

Gert Köbrich, Horst Trapp, Klaus Flory und Walter Drischel

Zur Synthese von Halogenolefinen durch Wittig-Reaktion und mittels Dichlormethylithium *)

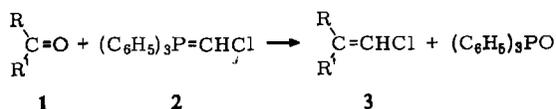
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. Juli 1965)

Einige Chlorolefine werden durch Chlormethylierung nach Wittig dargestellt. Entsprechende Bromolefinierungen sind mit dem Phosphoran **16** möglich, welches aus dem zugehörigen Phosphoniumsalz und Lithiumpiperidid entsteht, während mit Butyllithium oder Phenyllithium vorwiegend Halogen-Metall-Austausch zum halogenfreien Phosphoran **13** eintritt. Durch Addition von Dichlormethylithium, dessen Darstellung beschrieben wird, an Carbonylverbindungen sind 1.1-Dichlor-olefine bequem erhältlich. Ihr Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran eröffnet einen weiteren Zugang zu α -Chlor-vinylithium-Verbindungen.

Chlormethylierungen

Für Untersuchungen an Vinylithium-Derivaten wurden zahlreiche Vinylhalogenide als Substrate benötigt. Chlorolefine des Typs **3** lassen sich aus den Carbonylverbindungen **1** durch Wittig-Reaktion mit Chlormethylen-triphenylphosphoran (**2**) darstellen^{2,3}:



Sie ist zur Gewinnung empfindlicher Verbindungen besonders geeignet. Beispielsweise liefert das aus Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bereitete **2**²⁾ mit β -Cyclocitral (**4**) in 49-proz. Ausbeute eine gaschromatographisch trennbare Mischung der stereoisomeren β -Cyclocitryliden-chloromethane **5** und **6**, in dem das *trans*-Isomere **5**, dessen geringere sterische Hinderung sich in der höheren UV-Absorption zu erkennen gibt (Abbild.), zu 83% enthalten ist. Der Strukturbeweis gründet sich auf die Spektren und die glatte Überführung in das bekannte⁴⁾ polymerisationsfreudige Acetylen **7**, das sich in Form des einige Zeit stabilen Quecksilbersalzes charakterisieren läßt. Die Dehydrochlorierung gelingt nur mit *n*-Butyllithium glatt, während sich für die entsprechende Reaktion von β -Halogenstyrolen auch Phenyllithium eignet⁵⁾.

*) XV. Mitteil. über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten¹⁾.

1) XIV. Mitteil.: G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 680 (1966), vorstehend.

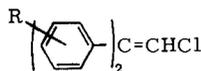
2) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

3) D. Seyferth, S. O. Grim und T. O. Read, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1510 (1960); **83**, 1617 (1961).

4) N. A. Milas, N. S. MacDonald und D. M. Black, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1829 (1948); H. Sobotka und J. D. Chanley, ebenda **71**, 4136 (1949).

5) G. Wittig und H. Witt, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1474 (1941).

tuenten machen infolge sterischer Abschirmung der Carbonylgruppe ungewöhnlich lange Reaktionszeiten erforderlich. **9** erhält man auch dann nur zu 12% neben 8% des halogenfreien Äthylens **9** (H statt Cl).



8: R = (*o*)CH₃O (54%)

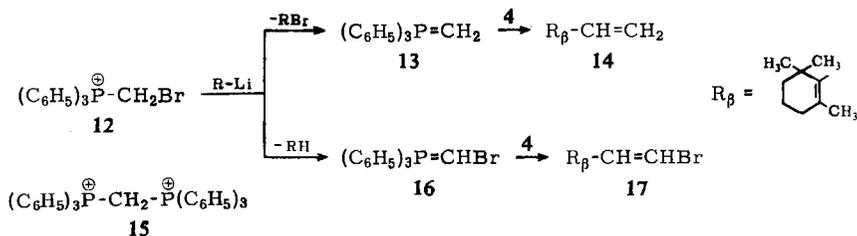
9: R = (*o*)CH₃ (12%)

10: R = (*o*)Cl (49%)

11: R = (*p*)Cl (59%)

Brommethylenierungen ⁸⁾

Das für analoge Brommethylenierungen benötigte Phosphoniumsalz **12** ist durch Verschmelzen von Dibrommethan mit Triphenylphosphin erhältlich ^{9,10)}; daneben entsteht in erheblicher Menge das Bis-phosphonium-Salz **15**. **12** wird zu 74% aus Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid ²⁾ mit Phosphorpentabromid bereitet. Dessen Umsetzung mit *n*-Butyllithium in THF führt nicht zum Phosphoran **16**, sondern überwiegend zur halogenfreien Verbindung **13**, so daß die nachfolgende Umsetzung mit β -Cyclocitral (**4**) statt des erwarteten Bromolefins **17** hauptsächlich den durch seine Spektren identifizierten Kohlenwasserstoff **14** (Ausb. 40%) ergibt. Die unabhängig auch von *Seyferth* und Mitarbb. ¹¹⁾ beobachtete Bevorzugung des Halogen-Metall-Austausches an **12** auf Kosten der Deprotonierung entspricht einer von *Wittig* formulierten Regel ⁵⁾, derzufolge bei Umsetzungen von Verbindungen des Typs $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Hal} \end{array}$ mit Lithiumorganänylen im Falle Hal = Cl bevorzugt Metallierung, mit Hal = Brom vornehmlich Halogen-Metall-Austausch eintritt. Bislang ist unklar, inwieweit diese Konkurrenzreaktion durch die Basenstärke des verwendeten Lithiumorganänyls in der einen oder anderen Richtung beeinflußt wird. In dem vorliegenden Falle scheint mit abnehmender Basenstärke eine Bevorzugung der Deprotonierung zu ungunsten des Halogen-Metall-Austausches einherzugehen. Aus **12** und Phenyllithium erhält man nämlich ein 3:2-Gemisch der Phosphorane **13** und **16**, wie die bei nachfolgender Umsetzung mit **4** etwa in diesem Verhältnis gebildeten Verbindungen **14** und **17** nahelegen, von denen die gaschromatographisch abgetrennte Bromverbindung **17** ein zersetzliches Öl darstellt (UV-Spektrum: Abbild.) Mit dem noch schwächer basischen Lithiumpiperidid wird der Halogen-Metall-Austausch an **12** erwartungsgemäß völlig unterdrückt. Die auf diesem Wege in 20–75-proz. Ausbeute erzielt-



⁸⁾ Kurzzmittel.: *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **74**, 33 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 51 (1962).

⁹⁾ *M. Schlosser*, *Dissertat.*, Univ. Heidelberg 1960.

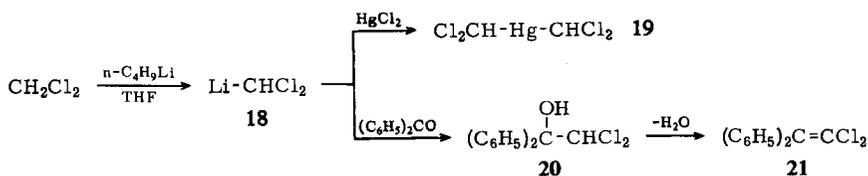
¹⁰⁾ *F. Ramirez*, *N. B. Desai*, *B. Hansen* und *N. McKelvie*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3539 (1961).

¹¹⁾ *D. Seyferth*, *J. K. Heeren* und *S. O. Grim*, *J. org. Chemistry* **26**, 4783 (1961).

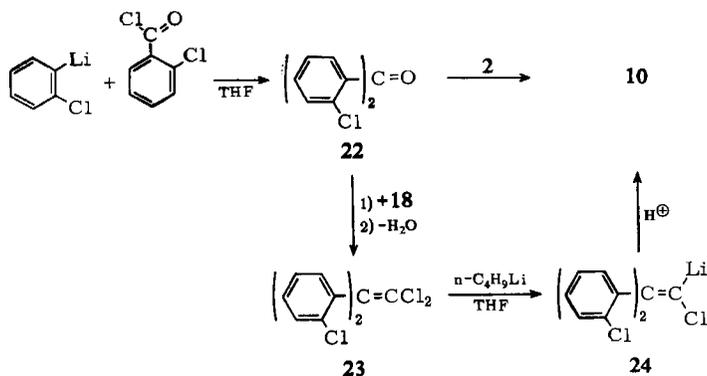
baren Brommethylenierungen finden sich am Beispiel der mit durchschnittlichen Ausbeuten (ca. 50%) verlaufenden Umsetzungen des Benzaldehyds und 2,2'-Dimethoxybenzophenons im Versuchsteil beschrieben¹²⁾.

Dichlormethylithium

Dichlormethan wird nach Closs¹³⁾ durch Lithiumorganyle in Äther metalliert. Das zu erwartende Dichlormethylithium (**18**) ist jedoch selbst bei tiefer Temperatur nicht faßbar, sondern erleidet rasche Folgereaktionen¹³⁾. Durch den stabilisierenden Einfluß von Tetrahydrofuran auf α -Halogen-lithiumorganyle¹⁴⁾ läßt sich **18** in diesem Solvens bei Temperaturen zwischen -65 und -110° glatt bereiten¹⁵⁾. Zur Charakterisierung von **18** empfiehlt sich die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid, die das bei $154-155^\circ$ unter Zers. schmelzende Bis-dichlormethyl-quecksilber (**19**) in über 90-proz. Ausbeute liefert.



Mit Benzophenon entsteht das Addukt **20**, welches durch konz. Schwefelsäure quantitativ zu **21** dehydratisiert wird. Die gleiche Reaktionsfolge liefert aus *o,o'*-Dichlor-benzophenon (**22**), welches, da seinerseits nach konventionellen Methoden nicht erhältlich¹⁶⁾, auf metallorganischem Wege synthetisiert wurde, das Dichlor-äthylen **23** in 83-proz. Ausbeute.



12) Weitere Beispiele: β -Jonyliden-brommethan (75%⁸⁾, 1-Brom-2-phenyl-propen-(1) (52%), β -Cyclocitryliden-brommethan (23%) (K. Flory, Dissertat., Univ. Heidelberg 1964); vgl. W. Tochtermann und H. Küppers, Angew. Chem. 77, 173 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 156 (1965).

13) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 82, 5723 (1960).

14) G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, Tetrahedron Letters [London] 1965, 969; G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670 (1966).

15) Kurzmitteil.: G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).

16) M. A. T. Rogers, J. chem. Soc. [London] 1956, 2784, erhielt Spuren des Dinitrophenyl-hydranzons.

Durch dessen glatten Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in THF bei -77° zur Lithiumverbindung **24** und anschließende Hydrolyse ist das Chloräthylen **10** bequemer zugänglich als durch Chlormethylenierung von **22** mit **2**. Die Reaktionsfolge **23** \rightarrow **24** stellt eine Alternative zur vorangehend¹⁾ beschriebenen Metallierung **10** \rightarrow **24** dar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Schmp. sind korrigiert. Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. IR-Spektren registrierte man mit einem Modell 21 der Firma Perkin-Elmer & Co. (als Film bzw. in KBr), UV-Spektren mit einem DK-2-Gerät der Firma Beckman (in Methanol). Zur Säulenchromatographie verwendete man neutrales Aluminiumoxyd der Firma Woelm (Eschwege).

Chlormethylenierungen

1. *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*: Zu 262 g (1.00 Mol) reinem *Tripheylphosphin* in 500 ccm trockenem Äther gibt man 33 g *Paraformaldehyd* und leitet trockenen Chlorwasserstoff ein, bis kein Niederschlag mehr fällt. Die abgenutzten Kristalle werden zweimal mit kaltem Äther gewaschen. Ausb. ca. 80%. Eine Probe ergibt aus Chloroform/Essigester nach Trocknen über P_2O_5 *Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* vom Zers.-P. $192-194^\circ$ (Lit.²⁾: $194-198^\circ$.

Das gewaschene Produkt wird in der minimalen Menge (400–500 ccm) Methylenchlorid gelöst und nach Filtrieren von etwas unumgesetztem Paraformaldehyd mit 230 g *Thionylchlorid* 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert Solvens und überschüss. Thionylchlorid restlos (!) ab (zuletzt i. Vak.), löst den erstarrten Rückstand in heißem Methylenchlorid unter Zusatz von Aktivkohle und fällt nach Filtrieren durch langsame Zugabe von Äther. Nach Waschen und Trocknen (18 Stdn. bei 90° i. Vak.) erhält man 212 g (62% bez. auf Triphenylphosphin) *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* vom Zers.-P. 267° (Lit.²⁾: $260-261^\circ$.

2. β -Cyclocitryliden-chlormethan (**5** bzw. **6**): 35 g (0.10 Mol) staubtrockenes, gepulvertes *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*, in 150 ccm THF suspendiert, werden bei -70° innerhalb von 30 Min. mit 0.10 Mol äther. *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach weiteren 10 Min. (Gilman-Test negativ) werden 15.0 g β -Cyclocitral (**4**) in 40 ccm Äther in einem Guß zugegeben und das Kältebad entfernt. Die Mischung wird 4 Stdn. gerührt, dann mit 20 ccm Wasser versetzt und die Lösungsmittel (zuletzt i. Vak.) abgezogen. Der Rückstand wird zweimal mit je 100 ccm Petroläther (bis 40°) gründlich durchgeschüttelt, der Extrakt auf 50 ccm eingengt und über Nacht im Kühlschrank belassen. Die filtrierte Lösung liefert nach Befreien vom Solvens bei der Destillation 8.85 g (49%) eines Gemisches von **5** und **6**, Sdp.₁₂ $86-105^\circ$. Der höhersiedende Anteil enthält überwiegend das *trans*-Isomere. Die Trennung der Isomeren gelingt gaschromatographisch (präparative Q-Säule (3 m) der Fa. Beckman mit Apiezonfett).

cis-Verbindung (**6**): Kürzere Retentionszeit, Anteil 17%. n_D^{20} 1.4967; λ_{\max} 228 m μ (Schulter) ($\log \epsilon = 3.54$); $\nu_{C=C}$ 1615, $\gamma_{CH=CH}$ *cis* 718/cm (ss).

trans-Verbindung (**5**): Anteil 83%. n_D^{20} 1.5041; λ_{\max} 238 m μ ($\log \epsilon = 3.77$); $\nu_{C=C}$ 1610, $\gamma_{CH=CH}$ *trans* 935/cm (ss).

C₁₁H₁₇Cl (184.7) Ber. C 71.52 H 9.28 Cl 19.20

Gef. C 71.41 H 9.53 Cl 18.91 (6)

C 71.23 H 9.48 Cl 18.92 (5)

3. *1.3.3-Trimethyl-2-äthynyl-cyclohexen-(1)* (7): Zu 1.85 g (10 mMol) **5** + **6** in 30 ccm Äther tropft man bei Raumtemperatur innerhalb einer Stde. 20 mMol einer äther. *n-Butyllithium*-Lösung, rührt noch 2 Stdn. und zersetzt die orangefarbene Mischung mit Wasser. Die übliche Aufarbeitung liefert nach Verjagen des Lösungsmittels bei der Destillation (Schäumen!) 1.15 g (78 %) eines blaßgelben Öls, Sdp.₁₂ 70–71°, n_D^{20} 1.4899, welches sich beim Stehenlassen bald braun färbt. Nach der zweiten Destillation farbloses Öl, n_D^{20} 1.4909, λ_{\max} 228 m μ (Lit.⁴⁾: Sdp.₁₃ 69–70°, n_D^{20} 1.4915, λ_{\max} 227 m μ). IR: 3320 (\equiv C–H), 2100 (C \equiv C), 1628/cm (C=C).

Quecksilbersalz: Nach der von *Johnson* und *McEwen*¹⁷⁾ beschriebenen Methode erhält man aus 0.90 g roher *Acetylenverbindung* in 18 ccm Äthanol und 11 ccm einer alkalischen *Kaliumquecksilberjodid*-Lösung nach Umfällen aus Äthanol 0.9 g (60 %) farblose, während einiger Monate stabile Kristalle vom Schmp. 128–129° (viermal umkristallisiert).

UV: λ_{\max} 257.5 m μ ($\log \epsilon = 4.43$), λ_{\min} 225.5 (4.00).

C₂₂H₃₀Hg (495.1) Ber. C 53.77 H 6.11 Gef. C 53.78 H 6.29

4. Piperidid-Methode

a) *1-Chlor-2.2-bis-[4-chlor-phenyl]-äthylen* (11): In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Stickstoff 8.68 g (25 mMol) *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 40 ccm Äther und 2.13 g (25 mMol) *Piperidin* aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 25 mMol *n-Butyllithium* in Hexan versetzt; nach 2 Stdn. werden 5.0 g (22 mMol) *4.4'-Dichlorbenzophenon* in Benzol zugegeben. Danach wird 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Mischung durch Filtration von festen Anteilen befreit und der Niederschlag intensiv mit Äther gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, gründlich mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Rohprodukt (5.9 g) wird an Aluminiumoxid (Akt.-St. I) mit Petroläther (50–60°) chromatographiert. Man erhält 3.7 g (59 %) **11** vom Schmp. 63–67°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 66–67.5° (Lit.¹⁸⁾: 67°).

C₁₄H₉Cl₃ (283.6) Ber. C 59.29 H 3.20 Cl 37.51 Gef. C 59.15 H 3.39 Cl 37.55

b) *1-Chlor-2.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthylen* (8): Aus 90 mMol *2.2'-Dimethoxybenzophenon* und 100 mMol *Phosphoniumsalz* erhält man nach 4a) 12.0 g (54 %) **8**. Aus Äthanol Schmp. 98–99.5°.

C₁₆H₁₅ClO₂ (274.7) Ber. C 69.94 H 5.50 Cl 12.91 Gef. C 70.17 H 5.80 Cl 13.07

c) *1-Chlor-2.2-bis-[2-methyl-phenyl]-äthylen* (9): Zu dem aus 156 g (0.45 Mol) *Phosphoniumsalz*, 0.45 Mol *Piperidin* und 0.42 Mol *n-Butyllithium* nach 4a) bereiteten **2** fügt man innerhalb von 70 Min. 88.0 g (0.42 Mol) *2.2'-Dimethylbenzophenon* in 120 ccm Benzol und 50 ccm Äther und rührt weitere 85 Stdn., jeweils abwechselnd 12 Stdn. unter Rückfluß kochend und 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung erbringt 100 g gelbes Öl, welches laut IR-Spektrum eine erhebliche Menge des eingesetzten Ketons enthält. Durch wiederholte Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. I) mit Petroläther (50–60°), die zweckmäßig portionsweise ausgeführt wird, erhält man aus den ersten Fraktionen insgesamt 24.0 g einer ketonfreien farblosen Flüssigkeit. Nach erneuter mehrfacher Säulenchromatographie 7.0 g (8 %) *1.1-Bis-[2-methyl-phenyl]-äthylen* vom Schmp. 41–42° (starke Bande bei 909/cm) und 12.0 g (12 %) **9** vom Schmp. 31–32°*). Die weitere Reinigung, wobei keine Schmelzpunktänderung eintritt, gelingt durch Zonenschmelzen**).

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.19 H 7.86

C₁₆H₁₅Cl (242.7) Ber. C 79.16 H 6.23 Cl 14.61 Gef. C 79.30 H 6.36 Cl 14.38

* **9** enthält laut Gaschromatogramm (Aerograph „Autoprep“, Fa. Wilkens, Säule: SE 30) unter Annahme gleicher Wärmeleitfähigkeiten 3% der chlorfreien Verbindung.

** Für die Ausführung sei Fräulein *J. Honig*, Heidelberg, auch an dieser Stelle gedankt.

17) *J. R. Johnson* und *W. L. McEwen*, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 469 (1926).

18) *H. L. Haller* und Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1591 (1945).

d) *1-Chlor-2.2-bis-[2-chlor-phenyl]-äthylen* (**10**): Aus 7.0 g (21.7 mMol) *Phosphoniumsalz* mit je 20 mMol *Piperidin*, *n-Butyllithium* und *2.2'-Dichlor-benzophenon* erhält man bei 114 stdg. Kochen unter Rückfluß nach 4a) 2.8 g (49%) **10**, Schmp. 67–69° (aus Methanol), welches mit dem nach 14. hergestellten Präparat ohne Depression schmilzt.

Brommethylierungen

5. *Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (**12**): 53 ccm (0.55 Mol) *Phosphortribromid* in 100 ccm trockenem Methylenchlorid werden unter Umschütteln mit 28 ccm (0.55 Mol) *Brom*, danach unter Kühlung langsam mit 165 g (0.50 Mol) *Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 350 ccm Methylenchlorid versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten werden ca. 600 ccm Essigester eingerührt, das ausgefallene Salz nach einiger Zeit abgesaugt und mit Essigester sowie Äther gewaschen. Aus Äthanol 140 bis 162 g (65 bis 74%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 241–242.5° (Lit.¹⁰): 240–241°.

$C_{19}H_{17}BrP$ (436.2) Ber. C 52.32 H 3.93 Br[⊖] 18.33

Gef. C 52.44 H 3.81 Br[⊖] 18.52 (nach *Volhard*)

6. Einwirkung von *n-Butyllithium* bzw. *Phenyllithium* auf **12**

a) *n-Butyllithium*: 6.80 g (15.6 mMol) **12**, in 70 ccm THF suspendiert, werden bei –70° mit 15 mMol äther. *n-Butyllithium*-Lösung versetzt. Zu der dunkelorange-roten Lösung (Gilman-Test negativ) gibt man 2.3 g (15 mMol) β -*Cyclocitral* (**4**) in 10 ccm Äther, rührt ohne Kältebad weitere 4 Stdn., hydrolysiert mit 10 ccm Wasser und dampft auf dem Wasserbad (zuletzt i. Vak.) zur Trockne ein. Der Rückstand wird dreimal mit je 30 ccm Petroläther (bis 40°) durchgeschüttelt; der Extrakt liefert nach Verjagen des Solvens 0.90 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 65–66°, n_D^{20} 1.4818, und 0.35 g eines gelben Öls, Sdp.₁₂ 106–125°, welches nach dem IR-Spektrum aus mehreren Verbindungen mit **4** als Hauptkomponente besteht. Die niedrigsiedende Fraktion wird gaschromatographisch (präparative Q-Säule (3 m) der Fa. Beckman mit Apiezonfett) von einer Verunreinigung (Anteil 4%) befreit. Ausb. an β -*Cyclocitrylidenmethan* (**14**) 0.9 g (40%).

IR: 1625 (C=C), 995, 917/cm (CH=CH₂). UV: λ_{\max} 233 m μ (log ϵ = 3.76). (Vergleichen mit 1-Methyl-2-vinyl-cyclohexen-(1) ¹⁹): λ_{\max} 233 m μ , log ϵ = 3.86.)

$C_{11}H_{18}$ (150.3) Ber. C 87.93 H 12.07 Gef. C 87.75 H 11.89

b) *Phenyllithium*: Wie vorstehend, jedoch tropfenweise mit 15 mMol äther. *Phenyllithium*-Lösung; man rührt ohne Kältebad einige Min., bis der Gilman-Test negativ ist, und fügt zu der orangefarbenen Lösung 2.30 g β -*Cyclocitral* (**4**) in 10 ccm Äther. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß und Stehenlassen über Nacht wird wie unter a) aufgearbeitet: 1.45 g blaßgelbes Öl, dessen vier Hauptkomponenten aus *Brombenzol*, β -*Cyclocitrylidenmethan* (**14**), **4** und β -*Cyclocitryliden-brommethan* (**17**) im Verhältnis 3:1.5:2:1 bestehen. Die drei ersten Verbindungen werden mit Hilfe von Vergleichspräparaten gaschromatographisch (Apiezonfett-Säule) und durch die IR-Spektren identifiziert. **17** ist ein blaßgelbes, polymerisationsfreudiges nicht ganz reines Öl mit charakteristischem Geruch; λ_{\max} 238.5 m μ (log ϵ = 3.80), starke IR-Absorption bei 935/cm (*trans*-CH=CH).

$C_{11}H_{17}Br$ (229.2) Ber. C 57.65 H 7.48 Br 34.87 Gef. C 58.17 H 7.97 Br 33.92

7. β -*Bromstyrol* aus *Benzaldehyd* (*Piperidid-Methode*): Zu 14.6 g **12** (33 mMol), suspendiert in 50 ccm Äther, tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Min. eine aus 2.6 g wasserfreiem *Piperidin* und 30 mMol *Phenyllithium* (oder *Methylithium*) hergestellte äther. Lösung von *Lithiumpiperidid*, rührt weitere 10 Min. und tropft innerhalb von 5 Min. 3.0 g (28 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd* zu, wobei die Temperatur nötigenfalls durch Kühlung

¹⁹) *H. Booker, L. K. Evans und A. E. Gillam, J. chem. Soc. [London] 1940, 1453.*

bei etwa 25° gehalten wird. Man rührt weitere 10 Min., läßt ca. 30 Min. absetzen, wäscht das danach abgesaugte Triphenylphosphinoxid zweimal mit Äther aus, schüttelt die vereinigten organischen Phasen zur Entfernung von Piperidin zweimal mit je 100 ccm ca. 2 *n* H₂SO₄, anschließend mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung aus und trocknet mit CaCl₂. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in niedrigsied. Petroläther an Al₂O₃ (Akt.-St. III) chromatographiert. Man erhält in den ersten Fraktionen 2.7 g (53 %) β -Brom-styrol, identifiziert durch IR-Spektrum und Gaschromatogramm mit authent. Material. *cis/trans*-Verhältnis 1:1.7.

8. 1-Brom-2.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthylen: 13.2 g (30.5 mMol) **12** werden in 2.55 g (30 mMol) Piperidin und 50 ccm Äther suspendiert und innerhalb von 70 Min. mit 30 mMol *n*-Butyllithium versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren wird die orangegelbe Lösung innerhalb von 6 Min. mit 6.0 g (24.7 mMol) 2.2'-Dimethoxy-benzophenon in 35 ccm Benzol versetzt und nach weiteren 4 Min. hydrolysiert (40 ccm Wasser). Die übliche Aufarbeitung liefert 9.41 g gelbes Öl und daraus bei der Säulenchromatographie (Akt.-St. I) mit Benzol in den ersten Fraktionen insgesamt 3.47 g unreines Produkt, aus dem sich mit Äthanol 2.9 g (39 %) vom Schmp. 114–116° (Lit.²⁰): 101.6–102.6° gewinnen lassen.

C₁₆H₁₅BrO₂ (319.2) Ber. C 60.20 H 4.74 Br 25.04 Gef. C 59.95 H 4.42 Br 25.11

Umsetzungen mit Dichlormethylithium (18)

9. Bis-dichlormethyl-quecksilber (19): 3.25 ccm Dichlormethan (ca. 50 mMol) werden in 64 ccm THF, 16 ccm Äther und 16 ccm olefinfreiem Petroläther (50–60°) bei –115° innerhalb von 15 Min. mit 40 mMol *n*-Butyllithium (23.6 ccm einer 1.7 *n* Lösung in Petroläther) versetzt, weitere 15 Min. gerührt und danach bei der gleichen Temperatur im Verlaufe von 35 Min. tropfenweise mit 5.45 g (20 mMol) Quecksilber(II)-chlorid in 20 ccm THF versetzt. Man rührt die graue Suspension weitere 15 Min. und läßt im Kältebad auf Raumtemperatur kommen. Nach Zugabe von gesätt. Ammoniumchloridlösung ergibt die übliche Aufarbeitung 6.85 g (93 %) **19** vom Schmp. 152–154°; nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol farblose Kristalle mit Zers.-P. 154–155°.

Der gleiche Ansatz bei –65° ergibt 6.70 g (91 %) **19** vom Schmp. 152–154°.

C₂H₂Cl₄Hg (368.5) Ber. C 6.51 H 0.55

Gef. C 6.51 H 0.63 Mol.-Gew. 363 (osmometr. in Aceton)

10. Dichlormethyl-diphenyl-carbinol (20): 80 mMol des nach 9. hergestellten Dichlormethyl-lithiums werden innerhalb von 30 Min. mit 14.6 g (80 mMol) Benzophenon in 50 ccm Äther versetzt. Die klare gelbe Lösung wird weitere 2 Stdn. gerührt und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Nach Hydrolyse mit gesätt. Ammoniumchloridlösung liefert die übliche Aufarbeitung der organischen Phase 20.9 g eines farblosen Öls, aus dem sich mit Petroläther 13.3 g farblose, derbe Kristalle abscheiden (Schmp. 96–97°). Beim Einengen des Filtrates erhält man weitere 3.9 g vom Schmp. 94–97°, zus. 80%.

C₁₄H₁₂Cl₂O (267.2) Ber. C 62.94 H 4.53 Cl 26.54 Gef. C 62.98 H 4.77 Cl 26.81

11. 1.1-Dichlor-2.2-diphenyl-äthylen (21): 1.00 g **20** werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure einige Min. in einer Reibschale bis zum Verschwinden der blutroten Halochromie innig verrieben und anschließend auf 70 g zerstoßenes Eis gegossen. Die grünlichen Kristalle (800 mg, 86 %, Schmp. 75–77°) werden abgesaugt und schmelzen nach Umlösen aus Äthanol bei 79° (Lit.²¹): 80°).

²⁰ G. H. Coleman, W. H. Holst und R. D. Maxwell, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2310 (1936).

²¹ A. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 220 (1873).

12. *2,2'-Dichlor-benzophenon* (**22**): 1.91 g (10 mMol) *1-Brom-2-chlor-benzol* löst man in 30 ccm THF und gibt bei $-90^\circ (\pm 2^\circ)$ innerhalb von 10 Min. 10 mMol *n-Butyllithium* tropfenweise zu²²⁾, wobei eine gelbe Farbe entsteht, die sich während 40 Min. Rührens nicht verändert. Anschließend läßt man innerhalb von 2 Min. 1.75 g (10 mMol) *2-Chlor-benzoylchlorid* zutropfen, dann durch Entfernen des Kältebades auftauen, versetzt mit 30 ccm Wasser, wäscht mit verd. Natronlauge aus und erhält nach Aufarbeitung 2.55 g eines gelben Öls, das mit Petroläther teilweise kristallisiert (1.0 g). Die Säulenchromatographie des Rückstandes (Akt.-St. I) ergibt mit Benzol nochmals 1.0 g **22**, Schmp. $46-47^\circ$ (aus Petroläther 50 bis 60°). Starke $C=O$ -Bande bei $1665/cm$. Molekülpeak im Massenspektrum bei $m/e = 250$. Ausb. 2.0 g (80%).

$C_{13}H_8Cl_2O$ (251.1) Ber. C 62.17 H 3.21 Cl 28.24 Gef. C 62.15 H 3.17 Cl 28.16

13. *1,1-Dichlor-2,2-bis-[2-chlor-phenyl]-äthylen* (**23**): 22.08 g (260 mMol) *Methylenchlorid* in 420 ccm THF, 50 ccm Äther und 50 ccm Petroläther (olefinfrei, $50-60^\circ$), versetzt man bei $-110^\circ (\pm 3^\circ)$ innerhalb von 46 Min. tropfenweise mit 260 mMol *n-Butyllithium*, rührt weitere 54 Min., und tropft, ebenfalls bei -110° , in 40 Min. 62.2 g (260 mMol) *2,2'-Dichlor-benzophenon* in 120 ccm THF und 100 ccm Äther zu. Die rote Lösung wird weitere 140 Min. gerührt, anschließend auf Raumtemp. erwärmt und mit gesätt. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die Aufarbeitung erbringt 88.6 g eines gelben, langsam erstarrenden Öls von *Dichlormethyl-bis-[2-chlor-phenyl]-carbinol*. Eine mehrfach aus Petroläther umkristallisierte Probe schmilzt bei $107-108^\circ$.

$C_{14}H_{10}Cl_4O$ (336.0) Ber. C 50.03 H 3.00 Cl 42.20 Gef. C 49.90 H 2.92 Cl 42.28

Das Rohprodukt wird in zwei Portionen in einer Reibschale mit je 100 ccm konz. *Schwefelsäure* 20 Min. lang innig verrieben, wobei sich aus der tiefroten Masse allmählich Kristalle abscheiden. Man gießt auf zerstoßenes Eis und extrahiert mit Äther. Der Rückstand der organischen Phase liefert mit Petroläther 62.0 g **23** vom Schmp. $146-147^\circ$, die Chromatographie der Waschlauge (Akt.-St. I) mit Petroläther weitere 6.6 g gleicher Reinheit. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. $148-148.5^\circ$. Ausb. 68.6 g **23** (83%, bez. auf **22**).

$C_{14}H_8Cl_4$ (318.0) Ber. C 52.87 H 2.54 Cl 44.59 Gef. C 53.18 H 2.59 Cl 44.72

14. *Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,2-bis-[2-chlor-phenyl]-äthylen* (**23**) mit *n-Butyllithium*: 68.3 g (215 mMol) **23** in 350 ccm THF, 88 ccm Äther und 88 ccm Petroläther werden bei -80° innerhalb von 20 Min. mit 248 mMol *n-Butyllithium* tropfenweise versetzt, weitere 70 Min. bei dieser Temp. gerührt und anschließend bei -90° schnell mit 100 ccm Wasser versetzt, wobei die Temp. auf -42° ansteigt. Die übliche Aufarbeitung erbringt 59.4 g Rohprodukt, aus dem sich durch zweimalige Kristallisation aus Methanol 43.5 g **10** vom Schmp. $70.5-71^\circ$ gewinnen lassen. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 8.1 g, die man mit Methanol wäscht. Das beim Eindampfen aller Filtrate verbleibende Öl (8.26 g) läßt sich durch Säulenchromatographie mit Petroläther in 6.5 g **10** (Schmp. $67-69^\circ$) und 1.1 g *2,2'-Dichlor-tolan* (2%) auftrennen. Ausb. 58.1 g **10** (95%), Schmp. $70.5-71^\circ$ (aus Methanol).

$C_{14}H_9Cl_3$ (283.6) Ber. C 59.29 H 3.20 Cl 37.51 Gef. C 59.07 H 3.13 Cl 37.72

²²⁾ Analog *H. Gilman* und *R. D. Gorsich*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2217 (1956).