spektren wurden in Methanol mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer & Co., Modell 350, registriert.

Darstellung der Chloräthylene 1: 1a, 1b, 1d und 1f wurden auf bekanntem Wege durch Friedel-Crafts-Reaktionen von Dichloracetaldehyd-diäthylacetal mit den entsprechenden Aromaten und nachfolgende Dehydrochlorierung erhalten¹⁶. Die Darstellung der übrigen ist nachstehend beschrieben¹⁷.

1. Allgemeine Vorschrift für die Metallierung von **1** bei -108°

Beispiel: 1-Chlor-2,2-bis-[4-methyl-phenyl]-vinylolithium (2d): In einem zweifach i. Vak. ausgeheizten und mit Reinst-Stickstoff gefüllten 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tief-temperaturthermometer und Tropftrichter (NS 29; Druckausgleich) löst man 4.86 g (20 mMol) **1d** in einer Mischung aus 32 ccm THF, 8.0 ccm Äther und 8.0 ccm Hexan oder Petroläther ($50-60^\circ$) und versetzt bei -108° (Innentemperatur) unter Rühren innerhalb von 35 Min. tropfenweise mit 20 mMol einer petroläther. Lösung von *n*-Butyllithium; die Zutropfge-

¹⁵) Eine entsprechende Erklärung wird für Isomerisierungen bei Stickstoff-Yliden herangezogen: geeignete Substrate bevorzugen bei höherer Temperatur die Stevens-Umlagerung, bei tiefer Temperatur die über einen fünfgliedrigen Übergangszustand verlaufende Sommelet-Umlagerung: G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch und G. Koenig, Liebigs Ann. Chem. **572**, 1 (1951); S. W. Kantor und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4122 (1951); G. Wittig und H. Streib, Liebigs Ann. Chem. **584**, 1 (1953). Diskussion: H. E. Zimmerman, l. c.¹⁰, S. 387.

¹⁶) W. P. Buttenberg, Liebigs Ann. Chem. **279**, 324 (1894); H. Wiechell, ebenda **279**, 337 (1894).

¹⁷) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966), nachstehend.

schwindigkeit wird so gewählt, daß die Temp. im Reaktionsgefäß um nicht mehr als 2° ansteigt. Man rührt die gelbe Reaktionsmischung weitere 15 Min., entfernt anschließend den Tropftrichter und verbindet den Kolben über eine kurze, weite, an jedem Ende mit einem Schliffkern NS 29 versehene Gummimanschette mit einem Erlenmeyer-Kolben (mit NS 29), in dem sich ein großer Überschuß von *Trockeneis* befindet, welches man zuvor aus der Mitte eines größeren Blockes herausgeschlagen, unter weitestgehendem Feuchtigkeitsausschluß (Plastikumhüllung) fein zerkleinert und mittels flüssigen Stickstoffs auf etwa -120° vorgekühlt hat. Das *Trockeneis* wird durch Kippen des Erlenmeyer-Kolbens möglichst rasch in das Reaktionsgefäß gebracht (Entfärbung), wobei die Temperatur nicht über -105° ansteigen soll. Nach weiterem Rühren bei tiefer Temperatur (15–40 Min.) wird das Kältebad entfernt und die mit der Außenatmosphäre verbundene Reaktionsmischung nach Erreichen der Raumtemperatur mit 30 ccm Wasser versetzt. Nach Abziehen der organischen Lösungsmittel (Rotationsabdampfer) wird die wäbr. Phase erschöpfend ausgeäthert, anschließend zur Freisetzung von Carbonsäure mit verd. Schwefelsäure angesäuert und erneut mehrfach mit Äther extrahiert. Die beiden äther. Extrakte werden mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit.

Neutralanteil: 1.20 g. Nach Kristallisation aus Äthanol erhält man 0.78 g (16%) reines **1d** vom Schmp. $62-63^{\circ}$ (Mischprobe).

Säureanteil: 4.45 g (78%) *2-Chlor-3,3-bis-[4-methyl-phenyl]-acrylsäure* (**3d**) (Roh-Schmp. $188-189^{\circ}$) als farblose Kristalle, die nach zweimaliger Kristallisation aus Toluol bei $191-192^{\circ}$ schmelzen.

$C_{17}H_{15}ClO_2$ (286.8) Ber. C 71.20 H 5.30 Cl 12.37 Gef. C 71.47 H 5.57 Cl 12.27

2. Allgemeine Vorschrift zur Metallierung der Chloräthylene **1** bei und oberhalb -72°

Beispiel: *1-Chlor-2,2-bis-[4-chlor-phenyl]-vinylolithium* (**2f**): 3.23 g (15 mMol) **1f** werden in der unter 1. beschriebenen Apparatur in 24 ccm THF, 6 ccm Äther und 6 ccm Hexan oder Petroläther ($50-60^{\circ}$) (der Zusatz von Äther und Petroläther ist für präparative Ansätze entbehrlich, vgl. Text) gelöst und unter Rühren bei -41° 8 Min. tropfenweise mit 15 mMol petroläther. *n-Butyllithium*-Lösung versetzt. Die orangefarbene Mischung wird weitere 12 Min. gerührt und danach in einem Guß in eine Aufschlammung von überschüss., gepulvertem *Trockeneis* in wasserfreiem Äther gegossen. Aufarbeitung analog **1**.

Neutralanteil: 0.45 g gelbe, schmierige Kristalle. Man nimmt in wenig Petroläther ($50-70^{\circ}$) auf, chromatographiert mit dem gleichen Solvens (Al_2O_3 , Akt.-St. II) und erhält in mehreren Fraktionen insgesamt 0.17 g (4.6%) *4,4'-Dichlor-tolan* (**4f**) vom Schmp. $172-174^{\circ}$ (Lit.¹⁸): $175-176^{\circ}$) sowie 0.17 g (4%) der Ausgangsverbindung **1f** vom Schmp. $65-66^{\circ}$ (Mischprobe).

Säureanteil: Das Lithiumsalz der Säure **3f** ist — im Gegensatz zu allen anderen Säuren **3** — in Wasser schwerlöslich, löst sich jedoch in THF. Daher nimmt man es nach Abtrennen des Neutralanteils durch Digerieren mit Äther in THF auf, versetzt mit überschüss. verd. Schwefelsäure und extrahiert den nach Abziehen im Rotationsverdampfer zurückbleibenden Rückstand mit Äther. Die weitere Aufarbeitung nach **1**. liefert 4.3 g (86%) *2-Chlor-3,3-bis-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure* (**3f**), Roh-Schmp. $170-171^{\circ}$, die nach zweimaligem Umlösen aus Toluol/Cyclohexan bei $170.5-171.5^{\circ}$ schmilzt.

$C_{15}H_9Cl_3O_2$ (327.6) Ber. C 54.99 H 2.77 Cl 32.47 Gef. C 54.97 H 3.08 Cl 32.54

3. Charakterisierung der übrigen in der Tab. S. 681 aufgeführten Carbonsäuren **3**

2-Chlor-3,3-bis-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure (**3b**): Schmp. $141-142^{\circ}$ (aus Benzol).

$C_{17}H_{15}ClO_4$ (318.8) Ber. C 64.05 H 4.74 Cl 11.12 Gef. C 63.96 H 5.13 Cl 11.28

¹⁸) J. Kenner und E. Witham, J. chem. Soc. [London] 97, 1960 (1910).

2-Chlor-3,3-bis-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure (3c): Schmp. 169–171.5° (aus Toluol/Cyclohexan).

$C_{17}H_{15}ClO_4$ (318.8) Ber. C 64.05 H 4.74 Cl 11.12 Gef. C 64.19 H 4.83 Cl 10.99

2-Chlor-3,3-bis-[2-methyl-phenyl]-acrylsäure (3e): Schmp. 195–196° (aus Benzol).

$C_{17}H_{15}ClO_2$ (286.7) Ber. C 71.20 H 5.30 Cl 12.37 Gef. C 71.09 H 5.34 Cl 12.54

2-Chlor-3,3-bis-[2-chlor-phenyl]-acrylsäure (3g): Schmp. 199.5–200° (aus Toluol).

$C_{15}H_9Cl_3O_2$ (327.6) Ber. C 54.99 H 2.77 Cl 32.47 Gef. C 55.18 H 2.95 Cl 32.35

4. Thermische Zersetzung von 1-Chlor-2,2-bis-[4-methoxy-phenyl]-vinylolithium (2b): 20 mMol der nach 1. hergestellten Lithiumverbindung 2b werden im Kältebad langsam (während einiger Stdn.) auf Raumtemp. erwärmt. Die zunächst gelbe Mischung färbt sich bei -90° gelborange, bei -65° tritt ein farbloser Niederschlag auf. Dieser wird nach der Hydrolyse filtriert und mit Äther gewaschen: 2.07 g 4,4'-Dimethoxy-diphenylacetylen (4b) vom Schmp. 146–147° (Lit.¹⁹): 145°). Weitere 2.41 g erhält man beim Einengen von Mutterlauge und Waschlösung. Die hierbei verbleibende Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Petroläther an Aluminiumoxyd (Akt.-St. I) chromatographiert. Man erhält 0.20 g 4b vom Schmp. 145–146°, zus. 4.68 g (98.5%).

Die gleiche Behandlung von 2d und 2g liefert die Acetylene 4d bzw. 4g in jeweils 99-proz. Ausb.

5. Metallierung von 1-Chlor-2,2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthylen (1c)

a) Bei -72° : 4.13 g (15 mMol) 1c werden nach 2. mit *n*-Butyllithium metalliert und nach insgesamt 45 Min. carboxyliert. Die übliche Aufarbeitung erbringt als Neutralteil 3.14 g eines gelben, nach einigen Tagen kristallisierenden Öls (Schmp. 71–82°), das sich bei der Säulenchromatographie (Akt.-St. I) eines aliquoten Teiles mit Petroläther (50–70°) als ein Gemisch von Substrat 1c (59%) vom Schmp. 98–99° und 2,2'-Dimethoxy-diphenylacetylen (4c) (14%) vom Schmp. 120–125° (Lit.²⁰): 126°) erweist.

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.61 H 6.12

Aus dem unscharf schmelzenden Säureanteil (0.8 g) erhält man aus Toluol/Cyclohexan (9:1) 0.5 g und durch Umfällen des aus der eingengten Mutterlauge erhaltenen Rückstandes weitere 0.1 g (insges. 0.6 g, entspr. 14%) 3-[2-Methoxy-phenyl]-benzofuran-carbonsäure-(2) (16) vom Schmp. 207–208.5° (negativer Beilstein-Test). Der halogenhaltige Rückstand (0.2 g) stellt ein Gemisch von 3c und 16 dar (UV-Spektrum).

16: UV-Spektrum (Abbild. 2): λ_{\max} 279 m μ ($\log \epsilon = 4.21$). Molekülpeak des Massenspektrums bei $m/e = 268$. Im NMR-Spektrum sind keine Vinylprotonen sichtbar; aromatische (um -7.3 ppm) und aliphatische Protonen (bei -3.74 ppm) stehen im Verhältnis 8:2.8 (ber. 8:3).

$C_{16}H_{12}O_4$ (268.3) Ber. C 71.62 H 4.52 CH_3O 11.58 Gef. C 71.42 H 4.67 CH_3O 11.44

b) Bei -2° : Die analog a), jedoch bei -2° ($\pm 2^\circ$) durchgeführte Metallierung von 1c ergibt insgesamt 2.1 g (88%) 4c und 0.03 g (1%) 16 vom Roh-Schmp. 205–207.5°.

6. 3,3-Bis-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure (12): 1.28 g (4.0 mMol) 1-Brom-2,2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthylen (11)¹⁷⁾ werden in 27 ccm THF und 10 ccm Äther bei -70° analog 2. mit 4.0 mMol *n*-Butyllithium umgesetzt. Nach Carboxylierung und üblicher Aufarbeitung erhält man aus dem Neutralteil (370 mg) 250 mg (26%) 4c vom Schmp. 125–126° (aus Äthanol) und im Säureanteil 0.79 g (70%) 12 vom Roh-Schmp. 130–133°, nach mehrmaliger Kristallisation aus Cyclohexan/Benzol (9:1) Schmp. 137–138°.

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.67 H 5.71

¹⁹⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 82 (1928).

²⁰⁾ C. Weygand und T. Siebenmark, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 765 (1940).