

Gert Köbrich, Horst Trapp und Ali Akhtar

Über α -funktionelle Vinylolithium-Verbindungen aus α -Halogenacrylsäure-Derivaten¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. Januar 1968)

Aus Carbenoiden zugängliche α -Halogenacrylsäure-Abkömmlinge $=\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ und $=\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{R} \\ \text{Br} \end{matrix}$ setzen sich mit Lithiumorganylanen in THF bei tiefer Temperatur zu α -metallierten Verbindungen $=\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{Li}^{\oplus} \end{matrix}$ bzw. $=\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{R} \\ \text{Li}^{\oplus} \end{matrix}$ um. Der sehr rasche Halogen/Metall-Austausch überspielt Additionsreaktionen an $-\text{C}\equiv\text{N}$ bzw. $-\text{CO}_2\text{R}$ und ist für anomale Folgereaktionen verantwortlich, die bei der Cyanierung und Carboxylierung von Carbenoiden $=\overset{\ominus}{\text{C}}\begin{matrix} \text{Li} \\ \text{Br} \end{matrix}$ beobachtet und aufgeklärt werden; er kann sogar mit der Deprotonierung der Carboxylgruppe konkurrieren.

Carbenoide sind als lithiumorganische Verbindungen zu Umsetzungen mit elektrophilen Reaktionspartnern befähigt²⁾. 1-Chlor-2.2-diphenyl-vinylolithium (**2**), die erste eindeutig gesicherte α -Chlor-vinylolithium-Verbindung³⁾, läßt sich beispielsweise alkylieren, halogenieren und carboxylieren⁴⁾. Bei weiterführenden Versuchen zur Gewinnung anderer Acrylsäure-Derivate beobachteten wir teils angestrebte, teils unerwartete Folgereaktionen, die stets durch Halogen/Metall-Austausch der α -Halogenacrylsäure-Abkömmlinge zustandekommen. Dieser Sachverhalt läßt sich, wie nachfolgend beschrieben, zur Synthese von Vinylolithium-Verbindungen mit anderen α -funktionellen Gruppen präparativ nutzen und gewährt zugleich einen überraschenden Einblick in die relativen Geschwindigkeiten einiger typischer metallorganischer Umsetzungen.

Reihe des 1-Chlor- und 1-Brom-2.2-diphenyl-vinylolithiums (**2** bzw. **13**)

Die Acylierung des Carbenoids **2** mit Phosgen ergibt das Keton **3** (81 %) (S. 2646).

Mit der eleganten Methode des Nitrilgruppen-Transfers aus Cyansäureestern^{5,6)} erhält man aus **2** und α -Naphthylcyanat⁷⁾ bis zu 87% des Nitrils **5** (Schema 1).

¹⁾ Stabile Carbenoide, XXXI. – XXX. Mittel.: G. Köbrich und R. H. Fischer, Tetrahedron [London] **24**, 4343 (1968).

²⁾ Übersicht: G. Köbrich und Mitarbb., Angew. Chem. **79**, 15 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 41 (1967).

³⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Z. Naturforsch. **18b**, 1125 (1963).

⁴⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

⁵⁾ E. Grigat, R. Pütter und E. Mühlbauer, Chem. Ber. **98**, 3777 (1965); D. Martin und S. Rackow, ebenda **98**, 3662 (1965).

⁶⁾ Übersicht: E. Grigat und R. Pütter, Angew. Chem. **79**, 219 (1967).

⁷⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

Hierdurch werden α -Chlor-acrylnitrile bequem zugänglich. Mit Bromcyan reagiert **2** nicht unter $C\equiv N$ -Transfer, sondern ausschließlich unter Bromierung zu 84% des Dihalogenids **4**. Diese Umsetzung ist der beschriebenen Halogenierung mit elementarem Brom⁴⁾ überlegen.

Metallierung des α -Chlornitrils **5**

Läßt man auf das Nitril **5** bei -90° in THF Butyllithium (BuLi) einwirken, so bildet sich bei nachfolgender Carboxylierung das Malonsäurehalbnitril **9a** zu 75% (Schema 1). Offenbar wird das α -Chloratom durch die CN-Gruppe so stark für einen Cl/Li-Tausch aktiviert, daß die denkbare Addition von BuLi an die Cyangruppe oder an die olefinische Doppelbindung nicht zum Zuge kommt⁸⁾.

Die beim Halogen/Metall-Austausch entstehende Lithium-Verbindung **6**, tiefbraunrot und daher wohl richtiger als Ionenpaar **7** anzusprechen, ist thermisch recht beständig: Nach kurzfristigem Aufwärmen auf 0° lassen sich noch etwa $\frac{2}{3}$ der ursprünglich vorhandenen Menge als Carboxylierungsprodukt **9a** abfangen. Vollständige Zersetzung tritt bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stdn. ein. Der Verlauf dieser Thermolyse liegt noch im Dunkeln, doch findet sich unter den Produkten kein Diphenylacetylen; eine zum **2**-Zerfall analoge *Fritsch-Buttenberg-Wiechell*-Umlagerung unter α -Eliminierung von LiCN läuft demnach nicht ab.

Br/Li-Austausch an 2-Brom-3.3-diphenyl-acrylsäure-methylester (**14b**)

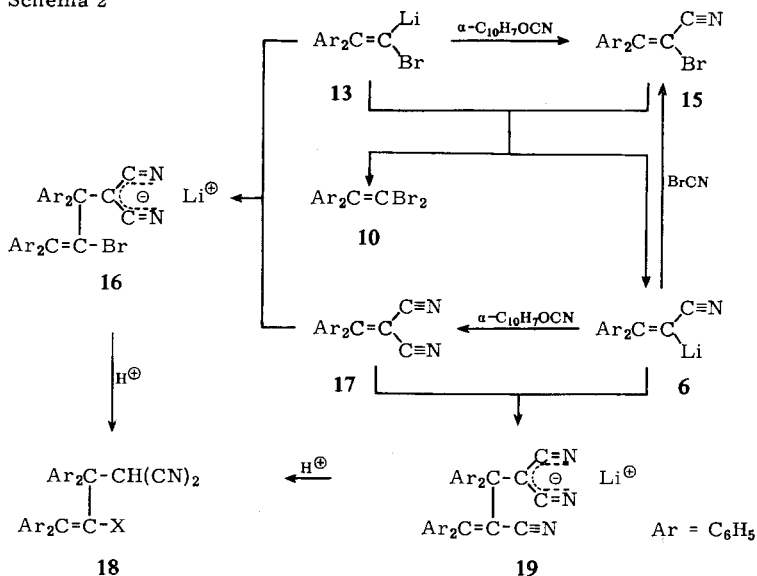
Die für **2** beschriebenen Reaktionen verlaufen beim 1-Brom-2.2-diphenyl-vinyl-lithium (**13**) zum Teil völlig abweichend. Dieses Carbenoid läßt sich aus dem Dibromid **10** — für das im Versuchsteil eine einfache, ergiebige Synthese angegeben ist — durch Br/Li-Tausch analog zu **2** glatt bereiten und durch Carboxylierung zu 86% **14a** charakterisieren⁹⁾. Die Bromierung mit Bromcyan liefert **10** quantitativ zurück. Zum gleichen Ergebnis führt aber überraschenderweise auch die Einwirkung des α -Brom-acrylestere **14b** auf **13**. Ist hierfür ein Br/Li-Austausch an **14b** zum Anion **11** (bzw. **12**) verantwortlich (Schema 1)? Zur Prüfung setzt man den Ester **14b** mit BuLi in THF bei -93° um. Die Carboxylierung des intensiv gelben Anions **11** (bzw. **12**) ergibt 94% des Malonsäurehalbesters **8**. Die Addition von BuLi oder **13** an die Estergruppe von **14b** wird demnach durch den schnelleren Halogen/Metall-Austausch am α -Kohlenstoff vollständig unterdrückt.

Mit α -Naphthylcyanat setzt sich **11** zu **9b** um, identisch mit dem Methylester der aus **6** gewonnenen Carbonsäure **9a**. Dieses gemeinsame Endprodukt aus der stufenweisen Substitution beider α -Substituenten in **1** und **10** schließt einen Bogen, der zugleich die Strukturen der besprochenen Bindeglieder sicherstellt.

⁸⁾ Bei Alkylnitrilen läßt sich die Konkurrenz von Metallierung und Addition durch das metallorganische Agens steuern; so reagiert Diäthylacetonitril mit äther. Phenyllithium unter Addition, mit Phenylnatrium unter Metallierung: *K. Ziegler, Angew. Chem.* **49**, 455 (1936).

⁹⁾ *R. H. Fischer, Diplomarb., Univ. Heidelberg, 1966.*

Schema 2



Diesen Chemismus sichern folgende Befunde:

1) Daß ein Br/Li-Tausch zwischen **13** und **15** grundsätzlich möglich ist, lehrt die analoge Reaktion beim α -Brom-acrylsäureester **14b** (Schema 1). Das α -Bromnitril **15** läßt sich aus Bromcyan und **6** bereiten.

2) Das Anion **6** liefert mit α -Naphthylcyanat das Addukt **18** (X = CN) und bestätigt so die Folge **6** \rightarrow **17** \rightarrow **19** \rightarrow **18** (X = CN).

3) Auf anderem Wege¹⁰⁾ bereitetes Dinitril **17** setzt sich mit dem Bromcarbenoid **13** zum Addukt **18** (X = Br) — und ganz entsprechend mit Chlorcarbenoid **2** zum Chloranalogen **18** (X = Cl) — um. Damit ist die Sequenz **17** \rightarrow **16** \rightarrow **18** (X = Br) verifiziert.

4) Schließlich ist die Dinitril-Zwischenstufe **17** auch direkt nachweisbar, wenn man die Umsetzung von **13** mit α -Naphthylcyanat bei -70 bis -100° nach kurzer Zeit abbricht. Das α -Bromnitril **15** ist auch dann nicht faßbar.

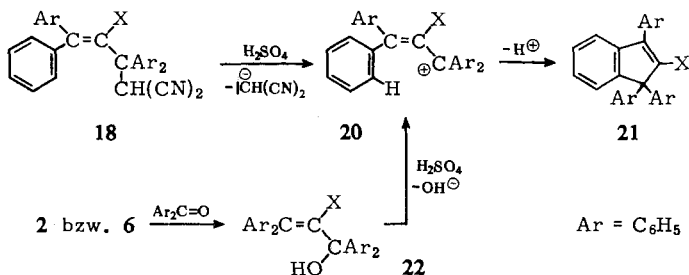
Die Michael-Addition an **17** verläuft langsamer als der Br/Li-Tausch zwischen **13** und **15**, da sich **17** im Gegensatz zu **15** abfangen läßt, aber schneller als die — heterophasige — Nitrilgruppen-Übertragung auf **13** und **6**, mit der sie erfolgreich konkurriert. Der Br/Li-Tausch zwischen **13** und **15** ist demnach der schnellste Schritt der Gesamtreaktion.

Schließlich kann man spektroskopisch und chemisch die Strukturen **18** (X = CN, Br, Cl) beweisen. Nur die Tricyanverbindung **18** (X = CN) mit vinylständiger Nitrilgruppe zeigt im IR-Spektrum eine starke C \equiv N-Absorption bei 2225/cm; die gem. CN-Gruppen absorbieren im Dreifachbindungsgebiet nur sehr schwach, wie dies für Nitrile mit α -ständigen elektronenziehenden Gruppen typisch ist¹¹⁾. Die Massenspektren der Addukte **18** (X = CN) und **18** (X = Br) zeigen außer schwachen Molekel-

¹¹⁾ N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 202, Academic Press, New York—London, 1964.

peaks jeweils einen starken Fragmentpeak mit der Masse des Carboniumions **20** ($X = \text{CN}$ bzw. Br), das nach Ausweis metastabiler Peaks aus dem Molekülion durch die Eliminierung des Radikals $\cdot\text{CH}(\text{CN})_2$ entsteht.

Eine formal gleiche – aber vermutlich ionische – Spaltung erleiden die Addukte **18** beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure: Die mesomeriestabilisierten Carboniumionen **20** cyclisieren in guter Ausbeute zu den Indenen **21**¹²⁾ ($X = \text{CN}$, Br ^{12a)}, Cl ^{12b)}).

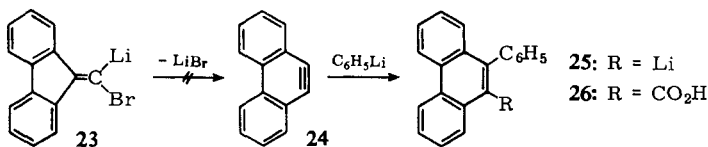


Identische Vergleichspräparate **21** erhält man durch Dehydratisierung der aus **2** und **6** mit Benzophenon zugänglichen Carbinole **22** ($X = \text{Cl}$ bzw. CN). Damit ist auch die Struktur der Addukte **18** gesichert.

Reihe des Fluorenyliden-brommethylithiums (**23**)

Carboxylierung in Gegenwart überschüssigen Phenyllithiums

Einen weiteren Hinweis für den sehr leichten Br/Li -Austausch an Acrylsäure-Derivaten fanden wir bei der Carboxylierung von Fluorenyliden-brommethylithium (**23**), dessen quantitative Darstellung aus dem zugehörigen Dibromid im Versuchsteil und dessen Chemie anderenorts beschrieben wird¹³⁾. Wir thermolysierten **23** in Gegenwart von überschüssigem Phenyllithium, um etwa durch eine *Fritsch-Buttenberg-Wiechell*-Umlagerung gebildetes 9,10-Dehydrophenanthren (**24**) als Phenyllithium-Addukt **25** abzufangen¹⁴⁾ und als Carbonsäure **26** zu charakterisieren.



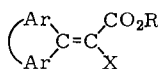
Der Säureauszug eines auf 0° erwärmten und anschließend bei –70° carboxylierten Gemisches enthält jedoch kein Phenanthren-Derivat, das sich durch seine langwellige

12) 12a) D. Vorländer und C. Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1024 (1906), S. 1030; 12b) D. Vorländer und P. Weinstein, ebenda **56**, 1122 (1923).

13) G. Köbrich, A. Akhtar und W. Drischel, J. organomet. Chem., in Vorbereitung; A. Akhtar, Dissertat., Univ. Heidelberg, 1967.

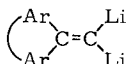
14) Vgl. ähnliche Versuche in Diäthyläther: D. Y. Curtin und W. H. Richardson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4719 (1959).

UV-Absorption verraten müßte. Im Massenspektrum der Rohsäure treten Molekülpeaks *M* bei *m/e* = 300, 266 und 222 auf, deren erster nach dem (*M*+2)-Isotopenpeak von einer Monobromverbindung herrührt, während die beiden anderen halogenfreien Substanzen entstammen. Der Verdacht, es handele sich um die drei Säuren **27a** bis **29a**, bestätigte sich, als man ihre Methylester chromatographisch auftrennte und mit authent. Proben identifizierte. Daneben isoliert man den α -Phenylester **30b**.

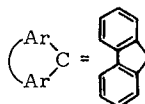


27: X = Br **28:** X = CO₂R

29: X = H **30:** X = C₆H₅



31



a: R = H

b: R = CH₃

Die Bromacrylsäure **27a** entstammt dem Lithiumorganyl **23**, welches mithin das Aufwärmen auf 0° teilweise überlebt. Dieses bislang stabilste Carbenoid kann kurzfristig sogar bei Raumtemperatur gehalten werden¹³⁾.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessiert vor allem die zu 19% gebildete Dicarbonsäure **28a**¹⁵⁾. Die anfängliche Vermutung, sie sei durch Carboxylierung der Dilithiumverbindung **31** entstanden (gem. Dilithiumorganyle¹⁶⁾ sind beschrieben), hält eingehender Prüfung nicht stand. Ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Versuchsführung streuen die **28b**-Ausbeuten (Tab.) nämlich zwischen 3 und 21%. Höhere Werte lassen sich weder durch größere Phenyllithium-Überschüsse noch durch verlängerte Reaktionszeiten erzielen, wie bei einem Reaktionsverlauf über **31** zu fordern wäre.

Carboxylierung von **23** in Gegenwart überschüss. Phenyllithiums

Vers. Nr.	C ₆ H ₅ Li [Mol] 23 [Mol]	Reaktions- Temp.	Zeit (Std.)	28b Ausb. (%)
1	1	-30°	1.15	3
2	1	-50°	20	21
3	1	-70°	20	7
4	1	-70°	20	21
5	5	-50°	20	13
6	1*)	-70°	3	7

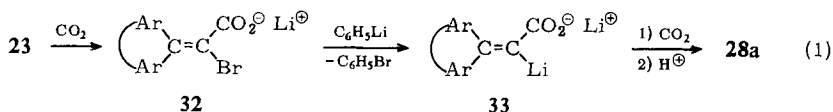
*) BuLi statt Phenyllithium.

Es bleibt eine andere Möglichkeit: Die Dicarbonsäure **28a** bildet sich *während* der Carboxylierungsreaktion, indem noch nicht mit CO₂ abreagiertes Phenyllithium sich

¹⁵⁾ G. Wittig, U. Todt und K. Nagel, Chem. Ber. **83**, 117 (1950); Herrn Prof. G. Wittig danken wir für ein Vergleichspräparat.

¹⁶⁾ K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 345 (1955); K. C. Eberly und H. E. Adams, J. organomet. Chem. **3**, 165 (1965); R. West, P. A. Carney und I. C. Mineo, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3788 (1965); E. M. Kaiser und C. R. Hauser, ebenda **88**, 2348 (1966); M. Schlosser, J. organomet. Chem. **8**, 9 (1967); J. E. Mulvaney, T. L. Folk und D. J. Newton, J. org. Chemistry **32**, 1674 (1967).

mit schon vorliegendem Carboxylat **32** unter Br/Li-Tausch zum metallierten Acrylat **33** umsetzt (Gl. (1)).



Zur Klärung versetzt man die Carbenoid-Lösung erst unmittelbar vor der Carboxylierung mit Phenyllithium und verwendet außerdem zur Carboxylierung einen geringeren Trockeneis-Überschuß als gewöhnlich. Diese Bedingungen sind einer Zweitmetallierung **23** → **31** abträglich, begünstigen aber den Verlauf nach Gl. (1). Tatsächlich erhält man nun 34% **28a**, durch Einleiten von CO₂-Gas sogar 37%.

Mit diesem und dem im nächsten Abschnitt besprochenen Ergebnis halten wir den Chemismus von Gl. (1) für erwiesen und ziehen folgende Schlüsse:

1) Eine Carboxylierung mit Trockeneis vollzieht sich — weil in heterogener Phase — keineswegs so rasch, daß nicht schnelle Folgereaktionen zwischen dem Carboxylierungsprodukt und unumgesetztem Metallorganyl möglich wären.

2) Ein bifunktionelles Folgeprodukt (wie **28a**) darf grundsätzlich nicht als Nachweis für eine gem. Dilithiumverbindung (wie **31**) gelten, falls das zugehörige monofunktionelle Derivat (wie **32**) unter den Bildungsbedingungen zur Metallierung oder zum Halogen/Metall-Austausch befähigt ist.

Im Zusammenhang mit den vorangehenden Abschnitten ist von Interesse:

3) Außer α -Brom-acrylsäureestern (wie **14b**) sind auch α -Brom-acrylate (wie **32**) schon unter milden Bedingungen zum Br/Li-Austausch befähigt.

Dem gleichen Schema wie Gl. (1) folgt die von Morton et al.¹⁷⁾ beschriebene Umsetzung von Benzylnatrium zu Phenylmalonsäure; dort sind aber die Bildungsbedingungen für die Dicarbonsäure besonders günstig und insofern mit unserem System nicht vergleichbar, als reaktive Natriumalkyle bei erhöhter Temperatur (in Kohlenwasserstoffmedien) die Metallierung besorgen, aus der zudem ein resonanzstabilisiertes Benzylanion hervorgeht. Vor allem wird aber die Dicarbonsäure nur dann erhalten, wenn das CO₂ bei der Carboxylierung im Unterschluß vorliegt (Einleiten von CO₂-Gas), nicht aber beim Arbeiten mit Trockeneis im Überschuß¹⁸⁾.

Zur Carboxylierung fügen wir normalerweise überschüssiges Trockeneis-Pulver zu der auf -70° gekühlten Lösung des Lithiumorganyls⁴⁾. Man erhält so, besonders bei thermolabilen Verbindungen, höhere Ausbeuten als beim gebräuchlicheren Eingießen der metallorganischen Reaktionslösung in eine CO₂/Äther-Aufschlammung — allerdings nimmt man anfangs kurzfristig einen CO₂-Unterschluß in Kauf. Wir überzeugten uns im Kontrollversuch, daß die Dicarbonsäure **28a** auch nach der herkömmlichen Carboxylierungsmethode gebildet wird, ihre Entstehung also nicht *allein* auf das abgeänderte Verfahren zurückgeht.

Br/Li-Austausch an Fluorenyliden-bromessigsäure (**27a**)

Ist Gl. (1) richtig, so muß sich die Dicarbonsäure **28a** auch aus der *freien* α -Brom-acrylsäure **27a** mit zwei Mol Phenyllithium herstellen lassen. Tatsächlich erhält man **28a** auf diesem Wege, jedoch neben einer in vergleichbarer Menge (als Dimethylester) isolierten, zunächst unbekanntem Dicarbonsäure.

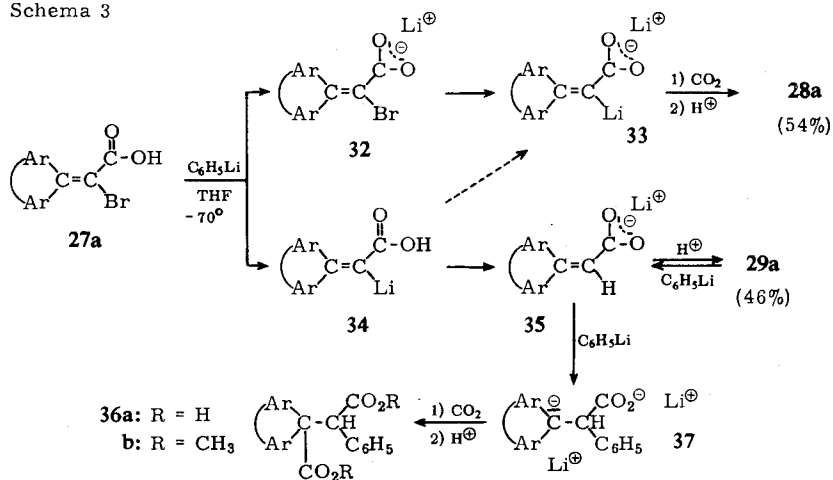
¹⁷⁾ A. A. Morton, F. Fallwell und L. Palmer, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1426 (1938).

¹⁸⁾ J. F. Nobis und L. F. Moormeier, Ind. Engng. Chem. **46**, 539 (1954).

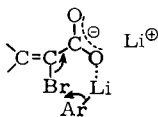
Ihre Herkunft klärt sich, wenn man auf **27a** nur 0.95 Mol Phenyllithium (bei -70° in THF) einwirken läßt. Träte hierbei nur die Deprotonierung zum Carboxylat **32** ein, so sollte die nachfolgende Protolyse **27a** verlustfrei zurückliefern. In Wirklichkeit entsteht aber in hoher Ausbeute ein etwa hälftiges Gemisch der Säuren **27a** und **29a**, neben 40–50% Brombenzol.

Man kann dies auf zweierlei Weisen erklären: Entweder läuft *neben* der Carboxyl-Deprotonierung ein kinetisch kontrollierter Br/Li-Austausch an der *freien* Säure **27a** zur α -metallierten Carbonsäure **34** einher, die anschließend durch eine (vermutlich intramolekulare) Ummetallierung in das thermodynamisch stabilere **35** übergeht (Schema 3). Oder/und es schließt sich der Deprotonierung zum Carboxylat **32** erst *nachträglich* der besprochene (Gl.(1)) Br/Li-Tausch zum Dianion **33** an, das nachfolgend gemäß: $33 + 27a \rightarrow 35 + 32$ die noch nicht umgesetzte Säure deprotoniert. In

Schema 3



jedem Falle verlaufen Br/Li-Austausch und Carboxyl-Deprotonierung mit vergleichbaren Geschwindigkeiten. Für **34** spricht, daß das α -Halogen in der freien Säure für den kationoiden Austausch sicherlich viel stärker aktiviert ist als am negativ geladenen Carboxylat **32**. Andererseits ist die sterisch günstige Fixierung des angreifenden Phenyllithiums beim Anion **32** (untenstehende Formel) sicher wirksamer als bei der ungeladenen Säure **27a** und könnte den desaktivierenden Effekt der Carboxylatgruppe auf das α -Halogen wettmachen.



Nach einem orientierenden Versuch erhält man aus der Bromacrylsäure **14a** bei -90° unter gleichen Bedingungen 73% **14a** zurück und daneben 20% der bromfreien Säure **14a** (H statt Br) (jeweils als Methylester isoliert). Die Konkurrenzreaktion beschränkt sich also nicht auf das — zu Anomalien neigende — Methyleneffluoren-System, wird aber verständlicherweise durch die β -Substituenten *graduell* beeinflusst.

Die erwähnte (S. 2650), unbekannte Dicarbonsäure entsteht auch aus der freien Acrylsäure **29a** mit 3 Mol Phenyllithium zu 91%. Da ihr Dimethylester ($C_{24}H_{20}O_4$) zwei Carbonylabsorptionen bei 1750 und 1730/cm und im NMR-Spektrum außer 13 aromatischen Protonen und einem Singulett bei τ 5.04 (1 H) zwei gleichstarke Methoxyl-Signale bei τ 6.30 und 6.40 zeigt, ferner im UV-Spektrum ein Fluoren- statt des ursprünglichen Methylenfluoren-Chromophors zu erkennen ist, liegt 2-Phenyl-3,3-biphenylen-bernsteinsäure (**36a**) vor. Mit der Struktur dieser Verbindung klärt sich zugleich ihre Bildungsweise: Das Lithiumsalz **35** addiert Phenyllithium in der erwarteten¹⁹⁾ Richtung zum Dianion **37**, welches bei der Carboxylierung in **36a** übergeht (Schema 3).

Die vorliegenden Ergebnisse fordern zur Ausschöpfung der sich eröffnenden präparativen Möglichkeiten und zur Klärung der Konkurrenzphänomene in anderen Solventien als dem hier verwendeten THF heraus. Diesen Zielen gilt unsere weitere Untersuchung.

Unser Dank gilt Herrn Prof. U. Hofmann, Heidelberg, für sein freundliches Entgegenkommen, Herrn Dr. E. Grigat, Leverkusen, für die Überlassung von α -Naphthylcyanat und Herrn W. Drischel für die Durchführung einiger ergänzender Versuche. Weiter danken wir Frau S. Schneider-Rincke, Frau A. Rissmann, Fräulein Dr. D. Krauss und Herrn Dr. Ch. Wünsche für die Aufnahme zahlreicher Spektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Reinst- N_2 in Dreihalskolben mit langstieligem Tropftrichter, mechan. Rührer und Tieftemp.-Thermometer ausgeführt. Die allgem. Arbeitstechnik und die Vorbehandlung der Lösungsmittel folgte der früheren Beschreibung⁴⁾. Phenyllithium (aus Brombenzol) war in Diäthyläther, n-Butyllithium (BuLi) in olefinfreiem Petroläther (60–70°) gelöst. — Der Säulenchromatographie diente entweder Al_2O_3 (Woelm, neutral; falls nicht anders vermerkt in der Akt.-St. I) oder Kieselgel (Merck, Darmstadt) der Körnung 0.05–0.2 mm, zur Schichtchromatographie Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ (Merck). IR- und UV-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten 21 oder 221 bzw. 350, NMR-Spektren mit einem Varian A-60 und Massenspektren mit einem Atlas CH4-Gerät aufgezeichnet. — Petroläther ohne weitere Angabe bezeichnet stets eine bis 40° siedende Fraktion. Die bei den Metallierungen meist benutzte „Solvens-Mischung“ bestand aus THF, Äther und Petroläther im Verh. 4 : 1 : 1. — Die Schmp. sind korrigiert. Die Identität zweier Verbindungen wurde meist durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich erwiesen.

Versuche mit 1-Chlor- und 1-Brom-2,2-diphenyl-vinylolithium (2 bzw. 13)

(bearbeitet von H. Trapp)

2. Umsetzung von **2** mit Phosgen

Das aus je 40 mMol **1** und BuLi in 72 ccm Solvens-Gemisch bei $-85 \pm 2^\circ$ bereitete **2**⁴⁾ (17 Min. Zutropfen, 63 Min. Nachrühren) versetzte man bei der gleichen Temp. innerhalb von 20 Min. mit 1.45 ccm (in einer Kühlfalle kondensiertem) Phosgen in 25 ccm THF, rührte

¹⁹⁾ Vgl. K. Ziegler, F. Croessmann, H. Kleiner und O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **473**, 1 (1929); weitere Lit. bei K. Hafner und Mitarbb., Angew. Chem. **75**, 35 (1963).

weitere 3 Stdn. und ließ sodann ohne Kühlbad auf Raumtemp. kommen. Man filtrierte von einem gelben Niederschlag, den man mit Äther nachwusch (5.22 g *Bis-[1-chlor-2.2-diphenylvinyl]-keton* (**3**), Schmp. 242–243°), versetzte die Filtrate mit Wasser und extrahierte sie mit Chloroform. Aus der wäbr. Phase schied sich nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure ab, die nach dem Digerieren mit Petroläther 170 mg wog (1.5%) und bei 136–137° schmolz (Mischprobe⁴). Aus den eingeengten Neutralauszügen erhielt man weitere 2.12 g **3** vom Schmp. 242–243° (aus der äther. Waschlauge zudem 80 mg einer unbekanntenen Verbindung vom Schmp. 168–170°, die nicht untersucht wurde). Der verbleibende Rückstand lieferte bei der Chromatographie (Al₂O₃) mit Petroläther 0.84 g eines teilweise kristallisierenden Öles, welches beim Abpressen auf Ton 0.6 g (7%) **1** (Schmp. 38–40.5°) hinterließ. Ausb. 7.44 g (81%) **3**, Schmp. 242–243° (aus Benzol).

C₂₉H₂₀Cl₂O (455.4) Ber. C 76.49 H 4.43 Cl 15.57 Gef. C 76.81 H 4.56 Cl 15.87

3. Umsetzung von **2** mit α -Naphthylcyanat

Aus je 20 mMol **1** und *BuLi* in 48 ccm Solvens-Mischung bereitetes **2** versetzte man in 15 Min. bei etwa –85° mit 3.38 g (20 mMol) α -Naphthylcyanat⁷), das in 20 ccm THF suspendiert war, rührte die orangefarbene Mischung weitere 2 Stdn. und hydrolysierte nach raschem Erwärmen auf –15°. Man extrahierte die organ. Phase mit verd. Natronlauge, wusch mit Wasser und isolierte nach dem Trocknen (Na₂SO₄) und Einengen 5.45 g hellrotes, kristallisierendes Öl (Schmp. 82–83°, nach Abpressen auf Ton). Bei dessen Säulenchromatographie an Al₂O₃ (Akt.-St. III) eluierte man zunächst mit Petroläther, danach mit Benzol im Anschluß an einen Tolan-haltigen Vorlauf 3.88 g (81%) reines 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäurenitril (**5**), welches nach mehrfacher Kristallisation aus Äthanol/Wasser (9:1) bei 85–86° schmolz. Analoge Ansätze erbrachten **5**-Ausbeuten zwischen 73 und 87%.

C₁₅H₁₀ClN (239.7) Ber. C 75.16 H 4.21 N 5.84 Gef. C 74.92 H 4.33 N 5.52

Im wäbr.-alkalischen Auszug ließen sich nach dem Ansäuern 2.25 g (79%) α -Naphthol vom Schmp. 91–93° nachweisen.

4. Umsetzung von **2** mit Bromcyan

Aus je 20 mMol **1** und *BuLi* in 60 ccm Solvens-Mischung bei –77° bereitetes **2** kühlte man auf –110° und versetzte auf einmal mit 2.10 g (20 mMol) Bromcyan in 30 ccm Äther, wobei die Temp. auf –73° anstieg. Man hydrolysierte, nachdem die Mischung in weiteren 200 Min. auf –20° gekommen war, und isolierte nach üblicher Aufarbeitung 5.83 g gelbliche Kristalle (Schmp. 68–73°). Umlösen aus verd. Äthanol erbrachte 4.35 g und die Säulenchromatographie der Mutterlauge an Al₂O₃ mit Petroläther weitere 0.6 g (nach Waschen mit Äthanol) farbloses 1-Chlor-1-brom-2.2-diphenyl-äthylen (**4**) vom Schmp. 73–74°, das mit authent. Material (Schmp. 75–76°⁴) ohne Depression schmolz. Ausb. 4.95 g (84%).

5. Umsetzung von **5** mit *BuLi*

1.20 g (5 mMol) reines **5** wurden in 36 ccm Solvens-Mischung bei –90° ($\pm 2^\circ$) in 5 Min. mit 5.5 mMol *BuLi* versetzt. Man hielt die anfangs gelb, dann tiefrot und schließlich rotbraun gefärbte Mischung unter Rühren insges. 35 Min. bei der gleichen Temp. und carboxylierte anschließend mit gepulvertem *Trockeneis*⁴), wobei Entfärbung eintrat. Aus dem Säureauszug isolierte man 1.06 g (75%) 2-Cyan-3.3-diphenyl-acrylsäure (**9a**), die roh und aus Cyclohexan/Benzol (1:9) bei 208–209° schmolz²⁰).

C₁₆H₁₁NO₂ (249.2) Ber. C 77.09 H 4.45 N 5.62 Gef. C 77.20 H 4.38 N 5.71

²⁰ Die gleiche Struktur **9a** ordneten *E. P. Kohler* und *M. Reimer* (*Amer. chem. J.* **33**, 333 (1905), S. 343) einer von ihnen dargestellten Verbindung vom Schmp. 178° zu. Wir sind der Ursache für die Diskrepanz in den Schmp. bisher nicht nachgegangen, da die Struktur unserer Verbindung durch die Reaktionsfolge von Schema I abgesichert ist.

Methylester: Eine Lösung aus 0.52 g (2.1 mMol) **9a** in 40 ccm *Methanol* durchperlte man mit HCl-Gas (135 Min. bei Raumtemp.) und kochte sie danach 3 Stdn. unter Rückfluß. Man vertrieb das Solvens am Rotationsverdampfer, nahm in Benzol auf, extrahierte mit verd. Natronlauge, wusch mit Wasser und erhielt nach dem Trocknen (CaCl₂) und Abziehen des Lösungsmittels 0.50 g (92%) **9b**, Schmp. 114–115° (roh und aus *Methanol*).

C₁₇H₁₃NO₂ (263.3) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32 Gef. C 77.33 H 4.96 N 5.53

6. Darstellung von 1,1-Dibrom-2,2-diphenyl-äthylen (**10**)

Man führte das von Wittig und Kethur²¹⁾ angegebene Verfahren zur Darstellung von 1-Brom-2,2-diphenyl-äthylen (aus Methyl-diphenyl-carbinol im „Eintopfverfahren“ mit Eisessig als Solvens) weiter bis zur Stufe des Dibromids **10**:

2.59 g (10 mMol) *1-Brom-2,2-diphenyl-äthylen* in 30 ccm Eisessig versetzte man bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.6 g (10 mMol) *Brom* in 20 ccm Eisessig und kochte anschließend unter Rückfluß, bis die HBr-Entwicklung beendet war (ca. 2 Stdn.). Beim Ausgießen auf zerstoßenes Eis kristallisierte **10** teilweise in farbl. Nadeln aus. Weiteres **10** erhielt man durch Ätherextraktion des wäßr. Filtrates, zusammen 2.85 g (85%) vom Schmp. 82–83.5° (nach Waschen mit *Methanol*) bzw. 84–85° (aus *Methanol*) (Lit.-Schmp. 85°²²⁾). Auf die Isolierung des Bromdiphenyläthylens kann man verzichten und **10** (bei reduzierten Lösungsmittelmengen im Molmaßstab) direkt aus Diphenyläthylen in Eisessig durch zweimalige Bromierung in der Kälte und Dehydrobromierung in der Siedehitze gewinnen. Ausb. über alles 75%.

7. Umsetzung von **10** mit BuLi (nach R. H. Fischer⁹⁾)

3.38 g (10 mMol) **10** (Schmp. 84–85°) in 65 ccm THF versetzte man bei –100° (± 2°) in 5 Min. mit 10 mMol *BuLi* und rührte die klare, gelbe Lösung eine weitere Stde. bei der gleichen Temperatur. Anschließend carboxylierte man und ließ in 40 Min. ohne Kühlbad auf Raumtemp. kommen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 2.62 g (86%) *2-Brom-3,3-diphenyl-acrylsäure* (**14a**) vom Schmp. und Misch-Schmp.²³⁾ 150.5–151.5° (aus Benzol).

Aus 8.3 g (27.5 mMol) **14a** in 100 ccm *Methanol* entstanden nach 5. 7.7 g (88%) *Methylester* **14b** vom Schmp. 87–91° (roh) bzw. 92–93° (aus Äthanol).

C₁₆H₁₃BrO₂ (317.2) Ber. C 60.58 H 4.13 Br 25.20 Gef. C 60.72 H 4.25 Br 25.37

8. Br/Li-Austausch an **14b**

a) mit **13**: Das aus 15 mMol **10** in 48 ccm Solvens-Gemisch bei –85°, sonst analog 7. bereitete **13** (30 Min. Zutropfen, 100 Min. Nachrühren) versetzte man in 20 Min. mit 4.78 g (15 mMol) **14b** in 20 ccm THF und hielt weitere 24 Stdn. bei –90°. Die bei anschließendem Auftauen von Gelb nach Tiefrot wechselnde Farbe verschwand bei der Hydrolyse. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch mehrfache Säulenchromatographie an Al₂O₃ (Akt.-St. II) mit Petroläther insges. 4.32 g (87%) **10** vom Schmp. 82–83° (Mischprobe).

b) mit *BuLi*: Einer Lösung von 1.6 g (5 mMol) **14b** in 36 ccm Solvens-Mischung fügte man bei –93° in 5 Min. 5.5 mMol *BuLi* zu und rührte 35 Min. lang weiter. Die intensiv gelbe Lösung entfärbte sich bei der anschließenden Carboxylierung; man erhielt 1.32 g (94%) *Diphenylmethylen-malonsäure-monomethylester* (**8**) vom Schmp. 147–148° (roh und aus Benzol/Cyclohexan (1:1)).

C₁₇H₁₄O₄ (282.3) Ber. C 72.32 H 5.00 Gef. C 72.57 H 5.00

Bei einem analogen Versuch zersetzte man das aus 15 mMol **14b** und 15 mMol *BuLi* in 60 ccm Solvens-Gemisch bereitete **11** durch portionsweise Zugabe einer Aufschlämmung von 2.55 g (15 mMol) *α-Naphthylcyanat* in 20 ccm THF (insges. in 3 Min. bei –110°) und ließ

²¹⁾ G. Wittig und R. Kethur, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2078 (1936).

²²⁾ E. E. Harris und G. B. Frankforter, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3144 (1926).

²³⁾ G. Köbrich und H. Fröhlich, Chem. Ber. **98**, 3637 (1965).

nach weiteren 30 Min. bei -105° auf Raumtemp. kommen. Der analog 3. erhaltene Neutralteil schied beim Einengen eine farblose Verbindung ab (2.02 g), die nach Waschen mit Äther bei $213-215^\circ$ schmolz. (Ihre Struktur wurde nicht geklärt; vielleicht handelt es sich um ein analog **18** (Schema 2) gebautes Addukt von **11** an **9b**.) Das Filtrat wurde mit dem Rückstand des Säureauszuges vereinigt und nach Verjagen der Lösungsmittel mit Benzol an Kieselgel chromatographiert. Nach 1.84 g *a*-Naphthol eluierte man 1.74 g rotes Öl, aus dem sich beim Digerieren mit Äther Kristalle abschieden: aus Methanol 0.57 g (14%) mit Schmp. $114-115^\circ$, Mischprobe mit dem nach 5. dargestellten Ester **9b** ohne Depression.

9. Umsetzung von **13** mit Bromcyan

Aus je 20 mMol **10** und *BuLi* in 60 ccm Solvens-Gemisch bei -95° bereitetes **13** (15 Min. Zutropfen, 60 Min. Nachrühren) versetzte man bei -110° unter Rühren innerhalb von 1 Min. mit 2.40 g (23 mMol) Bromcyan in 15 ccm Äther. Nach üblicher Aufarbeitung resultierten 6.83 g (100%) rohes **10** vom Schmp. $75-78^\circ$ (Mischprobe).

10. Umsetzung von **13** mit *a*-Naphthylcyanat

a) 10.14 g (30 mMol) **10** in 60 ccm Solvens-Mischung setzte man bei -90 bis -95° mit 30 mMol *BuLi* um (35 Min. Zulauf, 55 Min. Nachrühren) und ließ anschließend bei der gleichen Temp. innerhalb von 20 Min. eine Suspension von 5.1 g (30 mMol) *a*-Naphthylcyanat in 30 ccm THF zufießen. Die anfänglich rotbraune, später gelbe Mischung hielt man weitere 3 Stdn. bei -90 bis -95° und erwärmte anschließend im Kühlbad langsam auf Raumtemp. Nach Zugabe von 25 ccm Wasser und 10 ccm verd. Natronlauge trennte man nach 3. in Neutral- und Säureauszug, die man beide trocknete (Na_2SO_4) und einengte. Die Chromatographie des Neutralteiles (9.69 g) an Kieselgel (400 g) mit Benzol erbrachte zunächst 5.4 g (nach Waschen mit kaltem Methanol 4.6 g) **10** vom Schmp. $81-83^\circ$. Die nachfolgende gelbe Zone (0.92 g) hinterließ nach dem Digerieren mit Äther 0.68 g **18** ($X = \text{Br}$) vom Zers.-P. 206 bis 207° (aus Benzol/Äthanol (2 : 9)). Die mit Äther eluierte Fraktion (3.3 g) hinterließ beim Digerieren mit dem gleichen Solvens insges. 0.82 g **18** ($X = \text{CN}$) vom Zers.-P. $228-229^\circ$ (aus Benzol/Äthanol (3 : 7)). — Der Säureauszug erbrachte, nachdem man *a*-Naphthol mit Äther ausgewaschen hatte, 0.64 g einer Mischung aus **18** ($X = \text{Br}$) und **18** ($X = \text{CN}$), die man durch Kieselgel-Chromatographie (wie oben) in 0.2 g **18** ($X = \text{Br}$) und 0.39 g **18** ($X = \text{CN}$) auftrennte. Ausbb.: 4.6 g (45%) **10**; 0.88 g (18% von theoret. möglichen 10 mMol) **18** ($X = \text{Br}$); 1.21 g (37% von theoret. möglichen 7.5 mMol) **18** ($X = \text{CN}$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$ (489.4) Ber. C 73.62 H 4.33 Br 16.33 N 5.72

Gef. C 73.71 H 4.40 Br 16.18 N 5.44

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (435.5) Ber. C 85.49 H 4.91 N 9.95 Gef. C 85.39 H 4.91 N 9.69

b) Aus je 20 mMol **10** und *BuLi* bei -90° in 60 ccm Solvens-Mischung bereitetes **13** (13 Min. Zulauf, 72 Min. Nachrühren) wurde auf -115° gekühlt und auf einmal mit einer Aufschlammung von 5.1 g (30 mMol) *a*-Naphthylcyanat in 25 ccm Äther versetzt. Die Temp. stieg kurzfristig auf -70° an und erreichte nach 15 Min. wieder -100° , worauf man zur Mischung 10 ccm Methanol zufügte und sie auftauen ließ. Die Weiterbehandlung nach 10. a) erbrachte 2.70 g *a*-Naphthol im Säureauszug und einen Neutralteil (7.72 g), von dem man Aliquote an Kieselgel (oder Al_2O_3) auftrennte. Die zwischen **10** und **18** austretende Fraktion (vgl. 10. a)) löste man in heißem Äthanol, aus dem sich beim Erkalten 0.45 g (20% der nach Schema 2 möglichen 10 mMol) rohes Diphenylmethylen-malodinitril (**17**) vom Schmp. 130 bis 134° ausschieden (Lit.-Schmp. 136^{10} , Mischprobe).

11. Darstellung von 2-Brom-3,3-diphenyl-acrylsäurenitril (**15**)

2.6 g (11 mMol) nach 3. dargestelltes **5** setzte man nach 5. bei -90° mit 11 mMol *BuLi* um (10 Min. Zutropfen, 20 Min. Nachrühren) und fügte auf einmal eine Lösung aus 1.2 g (11

mMol) *Bromcyan* in 25 ccm Äther hinzu. Man ließ durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemp. kommen und chromatographierte das wie üblich isolierte Rohprodukt (2.9 g gelbes Öl) an 200 g Al_2O_3 . Erst die Elution mit Äther erbrachte insges. 1.88 g (57%) **15** vom Schmp. 86–87° (roh) bzw. 91–92° (mehrfach aus Äthanol/Wasser (9 : 1)).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrN}$ (284.2) Ber. C 63.40 H 3.55 Br 28.12 Gef. C 64.12 H 3.62 Br 28.20

12. Umsetzung von **6** mit α -Naphthylcyanat

Das nach 5. aus je 20 mMol **5** und *BuLi* bei -100° in 48 ccm Solvens-Gemisch bereitete **6** (15 Min. Zutropfen, 25 Min. Nachrühren) versetzte man in 15 Min. mit einer Suspension von 3.4 g (20 mMol) α -Naphthylcyanat in 20 ccm THF, beließ eine weitere Stde. bei -100° , erwärmte in 10 Min. auf 20° und versetzte mit verd. Natronlauge. Beim Ansäuern des wäßr.-alkal. Auszuges fielen 1.64 g **18** ($\text{X} = \text{CN}$) vom Zers.-P. $224-226^\circ$ aus; weitere 0.72 g davon eluierte man aus dem Rückstand des Säureauszuges (α -Naphthol) mit Äther. Der Neutralauszug (5.05 g) lieferte bei der Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol aus 1.18 g gelben Öls durch Versetzen mit Äther zusätzliche 0.20 g rohes **18** ($\text{X} = \text{CN}$), ferner hauptsächlich braunen Teer. Ausb. 2.56 g (60% von theoret. möglichen 10 mMol) **18** ($\text{X} = \text{CN}$), identisch mit der aus 10. a) erhaltenen Verbindung.

13. Michael-Additionen an **17**

a) *Mit 13*: Aus 10 mMol **10** in 48 ccm Solvens-Gemisch nach 7. vorbereitetes **13** versetzte man bei anfänglich -105° in 10 Min. mit einer Suspension von 2.3 g (10 mMol) **17** in 35 ccm Äther, rührte die tiefdunkelrote Mischung weitere 100 Min. bei -95° und ließ sie anschließend durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemp. kommen. Beim Ansäuern der hydrolysierten Lösung fielen 0.64 g **18** ($\text{X} = \text{Br}$) vom Schmp. 207° (Zers.) aus. Das Filtrat schüttelte man mehrmals mit Äther und Benzol aus. Die vereinten Extrakte hinterließen nach dem Trocknen (CaCl_2) und Verjagen der Lösungsmittel einen Rückstand, aus dem man beim Digerieren mit Äther weitere 2.5 g **18** ($\text{X} = \text{Br}$), Zers.-P. 207° , gewann. Dieses erwies sich als identisch mit der aus 10. a) isolierten Verbindung vom Schmp. $206-207^\circ$ (Zers.); Ausb. 3.14 g (64%). Das aus der äther. Mutterlauge zurückgewonnene Öl (1.87 g) lieferte bei der Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol 0.45 g (13%) **10** vom Schmp. $79-81^\circ$ (Mischprobe).

b) *Mit 2*: Mit **2** (aus 10 mMol **1**) anstelle von **13** erhielt man bei analoger Versuchsführung 2.7 g (61%) **18** ($\text{X} = \text{Cl}$) vom Schmp. $203-204^\circ$ (roh) bzw. $206-207^\circ$ (Zers.) (aus Benzol/Äthanol (1 : 9)), neben 0.46 g (21%) **1**.

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{ClN}_2$ (444.9) Ber. C 80.98 H 4.76 Cl 7.97 N 6.30
Gef. C 80.89 H 4.76 Cl 7.91 N 6.06

14. Spaltung der Addukte **18** mit Schwefelsäure

a) **18** ($\text{X} = \text{Cl}$): 1.0 g **18** ($\text{X} = \text{Cl}$) erhitzte man mit 6 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. lang auf 170° , verdünnte die erkaltete Mischung mit Wasser und ätherte aus. Die vereinten, neutral gewaschenen, getrockneten (CaCl_2) und eingeeengten Auszüge (0.89 g) hinterließen nach dem Digerieren mit Äthanol 0.64 g (74%) *2-Chlor-1.1.3-triphenylinden* (**21**, $\text{X} = \text{Cl}$) vom Schmp. $163-164^\circ$ (roh und aus Äthanol) (Lit.-Schmp. 167^{12b}).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (378.9) Ber. C 85.59 H 5.05 Cl 9.36 Gef. C 85.81 H 5.08 Cl 9.33

b) **18** ($\text{X} = \text{Br}$): Aus 2.6 g **18** ($\text{X} = \text{Br}$) erhielt man analog (aber nach 5stdg. Erhitzen auf 150°) 2.1 g Rohprodukt, dessen Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 1.8 g *2-Brom-1.1.3-triphenylinden* (**21**, $\text{X} = \text{Br}$) vom Schmp. $158-162^\circ$ (roh) bzw. $167-168^\circ$ (mehrfach aus Benzol/Äthanol (1 : 9)) erbrachte (Lit.-Schmp. $167-168^{12a}$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Br}$ (423.3) Ber. C 76.60 H 4.52 Br 18.88 Gef. C 76.89 H 4.54 Br 19.04

c) **18** ($X = CN$): Aus **18** ($X = CN$) erhielt man analog beim 7stdg. Erwärmen auf 150° 68% 2-Cyan-1.1.3-triphenyl-inden (**21**, $X = CN$), das nach mehrfacher Kristallisation aus Benzol/Äthanol (1 : 4) bei $193-194^\circ$ schmolz.

$C_{28}H_{19}N$ (369.4) Ber. C 91.02 H 5.18 N 3.79 Gef. C 91.27 H 5.16 N 3.87

15. Darstellung der Indene **21** aus **2** bzw. **6**

a) **21** ($X = Cl$) aus **2**: Aus 10 mMol **1** bereitetes **2** versetzte man bei -80° in 20 Min. mit 1.84 g (10 mMol) Benzophenon in 20 ccm THF, rührte weitere 3 Stdn. bei -80° , ließ im Kältebad auf Raumtemp. kommen und fügte sodann 30 ccm gesätt. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung zu. Das als Neutralteil erhaltene **22** ($X = Cl$) (4.0 g gelbes Öl) verrieb man gründlich (20 Min.) mit 5 ccm konz. Schwefelsäure (anfänglich braune, dann intensiv grüne Halochromie), goß auf zerstoßenes Eis, extrahierte mit Äther und nahm den resultierenden organ. Rückstand in Äthanol auf. Beim Anreiben schieden sich 0.72 g (19%) **21** ($X = Cl$) ab, die bei $161-162^\circ$ und mit dem nach 14. a) gewonnenen Produkt ohne Depression schmolzen²⁴.

b) **21** ($X = CN$) aus **6**: Aus 2.4 g (10 mMol) **5** nach 5. gewonnenes **6** ließ man bei -85° bis -90° analog 15. a) mit 10 mMol Benzophenon reagieren. Aus dem Rohprodukt (4.20 g) erhielt man beim Verreiben mit Äther 1.44 g kristallines **22** ($X = CN$) vom Schmp. 136 bis 138° . 0.80 g davon erhitzte man mit 12 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure 2.5 Stdn. lang auf 175° . Nach Erkalten goß man auf gepulvertes Eis und zog die organ. Anteile mit Äther und Chloroform aus: 0.74 g Öl, das man zwecks Abtrennung einiger tiefgelber Kristalle (70 mg, die nicht untersucht wurden) mit Äther verdünnte. Aus Wasch- und Mutterlaugen fielen weitere Kristalle (0.2 g), die nach dem Umlösen aus Benzol/Äthanol (1 : 4) bei $190-192^\circ$ und mit dem aus 14. c) erhaltenen **21** ($X = CN$) ohne Depression schmolzen. Ausb. 0.15 g (7%)²⁴.

Versuche mit Fluorenyliden-brommethylithium (**23**)

(bearbeitet von A. Akhtar)

16. Darstellung von **23**

Zu 1.68 g (5 mMol) 9-Dibrommetylen-fluoren²⁵ in 64 ccm THF und 8 ccm Petroläther tropfte man bei -70° ($\pm 2^\circ$) in 5 Min. 5.1 mMol Phenyllithium und rührte weitere 2 Stdn. bei der gleichen Temp.; das quantitativ gebildete, orangefarbene **23** ist bei -70° unbegrenzt stabil. — Die Carboxylierung⁴⁾ mit gepulvertem Trockeneis erbrachte eine khakifarbene Suspension (**32**) und bei gewohnter Aufarbeitung 1.50 g (100%) Fluorenyliden-bromessigsäure (**27a**) vom Schmp. $165-169^\circ$ (roh) bzw. $174.5-175^\circ$ (Zers.) (aus Benzol).

$C_{15}H_9BrO_2$ (301.2) Ber. C 59.82 H 3.02 Br 26.57 Gef. C 59.63 H 3.04 Br 26.28

Der Methylester **27b** bildet leuchtendgelbe Kristalle vom Schmp. $94-95^\circ$ (aus Cyclohexan).

$C_{16}H_{11}BrO_2$ (315.2) Ber. C 60.97 H 3.52 Br 25.36 Gef. C 61.03 H 3.60 Br 25.41

17. Carboxylierung von **23** in Gegenwart überschüss. Phenyllithiums

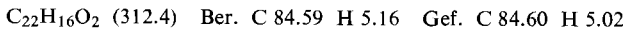
a) Man versetzte 4 mMol nach 16. bereitetes **23** mit weiteren 16.4 mMol Phenyllithium (in 25 Min.), erwärmte in 20 Min. auf 0° , kühlte wieder auf -70° ab (8 Min.) und carboxylierte mit überschüss., eisfreiem Trockeneis⁴⁾, welches man rasch aus einem mit dem Reaktionskolben verbundenen Erlenmeyer-Kolben (mit NS 29) einbrachte. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. schüttelte man mit Wasser, danach je zweimal mit je 20–25 ccm gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser aus. Die vereinigten wäbr. Phasen säuerte man mit verd. Schwefelsäure

²⁴) Die Ausb. ist verbesserungsfähig.

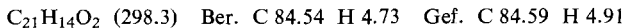
²⁵) H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 339 (1964).

an und extrahierte erschöpfend mit Äther. Der Ätherauszug hinterließ nach Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen 3.37 g eines Säuregemisches, aus dem durch Sublimation und Heißwasserextraktion 1.45 g Benzoesäure abgetrennt wurden. Der Rückstand zeigte UV-Maxima (in Äthanol) bei 231, 242, 249, 259, 280, 290, 306 und 316 μ . Molekülpeaks des Massenspektrums: $m/e = 300$ (mit einem etwa gleichstarken Peak bei $m/e = 302$) (**27a**); 266 (**28a**) und 222 (**29a**).

b) Bei einem analogen Ansatz aus 5 mMol **23** und 5.1 mMol überschüss. *Phenyllithium* veresterte man den Säureanteil mit äther. *Diazomethan* und chromatographierte an Kieselgel. Mit Benzol wurde nach Benzoesäure-methylester zunächst ein Gemisch aus **27b** und **29b**²⁶⁾ (identifiziert durch IR-Spektren und Dünnschichtchromatogramme mit authent. Proben), ferner **30b** eluiert. Bei der erneuten Chromatographie dieses Gemisches mit Petroläther/Benzol (2:1) isolierte man 150 mg (10%) blaßgelben α -Fluorenyliden-phenylessigsäure-methylester (**30b**) vom Schmp. 127.5–129.5° (roh) bzw. 131–132° (aus Cyclohexan).



Die freie Säure **30a** schmolz bei 181–182° (aus Benzol) (Lit.-Schmp. 181–182°²⁷⁾).



Eine bei der ursprünglichen Chromatographie später austretende, orange-gelbe Zone erbrachte 0.28 g (19%) *Fluorenyliden-malonsäure-dimethylester* (**28b**) vom Schmp. 101–102° (Lit.-Schmp. 101°¹⁵⁾), die mit einem Vergleichspräparat ohne Depression schmolz und ein identisches IR-Spektrum lieferte.

c) **28b**-Ausbeuten aus anderen, zu 17. b) analogen Versuchen sind aus der Tab. (S. 2649) ersichtlich. Im Vers. 1 (Tab.) wurde **23** durch inverse Addition erzeugt, indem man 10.1 mMol Phenyllithium-Lösung und 20 ccm THF vorlegte und bei –70° langsam mit 5 mMol Dibrommethylen-fluoren in 50 ccm THF versetzte. Im Vers. 6 (Tab.) wurde BuLi (3.8 ml) statt Phenyllithium verwendet.

18. Varianten der Carboxylierungsreaktion

a) 5 mMol nach 16. bereitetes **23** versetzte man bei –70° rasch mit 5.1 mMol *Phenyllithium* und gab unmittelbar danach ohne Rühren *Trockeneis* in kleinen Portionen zu. Die Aufarbeitung nach 17. b) ergab 0.50 g (34%) **28b** vom Schmp. und Misch-Schmp. 100–101°.

b) 5 mMol **23** versetzte man bei –70° mit 5.1 mMol *Phenyllithium* (in 7 Min.) und leitete anschließend bei der gleichen Temp. CO_2 -Gas (über konz. Schwefelsäure und Blaugel getrocknet) ein (1 Stde.). Es bildete sich ein gelber, sich bei der Hydrolyse auflösender Niederschlag. Die Aufarbeitung folgte der von Vers. 17. b) und erbrachte 0.56 g (37%) **28b**, Schmp. 100–101°.

c) 10 mMol **23** versetzte man bei –70° mit 30 mMol *Phenyllithium* (20 Min. Zutropfen, 10 Min. Nachrühren) und goß die Mischung anschließend in eine Aufschlammung von überschüss. *Trockeneis* in Äther ein. Die Chromatographie nach 17. b) erbrachte nach *Benzoesäure-methylester* (3.1 g) und **27b** (2.0 g vom Schmp. 86–88°) 80 mg (2.7%) **28b** vom Schmp. 97–99°.

19. Umsetzung von Fluorenyliden-bromessigsäure (**27a**) mit *Phenyllithium*

a) 1.24 g (4 mMol) der nach 16. bereiteten Säure **27a** in 64 ccm THF und 8 ccm Petroläther versetzte man bei –70° in 5 Min. mit 3.8 mMol *Phenyllithium*, rührte weitere 30 Min. nach und carboxylierte nach 17. a). Der mit *Diazomethan* veresterte Säureauszug erbrachte 1.32 g (99%) Estergemisch, das nach dem Dünnschichtchromatogramm aus **27b** und **29b** bestand. Der **29b**-Gehalt entsprach einer Ausb. von 46% (bez. auf eingesetztes *Phenyllithium*,

²⁶⁾ A. Sieglitz und H. Jassoy, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2133 (1921).

²⁷⁾ S. L. Solar und R. M. Lindquist, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4285 (1960).

ermittelt durch quantitat. IR-Analyse in CS_2); der hieraus errechnete Bromgehalt der Estermischung: 16.95% (gef. 17.92%). Im Neutralteil dieses und eines Kontrollansatzes wurden gaschromatographisch zwischen 40 und 50% Brombenzol nachgewiesen (das eingesetzte Phenyllithium enthielt kein Brombenzol) (Gerät: Aerograph 1520-B, 1.5 m Carbowax-Säule 20 M, Temp. 50–175° mit 8°/Min., Chlorbenzol als innerer Standard).

b) 0.602 g (2 mMol) **27a** in 32 ccm THF und 4 ccm Petroläther versetzte man bei -70° in 30 Min. mit 4 mMol *Phenyllithium*, fügte schnell weitere 2 mMol *Phenyllithium* hinzu und carboxylierte sofort nach 17. a). Durch Kieselgel-Chromatographie des veresterten Säureanteils erhielt man mit Benzol 0.3 g eines gelben Estergemisches, aus dem sich durch Extraktion mit eiskaltem Äther 0.15 g des *Diesters 28b* abtrennen ließen. Der ätherunlösliche, farblose *2-Phenyl-3,3-biphenyl-bernsteinsäure-dimethylester (36b)* (0.15 g, 20%) schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 186–187°.

IR (KBr): 1730 und 1748/cm (s) (C=O).

NMR (CDCl_3): τ 1.64–3.58 (m), 5.04 (s), 6.30 (s) und 6.40 (s), Verh. 13 : 1 : 3 : 3.

UV (Äthanol): λ_{max} (m μ) 302 291 280 (Sch.) 268 260 (Sch.) 232.5 224 (Sch.) 208.5
 $\epsilon \cdot 10^{-3}$ 2.56 3.5 11.2 15.9 12.9 15.0 24.5 39.4

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.39 H 5.42 Gef. C 76.94 H 5.46

Mol.-Gew. 372 (Massenspektrum)

20. Umsetzung von Fluorenyliden-essigsäure (**29a**) mit *Phenyllithium*

a) 1.11 g (5 mMol) **29a** in 64 ccm THF und 8 ccm Petroläther versetzte man unter Rühren bei -70° innerhalb von 10 Min. mit 5.1 mMol *Phenyllithium* und carboxylierte nach weiteren 30 Min. Aus dem mit *Diazomethan* veresterten Säureanteil ließen sich säulenchromatographisch (Kieselgel) mit Benzol 0.4 g (22%) **36b** vom Roh-Schmp. 179–184° abtrennen.

b) Ein entsprechender Ansatz aus 10 mMol **29a** und 30 mMol *Phenyllithium* (20 Min. Zutropfen, 4 Stdn. Nachrühren) lieferte 4.8 g Säuregemisch, aus dem sublimativ 1.55 g Benzoesäure (90°/12 Torr) abgetrennt wurden. Der Rückstand ergab 3.1 g (91%) **36a** vom Schmp. 207–207.5° (Zers.) (aus Eisessig/Wasser oder Essigester).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (344.4) Ber. C 76.70 H 4.69 Gef. C 76.85 H 4.78

Eine Probe überführte man mit *Diazomethan* in den Ester **36b**, der mit dem nach 19. b) erhaltenen Produkt identisch war.

[39/68]