

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 6

S. 1773—2074

Gert Köbrich und Klaus Flory

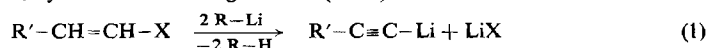
Chlorsubstituierte Vinylithium-Verbindungen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

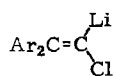
(Eingegangen am 4. November 1965)

1-Chlor-, *trans*-1,2-Dichlor- und Trichlorvinylithium werden aus Halogenkohlenwasserstoffen durch Metallierung oder Halogen-Metall-Austausch bei tiefer Temperatur dargestellt und als Carbonsäuren charakterisiert. Die Stabilität der Titelverbindungen erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus ihres zu Acetylen-Derivaten führenden Zerfalls.

Seit grundlegenden Arbeiten von Wittig und Mitarbb.³⁾ über das Verhalten von Halogenkohlenwasserstoffen gegenüber Phenyllithium ist bekannt, daß Vinylhalogenide mit Alkalimetallorganylanen in Acetylen-Derivate übergehen⁴⁻⁷⁾ (Gl. 1).



Mit Ausnahme des auf Umwegen zugänglichen Perfluorvinylithiums⁸⁾ konnten metallierte Halogenolefine bisher weder als Zwischenstufen nachgewiesen noch dargestellt werden.



1

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Übertragung einer von Köbrich und Trapp angegebenen Methode⁹⁾ zur Gewinnung von 1-Chlor-2,2-diaryl-vinylithium-Verbindungen **1** auf Chlorderivate des Vinylithiums und kommt zu Aussagen über die Mechanismen metallorganischer Dehydrohalogenierungen¹⁰⁾.

1) 16. Mitteil. über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten. — 15. Mitteil.²⁾

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

3) G. Wittig und H. Witt, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1474 (1941); G. Wittig und G. Harborth, ebenda **77**—**79**, 306, 315 (1944); G. Wittig und U. Pockels, ebenda **72**, 884 (1939).

4) H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2327 (1940); H. Gilman und A. H. Haubein, ebenda **67**, 1420 (1945).

5) S. J. Cristol und R. F. Helmreich, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5034 (1955); S. J. Cristol und R. S. Bly, ebenda **83**, 4027 (1961).

6) H. G. Viehe, Chem. Ber. **92**, 1950 (1959).

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

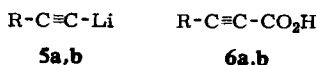
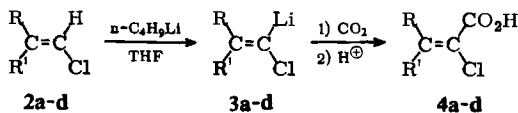
8) D. Seyferth, D. E. Welch und G. Raab, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4266 (1962); P. Tarrant, P. Johncock und J. Savory, J. org. Chemistry **28**, 839 (1963).

9) G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966); Z. Naturforsch. **18b**, 1125 (1963).

10) Vorläuf. Mitteil.: G. Köbrich und K. Flory, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1137.

Metallierung von Chlorolefinen

Vinylchlorid wird durch *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF), dem man zur Herabsetzung der Viskosität Äther und Petroläther zumischt (4:1:1, „Trapp-Mischung“) bei -110° glatt in α -Chlor-vinylolithium (**3a**) übergeführt; Carboxylierung nach 70 Min. Reaktionsdauer gibt reine, polymerisationsfreudige α -Chlor-acrylsäure

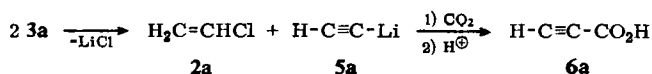


(**4a**)¹¹⁾ in quantitativer Ausbeute. Ihre Struktur sichert u. a. das NMR-Spektrum durch gleichstarke Signale bei -2.16 (Säureproton), 3.40 (**4a**; R = H) und 3.96τ (R' = H)¹²⁾ mit $J_{ab} \sim 1.3$ Hz.

α -Chlor-vinylolithium (**3a**) ist auch aus 1.2-Dichlor-äthan bequem und in guter Ausbeute erhältlich^{12a)}. Letzteres liefert bei der Dehydrochlorierung mit *n*-Butyllithium bei -107° intermediäres Vinylchlorid (**2a**), welches durch ein zweites Mol Butyllithium wie beschrieben zu **3a** metalliert wird.

Die farblose Verbindung **3a** ist erwartungsgemäß recht instabil. Versucht man sie bei -83° zu bereiten, so erhält man ebenso wie beim Erwärmen eines bei -110° hergestellten Präparates auf diese Temperatur ausschließlich das als Propiolsäure (**6a**) charakterisierte Lithiumacetylid (**5a**). Auch nach 10 Stdn. bei -105° erhält man neben 60% **4a** schon 20% **6a**.

Die Reaktion **3a** \rightarrow **5a** erfordert ein Äquivalent Base, es wird daher ein weiteres Mol **3a** unter Bildung von Vinylchlorid verbraucht.



Läuft die Zersetzung (z. B. bei -85°) neben der Metallierung ab, so übernimmt *n*-Butyllithium diese Funktion, so daß das Substrat nicht vollständig umgesetzt wird. In beiden Fällen ist, in Übereinstimmung mit dem Experiment, pro Mol *n*-Butyllithium mit maximal $1/2$ Mol Propiolsäure zu rechnen.

Die Metallierung von *trans*-Dichloräthylen (**2b**) bei -110° führt zur Lithiumverbindung **3b** und deren Carboxylierung in 99-proz. Ausbeute zur bisher unbekanntenen *trans*-2,3-Dichlor-acrylsäure (**4b**), die nicht zur Polymerisation neigt. Das Vinyl-

¹¹⁾ R. Otto und H. Beckurts, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 239 (1885).

¹²⁾ Die Zuordnung gründet sich auf die Analogie zu den beiden 2,3-Dichlor-acrylsäuren, bei denen das zum Chlor *cis*-ständige Proton bei höherem Feld absorbiert (s. unten).

^{12a)} Nach unveröffentlichten Versuchen von P. Buck (Ann. b. d. Korr. 19. 4. 1966).

proton von **4b** erscheint im NMR-Spektrum bei 2.98 τ , dasjenige des *cis*-Isomeren **4c** bei 2.21 τ ¹³⁾. Beim langsamen Erwärmen auf -20° zerfällt **3b** zu Lithiumchloracetylid (**5b**)⁶⁾, dessen Carboxylierungsprodukt **6b** zu 79% gefaßt wird. **3b** läßt sich auch bei -83° bereiten (89% Ausbeute an **4b**) und kann bei raschem Auftauen noch bei -30° als Säure **4b** nachgewiesen werden¹⁴⁾, ist demnach wesentlich beständiger als **3a**.

Es ist daher zunächst überraschend, daß das analog aus **2c** zu erwartende *cis*-Isomere **3c** bisher nicht durch Carboxylierung abzufangen war. Bei -113° isoliert man Chlorpropionsäure (**6b**) in der theoretisch möglichen Menge; läßt man *n*-Butyllithium nur sehr kurze Zeit oder zwischen -120 und -140° auf **2c** einwirken, so findet keine Umsetzung statt. Die Folgereaktion **3c** \rightarrow **5b** verläuft demnach sehr viel rascher als die Metallierung **2c** \rightarrow **3c** und um Größenordnungen schneller als **3b** \rightarrow **5b**.

Die Metallierung von Trichloräthylen (**2d**) liefert maximal 81% Trichloracrylsäure (**4d**). Die Lithiumverbindung **3d** ist instabiler als **3a** und zersetzt sich bei -110° mit einer Halbwertszeit von etwa 70–80 Minuten (Tab.).

Zerfallsgeschwindigkeit von Trichlorvinylithium (**3d**) bei -110° ($\pm 2^\circ$) in THF bzw. Äther

Zeit nach der Metallierung (Min.)	20	30	80	180
Ausb. an 4d (%):				
in THF	81	81	49	16
in Äther *)	—	92	—	83

*) Aus Brom-trichloräthylen, vgl. S. 1776.

Die Metallierungsgeschwindigkeit als produktbestimmender Faktor

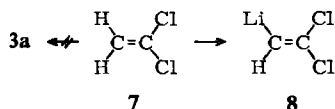
Die Tatsache, daß Vinylchlorid mit *n*-Butyllithium ausschließlich **3a** bildet, beweist die erstmalig von *Cristol*⁵⁾ geäußerte Vermutung, daß sich Dehydrohalogenierungen mit starken Basen nach Gl. (1) über eine Deprotonierung am halogentragenden Kohlenstoff und daher summarisch als α -Eliminierung zu Ungunsten der hier grundsätzlich ebenfalls möglichen „klassischen“ β -Eliminierung vollziehen können. Der induktive Elektronenzug des Halogens acidifiziert die Vinylwasserstoffatome und stabilisiert zugleich die bei der Metallierung entstehende Lithiumverbindung. Beide Effekte wirken sich naturgemäß am chlorbindenden Kohlenstoff stärker aus als in der Nachbarposition.

Metallierungen sind normalerweise kinetisch kontrolliert. Bei mehreren um das metallierende Agens konkurrierenden Substituenten (H oder Halogen) wird daher der am raschesten ablösbare durch Lithium ersetzt. In Äther sinkt die Austauschgeschwindigkeit gemäß der von *Wittig*³⁾ aufgestellten Regel in der Reihe $\text{Br} > \text{H} > \text{Cl}$. Auch in THF verläuft der Chlor/Lithium-Austausch bei den hier untersuchten Chlorolefinen stets langsamer als vergleichbare Metallierungen. Dies wird durch die aus **2** hervorgehenden Lithiumorganyle **3** belegt, so etwa durch den Befund, daß aus Trichloräthylen (**2d**) Trichlorvinylithium (**3d**) und nicht **3b** oder **3c** entsteht. Aus dem gleichen Grunde reagiert *n*-Butyllithium, welches sich bei -110° stürmisch mit Trichloräthylen zu **3d** umsetzt, nur langsam mit Tetrachloräthylen; nach einer Stde. bei -112° sind 60% nicht in Reaktion getretenes Butyllithium und nur 20% **3d** als **4d** nachweisbar.

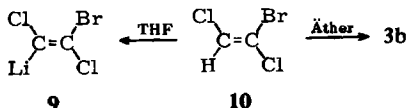
¹³⁾ S. W. Tobey und R. West, J. Amer. chem. Soc. **86**, 56 (1964).

¹⁴⁾ G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. **99**, 1782 (1965), nachstehend.

Folgerichtig entsteht aus 1,1-Dichlor-äthylen (7) bei -110° nicht das bei einem Chlor/Lithium-Austausch zu erwartende, unter den Umsetzungsbedingungen stabile α -Chlor-vinylolithium (3a), sondern die des stabilisierenden α -Chloratoms ermangelnde und daher rasch zu Lithiumchloracetylid (5b) weiterreagierende Verbindung 8¹⁵⁾.

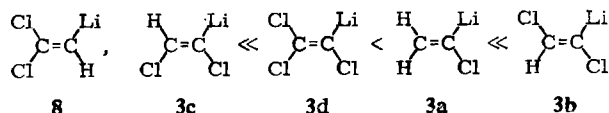


Offenbar kann die Geschwindigkeit von Metallierungen in THF sogar die des in Äther stets rascheren Brom/Lithium-Austausches übertreffen¹⁶⁾. So liefert das aus 3b und Brom erhältliche 10 mit *n*-Butyllithium in Äther bei -83° 3b zurück, wie die Carboxylierung zu 4b (80% Rohausb.) zeigt. In der „Trapp-Mischung“ aus THF/Äther/Petroläther (4:1:1) erhält man bei -110° als Carboxylierungsprodukt kein 4b, sondern in bescheidener Menge Chlorpropionsäure (6b). Möglicherweise entsteht 2-Brom-*trans*-1,2-dichlor-vinylolithium (9), welches schnell in Dichloracetylen und Lithiumbromid zerfällt.

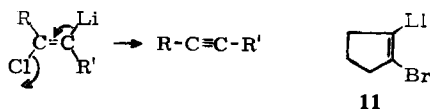


Zerfallsmechanismen

Die aus den Versuchsergebnissen folgende Stabilitätsreihe legt nahe, daß die Verbindungen 3 nach unterschiedlichen Mechanismen zerfallen. Zunächst fällt auf, daß di-



drei instabilsten Vertreter 8, 3c und 3d jeweils Li und Cl in *trans*-Stellung enthalten. Es ist zu vermuten, daß sich ihr Zerfall als *trans*- β -Eliminierung vollzieht:



Hierauf deutet auch der Befund, daß das in *Diäthyläther* durch Br/Li-Austausch dargestellte Trichlorvinylolithium (3d) nach 3 Stdn. bei -110° noch zu mehr als 80% unzersetzt vorliegt und somit in diesem Solvens viel stabiler ist als in THF (vgl. Tabelle). Die Verzögerung der β -Eliminierung durch ein weniger polares Medium ist wegen der dann stärker kovalenten C–Li-Bindung (verminderter Carbanionencharakter) nicht überraschend und wurde z. B. kürzlich auch von Wittig und Mitarbb.¹⁷⁾ bei der *cis*-Verbindung 11 festgestellt. Dagegen wer-

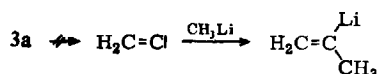
¹⁵⁾ Da 8 nicht abgefangen wurde, ist eine einstufige Eliminierung $7 \rightarrow 5b$ nicht sicher auszuschließen.

¹⁶⁾ Vgl. die Bildung von Dibrommethylolithium aus Dibrommethan und 1 (Ar = C₆H₅)⁹⁾.

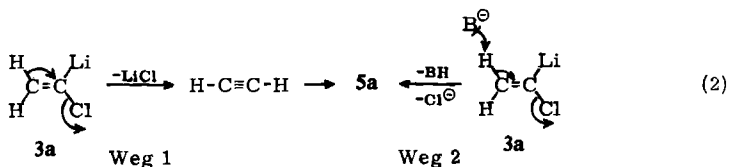
¹⁷⁾ G. Wittig, J. Weinlich und E. R. Wilson, Chem. Ber. 98, 458 (1965).

den nach unserer Erfahrung Verbindungen des Typs $\text{>C} \begin{matrix} \text{Li} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$, denen formal nur ein α -Zerfall offensteht (weil ein β -Kohlenstoffatom entweder nicht vorhanden ist oder keine nucleofugen Gruppen aufweist), durch das stärker polare THF wirksam stabilisiert^{9, 14}).

Bei der thermischen Zersetzung von **3a** und **3b** in Gegenwart von überschüssigem Methylolithium liefert die nachfolgende Carboxylierung keine methylgruppenhaltige, ungesättigte Säure. Es entsteht demnach weder formal noch real ein Carben, welches zur Insertion in Methylolithium befähigt wäre¹⁸):



Die Chlorwasserstoffeliminierung **3a** \rightarrow **5a** bzw. **3b** \rightarrow **5b** vollzieht sich daher entweder durch eine mit der Chlorideliminierung gekoppelte Hydridverschiebung, etwa analog der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung⁷) und nachfolgende Metallierung des resultierenden Acetylen (bzw. Chloracetylen) (Weg 1 in Gl. 2); oder **3a** zerfällt durch den Angriff einer Base, also durch ein zweites Molekül **3a**, auf dem Wege einer β -Eliminierung, wie sie von *Schlosser* und *Ladenberger*¹⁹) bei metallierten Chlorstyrolen postuliert wurde. Sie sollte, da der β -Kohlenstoff für eine Metallierung durch **3a** nicht hinreichend aktiviert sein dürfte, als einstufige Reaktion und daher bevorzugt als *trans*-Abspaltung verlaufen (Weg 2 in Gl. 2)²⁰.



Daß eine Hydridverschiebung auch an Olefinkohlenstoffen grundsätzlich möglich ist, wurde kürzlich bei der Decarboxylierung von Salzen der α -Chlor- β -d-zimtsäure zu Phenylacetylen-d wahrscheinlich gemacht²¹); hier wird durch das annähernd neutrale Reaktionsmedium die der Acetylenbildung nachfolgende Metallierung unterbunden. Unter den stark basischen Bedingungen metallorganischer Umsetzungen ist offenbar der Zerfall nach Weg 2 (Gl. 2) begünstigt. Während α -Chlor-vinylolithium (**3a**) nämlich bei -105° innerhalb von 10 Stdn. nur zu etwa 40% zerfällt (wobei hälftig Vinylchlorid und **5a** entstehen), bewirkt der Zusatz von 1 Äquivalent *n*-Butyllithium unter sonst gleichen Bedingungen einen 95-proz. Zerfall. Ähnliche Beobachtungen liegen bei metallierten β -Chlor-styrolen vor¹⁹). Offensichtlich wird die Funktion der Base B (Weg 2 in Gl. 2) im ersten Falle von **3a**, im anderen vom stärker basischen und daher rascher reagierenden *n*-Butyllithium übernommen.

¹⁸) Vgl. *H. Günther* und *A. A. Bothner-By*, *Chem. Ber.* **96**, 3112 (1963).

¹⁹) *M. Schlosser* und *V. Ladenberger*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 1945 und unveröffentlichte Versuche (Privatmitteilung).

²⁰) Die größere Stabilität von **3d** gegenüber **3c** und von **3b** gegenüber **3a** läßt sich dann nicht nur durch den induktiven Effekt des zusätzlichen β -Chloratoms in **3d** und **3b**, sondern auch dadurch erklären, daß H und Cl in **3c** und **3a** *trans*-ständig angeordnet sind.

²¹) *G. Köbrich* und *H. Fröhlich*, *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 68 (1966).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, und der Firma Wacker, München, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Schmpp. sind korrigiert. Alle metallorganischen Reaktionen führte man unter Reinststickstoffatmosphäre aus. Die Vorbehandlung der hierbei verwendeten Lösungsmittel geschah nach Köbrich und Trapp⁹⁾. Das verwendete *n*-Butyllithium war in olefinfreiem Petroläther (50–70°) oder in Hexan (1.5 bis 3.2 *m*) gelöst. IR-Spektren registrierte man mit dem Perkin-Elmer-Gerät PE 21, NMR-Spektren mit einem Varian A 60 in Tetrachlorkohlenstoff und Tetramethylsilan als innerem Standard. Konduktometrische Titrations führte man mit einer Ausrüstung der Firma Metrohm in Aceton/Wasser (ca. 1:30) aus, bestehend aus: Konduktoskop E 365 B, Titriergerät E 436 E und Potentiograph E 336 mit einer kombinierten Glaselektrode. Die beiden letztgenannten Geräte dienten auch zur potentiometrischen Chloridtitration, die man mit wäbr. *n*/10 AgNO₃ unter Verwendung einer Silber/Kalomel-Elektrode ausführte.

1) Vorbehandlung der Ausgangsverbindungen

Vinylchlorid wurde aus einer Stahlflasche nacheinander in drei hintereinander geschaltete, mit Aceton/Trockeneis gekühlte Fallen eindestilliert, von denen die ersten beiden mit Calciumchlorid beschickt waren. Die auf –40° gekühlte Verbindung läßt sich zum Wägen bequem umfüllen. *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-äthylen (Sdp. 60° bzw. 47°) von je 95–98-proz. Reinheit (Wacker) erhielt man präparativ-gaschromatographisch isomerenfrei (Gerät A 700 Autoprep der Fa. Wilkens, 3-m-Säule SE 30, 9.5 mm). Trichloräthylen und 1,1-Dichlor-äthylen (Reinheit 99%, Fluka) wurden vor Gebrauch destilliert (Sdp. 86° bzw. 32°).

2) Allgemeine Vorschrift zur Metallierung der Chlorolefine

In einem zweimal ausgeheizten und mit Reinststickstoff gefüllten 250-ccm-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer (mit angesetzter Olive für N₂-Zuleitung), Tropftrichter (NS 29, mit Druckausgleich) und Tieftemperaturthermometer werden 20 mMol des Chlorolefins in 48 ccm Trapp-Mischung (32 ccm THF, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther 50–70°) gelöst und in einem Dewar-Gefäß mit Methylcyclohexan oder Petroläther als Badflüssigkeit durch flüssigen Stickstoff auf die gewünschte Innentemperatur (z. B. –110°) gekühlt. Man läßt unter Rühren 20.2 mMol *n*-Butyllithium-Lösung so zutropfen, daß die Innentemperatur um nicht mehr als 2° über den Sollwert ansteigt. Nach den jeweils angegebenen Wartezeiten entfernt man den Tropftrichter unter strömendem Stickstoff und schließt das Reaktionsgefäß über eine kurze, weite, an beiden Enden mit je einem Schliffkern NS 29 versehene Gummimanschette an einen Erlenmeyer-Kolben (NS 29) an, in welchem sich ein großer Überschuß von Trockeneis befindet, welches man zuvor aus der Mitte eines größeren Blockes herausgeschlagen, unter Feuchtigkeitsschluß (Plastikhülle) zerkleinert und mit flüssigem Stickstoff auf etwa –120° vorgekühlt hat. Das Trockeneis bringt man durch Kippen des Erlenmeyer-Kolbens möglichst rasch in den Reaktionskolben, rührt weitere 5–10 Min. und läßt anschließend auf Raumtemp. auftauen (wird die Carboxylierung oberhalb –70° vorgenommen, so gießt man die Reaktionsmischung nach herkömmlicher Art in eine Aufschlammung von überschüss., zerstoßenem Trockeneis in trockenem Äther). Nach Auftauen versetzt man mit dem gleichen Volumen Äther und gießt in Wasser ein. Man extrahiert die organische Phase dreimal mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, säuert die wäbr. Extrakte mit verd. Salzsäure an und schüttelt sie dreimal mit Äther aus. Die mit Wasser gewaschenen, äther. Phasen trocknet man mit Calciumchlorid und zieht das Solvens im Rotationsverdampfer ab.

3) Metallierung von Vinylchlorid

a) Bei -110° : Aus 1.25 g (20 mMol) Vinylchlorid erhält man nach 2) mit 20.2 mMol Butyllithium (3 Min. zutropfen, 70 Min. nachrühren) 2.1 g (99%) α -Chlor-acrylsäure (4a) als farblose Kristalle vom Schmp. 65° (Lit.¹¹⁾: 65°), welche nach zweitägigem Stehenlassen im Vakuumexsiccator weitgehend polymerisiert ist.

$C_3H_3ClO_2$ (106.5) Ber. C 33.73 H 2.84 Cl 33.30 Gef. C 33.41 H 3.02 Cl 33.41

b) Bei -83° : Der gleiche Ansatz bei -83° ($\pm 2^{\circ}$) (20 Min. zutropfen, 20 Min. nachrühren) ergibt 0.5 g (71%) Propiolsäure (6a)²².

IR (Kapillarfilm): 3000/cm, 1720 und 1240 (CO_2H), 3250 und 2100/cm ($C\equiv C-H$).

c) Bei -111° und anschließendem Erwärmen in Gegenwart von Methylithium: 20 mMol nach 3a) metallisiertes Vinylchlorid werden bei -111° mit 100 ccm einer äther. ca. 1 m Methylithium-Lösung (aus Methyljodid) versetzt. Man läßt im Verlaufe von 8 Stdn. auf -15° auftauen und carboxyliert durch Aufgießen auf Trockeneis. Nach üblicher Aufarbeitung wird der Äther über einen Claisen-Aufsatz abdestilliert und in der zurückbleibenden Säurefraktion Propiolsäure und Essigsäure gaschromatographisch identifiziert (O-Säule, 100°). Das Mischchromatogramm mit authent. Methacrylsäure beweist die Abwesenheit dieser Verbindung im Reaktionsprodukt.

d) Bei -105° : Analog 3a), jedoch bei -105° und nach 10stdg. Wartezeit, erhält man aus 20 mMol Vinylchlorid 1.6 g eines flüssigen Gemisches aus 4a und 6a (IR-Spektrum). Die potentiometrische Titration eines Aliquotes der wäßr. Phase zeigt 4.26 mMol LiCl (21.3%) an (das durch die petrolätherische n-Butyllithium-Lösung in geringer Menge eingeschleppte Lithiumchlorid ist berücksichtigt). Hieraus errechnet sich, in Übereinstimmung mit der gefundenen Gesamtmenge an Säure und den Bandenintensitäten des IR-Spektrums, eine Ausb. von 4.26 mMol 6a und 11.48 mMol (aus $20 - 2 \cdot 4.26$) 4a (insgesamt 1.52 g).

e) Bei -105° mit überschüssigem n-Butyllithium: Ein zu 3d) analoger Ansatz, jedoch unter Zusatz von 20 mMol n-Butyllithium, liefert in der wäßr. Phase 95% LiCl (bez. auf Vinylchlorid). Die Säurefraktion besteht laut IR-Spektrum aus Propiolsäure (6a) mit einem kleinen Anteil von 4a.

4) Metallierung von 1.2-trans-Dichlor-äthylen (2b)

a) Bei -110° : 1.95 g (20 mMol) trans-1.2-Dichlor-äthylen (2b) werden nach 2) bei -110° metalliert (10 Min. zutropfen, 30 Min. nachrühren) und liefern 2.8 g (99%) flüssige trans-2.3-Dichlor-acrylsäure (4b), die nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen vom Schmp. 58 bis 61.5° erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Petroläther ($60-70^{\circ}$) und Sublimation (12 Torr, 80°) Schmp. $58.5-61.5^{\circ}$.

IR (KBr): CO_2H bei 3050 und 1700, $C=C$ 1575/cm.

$C_3H_2Cl_2O_2$ (141.0) Ber. C 25.63 H 1.43 Cl 50.43 Gef. C 26.11 H 1.41 Cl 50.23

Carboxyliert man den gleichen Ansatz 3 Stdn. nach beendeter Zugabe des n-Butyllithiums, so resultieren 2.6 g (92%) 4b vom Schmp. $53-58^{\circ}$.

b) Bei -83° : Die Metallierung von 20 mMol 2b bei -83° ($\pm 3^{\circ}$) (8 Min. zutropfen, 20 Min. nachrühren) liefert 2.5 g (89%) 4b vom Schmp. $58-61^{\circ}$.

c) Bei -111° mit anschließendem Erwärmen auf -20° : Der vierfache Ansatz von 4a) wird bei -111° metalliert (15 Min. zutropfen, 10 Min. nachrühren), langsam auf -78° erwärmt, über Nacht bei dieser Temperatur gehalten und danach innerhalb von 3 Stdn. auf -20°

²² E. Braudowski, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 2698 (1882).

gebracht. Die Carboxylierung erbringt 3.3 g (79%) *Chlorpropionsäure* (**6b**) vom Roh-Schmp. 63–67°, die aus Petroläther (60–70°) bei 68–70° schmilzt (Lit.²³): 69–70°).

IR (KBr): 3000 und 1705 (CO₂H); 2220/cm (C≡C).

C₃HClO₂ (104.5) Ber. C 34.48 H 0.97 Cl 33.93 Gef. C 34.43 H 1.27 Cl 33.96

d) *Zersetzung von 3b in Gegenwart von Methyllithium*: 20 mMol nach 4a) metalliertes **2b** versetzt man analog 3c) mit *Methyllithium* und erwärmt dann innerhalb von 6 Stdn. auf –20°. Die weitere Behandlung nach 3c) liefert einen flüssigen, essigsäurehaltigen Säureanteil, von dem eine Probe durch Anreiben auf einem Uhrglas zur Kristallisation gebracht und aus wenig Petroläther (60–70°) umgelöst wird; Schmp. 63–67°. Dieses Produkt zeigt im NMR-Spektrum kein Signal im Bereich aliphatischer Protonen; die weitere Reinigung nach 4a) erweist die Identität mit **6b** (Mischprobe).

5) Metallierung von *cis*-1.2-Dichlor-äthylen (**2c**)

a) Bei –113°: 1.95 g (20 mMol) **2c** liefern bei –113° (±3°) mit *n*-Butyllithium (8 Min. zutropfen, 20 Min. nachrühren) analog 2) 1.05 g (100%) flüssige, beim Anreiben erstarrende *Chlorpropionsäure* (**6b**) vom Schmp. 63–70°, die aus Petroläther (60–70°) bei 68–70° schmilzt (Mischprobe).

Carboxyliert man obigen Ansatz unmittelbar nach beendetem Zutropfen des *n*-Butyllithiums, so erhält man eine flüssige Säure, die in sehr geringer Menge *Chlorpropionsäure* enthält und im übrigen *Valeriansäure* vom Sdp.₁₂ 84° darstellt (1.2 g, identifiziert durch IR-Spektrum), bei deren Destillation kein nennenswerter Rückstand verbleibt.

b) Bei –136°: 1.95 g (20 mMol) **2c** löst man in 5 ccm THF, 5 ccm Äther und 35 ccm Petroläther (bis 40°), fügt bei –136° unter Rühren 20.2 mMol *Butyllithium* zu und carboxyliert nach weiteren 2 Stdn. bei der gleichen Temp. Man erhält 1.4 g *Valeriansäure* vom Sdp.₁₄ 87°.

6) Metallierung von *Trichlor*-äthylen (**2d**)

Bei –112°: 2.6 g (20 mMol) **2d** liefern nach 2) bei –112° (30 Min. zutropfen, 20 Min. nachrühren) 2.8 g (81%) kristalline *Trichloracrylsäure* (**4d**) vom Schmp. 70–73°, die nach Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) und Sublimation (80°/12 Torr) bei 74–76° schmilzt (Lit.²⁴): 74–75°).

C₃HCl₃O₂ (175.4) Ber. C 20.54 H 0.58 Cl 60.55 Gef. C 20.60 H 0.85 Cl 60.90

Die nach anderen Wartezeiten bei –110° erhaltene Säure (vgl. Tabelle) identifiziert man durch Misch-Schmp. mit dem analysenreinen Präparat.

7) Metallierung von *Brom-trans*-1.2-dichlor-äthylen (**10**)

a) *Darstellung von 10*: Das aus 14.5 g (0.15 Mol) **2b** in 110 ccm THF, 50 ccm Äther und 50 ccm Petroläther bei –112° mit 155 mMol *Butyllithium* nach 4a) bereitete **3b** versetzt man nach weiteren 30 Min. Rühren tropfenweise mit einer Mischung aus 24 g *Brom* und 50 ccm Petroläther (bis 40°) und erwärmt anschließend auf Raumtemperatur. Man hydrolysiert und zerstört überschüss. *Brom* durch Ausschütteln mit Natriumhydrogensulfid-Lösung. Der nach üblicher Aufarbeitung verbleibende Rückstand aus der organischen Phase liefert bei präparativ-gaschromatographischer Auftrennung (3-m-Säule SE 30, 110°, oder 6-m-Carbowax-Säule, 137°) 26% **10**, *n*_D²⁰ 1.5180 (Lit.²⁵): 1.5195).

C₂HBrCl₂ (175.9) Ber. C 13.66 H 0.57 Gef. C 14.03 H 0.67

Silberhalogenid (aus 8.234 mg) Ber. 22.509 mg Gef. 22.432 mg

²³) F. Straus, L. Kollek und W. Heyn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1868 (1930).

²⁴) Th. Zincke und A. Rohde, Liebigs Ann. Chem. **299**, 367 (1898).

²⁵) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique (3) **36**, 519 (1898), C. **1899** I, 588.

b) *Metallierung in Äther*: 1.8 g (10.2 mMol) **10** in 25 ccm Äther metalliert man bei -83° mit 10.7 mMol *Butyllithium* (13 Min. zutropfen, 20 Min. nachrühren), kühlt anschließend auf -95° ab und carboxyliert. Es resultieren 1.15 g (80%) rohe *Dichloracrylsäure* (**4b**) vom Schmp. $55-60^{\circ}$ (Mischprobe).

c) *Metallierung in THF*: 0.26 g (1.5 mMol) **10** in 20 ccm THF, 4 ccm Äther und 4 ccm Petroläther (bis 40°) versetzt man bei -110° mit 1.5 mMol *Butyllithium* und carboxyliert nach insges. 45 Min. Beim Erhitzen der rohen Säure (40 mg) im Sublimationsfinger (12 Torr, 80°) erhält man wenige mg einer flüssigen Säure, die laut IR-Spektrum überwiegend aus **6b** besteht und kein **4b** enthält.

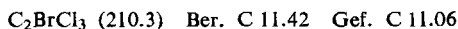
8) *Metallierung von Tetrachloräthylen*: 3.32 g (20 mMol) frisch dest. *Tetrachloräthylen* werden in insges. 60 ccm Trapp-Mischung nach 2) bei -112° umgesetzt (5 Min. zutropfen, 60 Min. nachrühren) und liefern 1.97 g eines flüss. Gemisches von *Trichloracrylsäure* und *Valeriansäure* (IR-Spektrum), das nach konduktometrischer Titration eines Aliquotes mit *n*/10 NaOH aus 3.96 mMol (20%) **4d** und 13.2 mMol *Valeriansäure* besteht (die sich aus diesen Werten ergebende Gesamtmenge von 2.05 g Säure stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der tatsächlich erhaltenen Menge von 1.97 g überein).

9) *Metallierung von 1,1-Dichlor-äthylen* (**7**): 1.95 g (20 mMol) **7** ergeben nach 2) bei -110° (8 Min. zutropfen, 60 Min. nachrühren) 0.9 g (86%) *Chlorpropionsäure* (**6b**) vom Schmp. $68-70^{\circ}$ (Mischprobe).

Der gleiche Ansatz liefert nach 10 Min. Wartezeit 1.32 g flüssige Säure, die laut IR-Spektrum ein Gemisch von *Valeriansäure* und **6b** ohne weitere Komponenten darstellt.

10) *Metallierung von Brom-trichloräthylen*

a) *Brom-trichloräthylen*: 13.1 g (0.10 Mol) nach 6) metalliertes **2d** versetzt man tropfenweise mit einer Mischung aus 16 g *Brom* und 30 ccm Petroläther ($50-70^{\circ}$) und erwärmt anschließend auf Raumtemp. Aus dem nach üblicher Aufarbeitung verbleibenden organischen Rückstand wird *Brom-trichloräthylen* präparativ-gaschromatographisch abgetrennt (Autoprep A 700, 3-m-Säule SE 30, 139°). Ausb. 7.5 g (36%) reine Verbindung, n_D^{20} 1.5417.



b) *Metallierung*: 2.11 g (10 mMol) *Brom-trichloräthylen* in 25 ccm Äther werden bei -112° mit 10 mMol *n*-*Butyllithium* umgesetzt (6 Min. zutropfen, 34 Min. nachrühren) und nach 2) weiterbehandelt. Es resultieren 1.85 g rohe und nach Umlösen aus Petroläther ($50-60^{\circ}$) 1.60 g (92%) reine Säure **4d**, die nach Schmp. und Misch-Schmp. $74-76^{\circ}$ identisch mit dem aus 6) erhaltenen Präparat ist.

Der gleiche Ansatz, jedoch mit 3 stdg. Wartezeit nach Zugabe des *Butyllithiums*, ergibt 1.96 g rohes, und nach Umlösen 1.45 g (83%) reines **4d**. [506/65]