

STABILE CARBENOIDE

XXXVIII*. NACHWEIS VON σ -ALKENYLEISEN(III)-INTERMEDIATEN BEI DER OXYDATIVEN UND ELIMINIERENDEN KUPPLUNG VON LITHIUM-POLYCHLORPOLYENEN MIT EISEN(III)-CHLORID

GERT KÖBRICH UND HORST BÜTTNER

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. März 1969)

SUMMARY

trans-Dichlorovinylolithium (IIa) and 1,2,3,4-tetrachlorobutadienylolithium (IIb) react with FeCl_3 in THF at -110° to form σ -organoiron(III) compounds, which can be characterized by protolysis, iodolysis and (partial) carboxylation. Nucleophilic reactions of the lithium organyls (II) are described, which allow to differentiate between C–Li and σ -C–Fe bonds. The iron organyls are stable in THF up to -80° ; at higher temperatures they either undergo an oxidative coupling to give the polychloropolyenes (III), or—in the absence of suitable oxidizing agents—yield (polychloroalkenyl)acetylenes by way of an “eliminative” coupling. The structure of the σ -iron organyls and the mechanisms of their coupling reactions are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

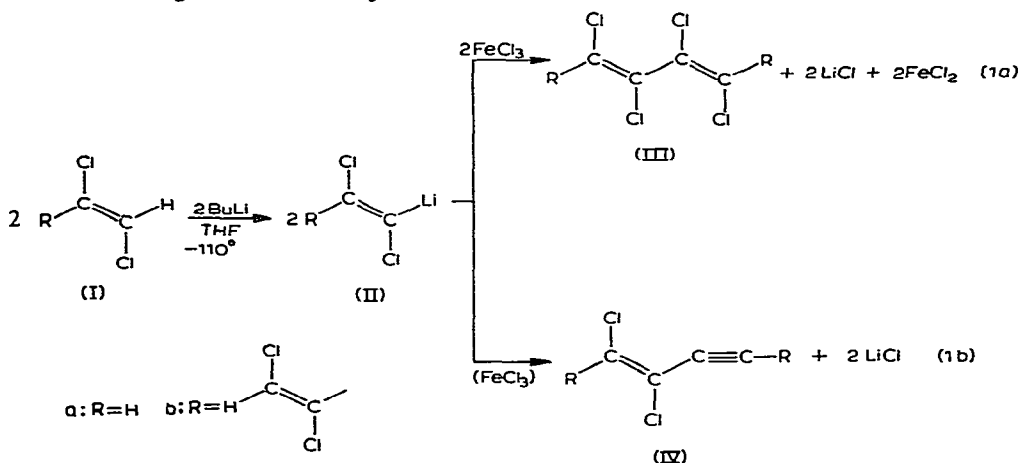
Aus *trans*-Dichlorovinylolithium (IIa) und 1,2,3,4-Tetrachlorbutadienylolithium (IIb) bilden sich in Tetrahydrofuran (THF) bei -110° mit FeCl_3 σ -Organoeisen(III)-Verbindungen, die sich durch Protolyse, Jodolyse und (partielle) Carboxylierung charakterisieren lassen. Es werden nucleophile Folgereaktionen der Lithiumorganyle (II) beschrieben, die zwischen C–Li- und σ -C–Fe-Valenzen zu differenzieren gestatten. Die Eisenorganyle sind in THF bei -80° stabil; bei höherer Temperatur kuppeln sie entweder oxydativ zu den Polychloropolyenen (III) oder bilden—beim Fehlen geeigneter Oxydationsmittel—in eliminierender Kupplung die (Polychloroalkenyl)acetylene (IV). Die Struktur der σ -Eisenorganyle und die Mechanismen ihrer Kupplungsreaktionen werden diskutiert.

EINLEITUNG

In vorausgehenden Arbeiten haben wir zwei Kupplungs-Typen am *trans*-Dichlorovinylolithium und seinen *trans*-Dichlorovinologen (II) mit Eisen(III)-chlorid beschrieben, die sich wahlweise durch das Molverhältnis Lithiumorganyl/ FeCl_3 verwirklichen lassen^{1–3}:

* Für XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

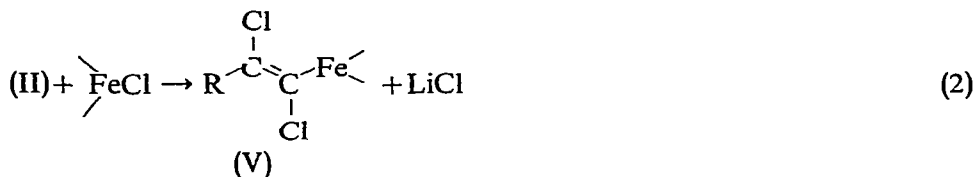
- (1) Mit überschüssigem Eisensalz entstehen α,ω -Dihydroperchlorpolyene (III) als Ergebnis einer oxydativen Kupplung (Gl. 1a), bei der ein Äquivalent Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert wird^{2,3}.
- (2) Mit unterschüssigem Eisensalz werden hauptsächlich die Alkenylacetylene (IV), formal Dechlorierungsprodukte der Polyene (III), gebildet (Gl. 1b). Diese Reaktion lässt sich als "eliminierende" Kupplung verstehen, bei der das Eisensalz im Endergebnis seine Oxydationsstufe beibehält¹.



Beide Kupplungen verlaufen stereospezifisch und bilden mit ihren Varianten^{2,3} eine einfache Methode zum gezielten Aufbau stereochemisch einheitlicher, langkettiger Polychlorpolyene. Nachfolgend besprechen wir Indizien für die Existenz intermediärer, bei tiefer Temperatur stabiler σ -Alkenyleisen(III)-Verbindungen und diskutieren mechanistische Faktoren, die ihre Thermolyse in Richtung der oxydativen oder der eliminierenden Kupplung lenken^{4,5}.

NACHWEIS VON σ -ALKENYLEISEN-INTERMEDIATEN

Normalerweise reagieren Alkalimetallorganyle, insbesondere Carbenoide⁶, mit Salzen weniger elektropositiver Metalle unter doppelter Umsetzung zu neuen Metallorganylen. Entsprechend sollten sich aus den Verbindungen (II) mit FeCl_3 die σ -Organoeisen-Verbindungen (V) bilden.



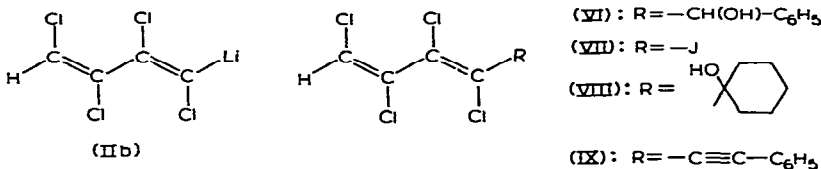
Sie in stabiler Form zu bereiten erfordert Bildungsbedingungen, bei denen weder die Kupplungen nach Gl. (1) noch andere Zersetzungsreaktionen eintreten. Ihre Existenz darf auch ohne Isolierung dann als erwiesen gelten, wenn sich zeigen lässt, dass unter definierten Bedingungen:

- (1) die ursprünglichen CLi-Bindungen nicht mehr vorliegen,

- (2) Kupplungen nach Gl. (1) noch nicht stattfinden, und
 (3) Folgereaktionen eintreten, die nur mit σ -C-Metallvalenzen, nicht allein mit π -Metallbindungen erklärbar sind.

Auf -110° gekühlte THF-Lösungen der farblosen Lithiumorganyle (II) röten sich beim Zutropfen ätherischen Eisen(III)-chlorids momentan und bilden schliesslich tief dunkelrote Mischungen—ein optischer Hinweis auf eine schon bei tiefer Temperatur eintretende Reaktion. Die roten Mischungen erfüllen die Bedingungen (1) bis (3), wie folgende Ergebnisse zeigen:

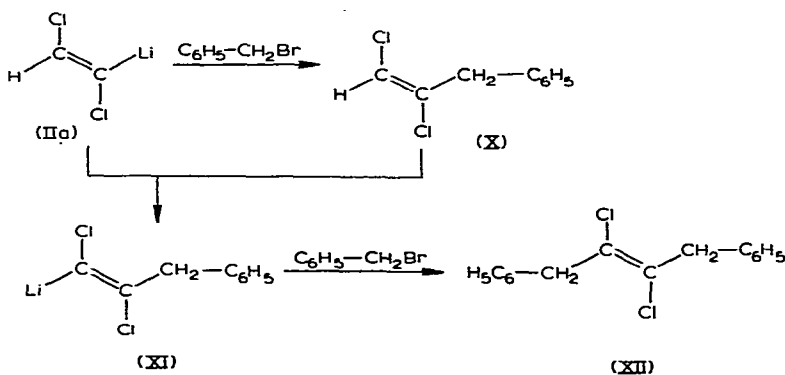
ad (1). Tetrachlorbutadienyllithium (IIb) ergibt mit Benzaldehyd bei -110° glatt das Carbinol (VI) (Ausb. 89%), dessen Struktur die im Versuchsteil beschriebenen Spektren belegen. Lässt man auf (IIb) zunächst überschüssiges FeCl_3 einwirken, so bildet sich mit Benzaldehyd kein Carbinol (VI) (Nachweisgrenze $< 1\%$), sondern man isoliert nach dem Aufwärmen neben unverändertem Aldehyd das gleiche Produktgemisch² [73% (IIIb) und 16% (Ib)] wie bei der Thermolyse ohne Benzaldehyd.



Aus *trans*-Dichlorvinyllithium (IIa) entsteht mit Benzylbromid unter Wurtz-Kupplung Benzyl-*trans*-dichloräthylen (X); daneben erhält man *ca.* 3% 1,2-Dibenzyl-*trans*-dichloräthylen (XII), das vermutlich durch eine Ummetallierung zwischen dem Primärprodukt (X) und unumgesetztem Dichlorvinyllithium (IIa) zum Carbenoid (XI) und dessen Alkylierung durch Benzylbromid gebildet wird*.

Die dunkelrote Mischung aus *trans*-Dichlorvinyllithium (IIa) und überschüssigem FeCl_3 ergibt mit Benzylbromid keine nachweisbare Menge X oder XII. *Schlussfolgerung*: Nach dem Einwirken überschüssigen Eisen(III)-chlorids bei -110° sind die CLi -Valenzen der Substrate (IIa) und (IIb) nicht mehr vorhanden.

ad (2). Die Jodolyse der roten Mischung aus (IIb) und 2 Mol FeCl_3 ergibt



* Das gleiche Olefin (XII) resultiert neben einer noch unaufgeklärten Verbindung, wenn man (X) mit *n*-Butyllithium zu (XI) metalliert und anschliessend mit Benzylbromid umsetzt⁴.

68% sterisch einheitliches 1-Jod-1,2,3,4-tetrachlorbutadien (VII), ausserdem 24% Tetrachlorbutadien (Ib) und nur 7% Kupplungsprodukt (IIIb). Durch Protolyse der roten Mischung mit Eisessig/Methanol bei -110° lassen sich 78% des eingesetzten Tetrachlorbutadiens (Ib) zurückgewinnen; die Ausbeute an Dimerem (IIIb) beträgt 20% (Tabelle 1).

TABELLE 1

PRODUKTE AUS IIb/FeCl₃-MISCHUNGEN (MOLVERH. 1/2)

Nach jeweils 90 Min bei verschiedenen Temperaturen zersetzt mit Eisessig/Methanol.

Vers. Nr.	Temp. (°C)	Ausbeuten (% d.Th.)		
		(Ib)	(IIIb)	Fe ^{IIa}
1	-110°	78	20	31
2	-80°	74	22	36
3	-50°	52	45	47
4	-20°	27	63	72
5	$+10^{\circ}$	25	67	75
6	$+50^{\circ}$	22	67	
7 ^b	-110°	30	65	

^a Bezogen auf Substrat (Ib). ^b Methanol statt Eisessig/Methanol.

Die Kupplung nach Gl. (1) findet also ganz überwiegend nicht bei tiefer Temperatur, sondern (bei Abwesenheit von Abfangreagentien) erst beim nachfolgenden Aufwärmen statt. In welchem Temperaturintervall, verraten Versuche, bei denen man bei -110° bereitete rote Mischungen [(IIb)/FeCl₃ im Molverhältnis 1/2] definierte Zeiten bei verschiedenen Temperaturen hielt und danach evtl. noch verbliebenes Eisenorganyl mit Eisessig/Methanol zersetzte. Nach den in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen tritt die Kupplung im wesentlichen erst oberhalb -80° ein und ist bei -20° abgeschlossen.

Die bei -110° und bei -80° etwa gleiche Produktzusammensetzung deutet zusammen mit dem Jodolyseversuch darauf hin, dass die Zersetzung der roten Mischung durch Eisessig/Methanol bei tiefer Temperatur unvollständig bleibt und das aus den Verss. 1 und 2 (Tabelle 1) gewonnene Dimere (IIIb) daher teilweise erst beim Auftauen aus dem unzersetzten Anteil hervorging. Tatsächlich ist das Eisenorganyl gegenüber protonenaktiven Medien überraschend stabil: Es wird z.B. durch reines Methanol nicht merkbar angegriffen, wie die fast gleichen (IIIb)-Ausbeuten bei der normalen Thermolyse und beim Erwärmen in Gegenwart von etwa 5 Mol-Äquivalenten Methanol verraten (s. Verss. 6 und 7, Tabelle 1).

ad (3). Die Protolyse und Jodolyse der roten Mischungen zu sterisch einheitlichen C₄-Folgeprodukten erweist zugleich, da es sich nach den negativen Abfangversuchen mit Benzaldehyd nicht um Reaktionen von Kohlenstoff-Lithium-Valenzen handelt, die Präsenz von σ -CFe-Bindungen.

Einen zusätzlichen Beleg gibt die Carboxylierung von (IIa)/- und (IIb)/FeCl₃-Gemischen (Molverhältnis 1/1) mit Trockeneis bei -110° . Sie führt zu der gleichen Carbonsäure (XIII)⁷ bzw. dem gleichen Ester (XIV), die aus den Lithiumorganylen (IIa)⁷ bzw. (IIb)² in $>90\%$ Ausbeute hervorgehen. Die σ -CFe-Valenzen werden demnach ebenfalls, jedoch unvollständig, durch CO₂ gespalten; der Rest reagiert

thermolytisch, wie bei Abwesenheit von CO_2 , unter Dimerisierung und H-Ab-sättigung (Tabelle 2).

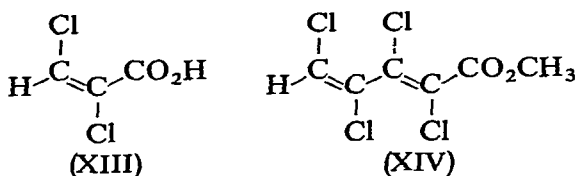


TABELLE 2

PRODUKTVERGLEICH BEI THERMOLYSEN VON (IIa)/- UND (IIb)/ FeCl_3 -GEMISCHEN (MOLVERH. 1/1) MIT UND OHNE VORHERIGE CARBOXYLIERUNG BEI -110°

Substrat	CO_2	Produkte (% d.Th.)			
		(III)	(IV)	(I)	(XIII) bzw. (XIV)
(IIa)	+	52	4.5		39
(IIa)	- ^a	81	15		
(IIb)	+	15		29	48
(IIb)	- ^a	64	11	17	

^a Vgl. Ref. 1.

VERHALTEN VON MISCHUNGEN AUS (IIb) UND UNTERSCHÜSSIGEM FeCl_3

(a). Alkenyleisen-Intermediate

Die aus dem Li-Butadien (IIb) mit 1/3 Mol FeCl_3 resultierende Mischung unterscheidet sich visuell nicht von der mit überschüssigem Eisensalz gebildeten. Ihr Verhalten gegenüber Eisessig/Methanol, CO_2 und Benzaldehyd ist aus den Ergebnissen der Tabelle 3 ersichtlich. Protolyse und Carboxylierung ergeben qualitativ und

TABELLE 3

FOLGEPRODUKTE AUS (BEI -110° IN THF BEREITETEN) (IIb)/ FeCl_3 -GEMISCHEN (MOLVERH. 3/1)

Vers. Nr.	Reaktion	Produkte (% d.Th.)				
		(Ib)	(IIIb)	(IVb)	(XIV)	(VI)
1	Thermolyse ^a	17	5	45		
2	Eisessig/Methanol (-110°)	75	22	0.5		
3	Carboxylierung (-110°)	31	8	1	54	
4	Benzaldehyd (-110°) und Protolyse bei					
	(a) -110° (nach 1 Stde.)	40	17	0.5		36
	(b) -110° (nach 5 Stdn.)	36	15	0.5		44
	(c) bei $+20^\circ$	24		7		65

^a Vgl. Ref. 1.

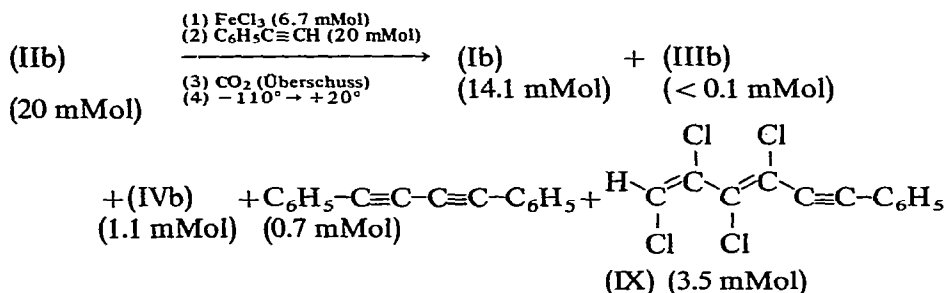
quantitativ die gleichen Produkte wie bei Eisensalz-Überschuss. Ein Unterschied zeigt sich gegenüber Benzaldehyd: Bei -110° wird etwa ein Drittel, beim Aufwärmen auf Raumtemperatur rund ein weiteres Drittel der theoretisch möglichen Menge Carbinol (VI) gebildet [das in Gegenwart überschüssigen Eisen(III)-chlorids nicht entsteht].

Das zweite Drittel der insgesamt vorhandenen Butadienreste wird erst bei erhöhter Temperatur auf Benzaldehyd übertragen (verlängerte Reaktionszeiten bei -110° erhöhen die (VI)-Ausbeute nicht wesentlich, s. Tabelle 3) und dürfte daher zuvor am Schwermetall gebunden gewesen sein. Entweder entstehen also bei Variation des (II)/ FeCl_3 -Molverhältnisses verschiedene Eisenorganyle, von denen nur das eine mit Benzaldehyd reagiert. Oder es bildet sich stets das gleiche Metallorganyl, welches die miteinander konkurrierenden Reaktionen in der Geschwindigkeitsfolge: oxydative Kupplung > Reaktion mit Benzaldehyd > eliminierende Kupplung erleidet, so dass nicht die bevorzugte oxydative Kupplung, wohl aber die gegenüber dieser benachteiligte eliminierende Kupplung durch Benzaldehyd gestört wird.

Für die Bildung des Carbinols (VI) bei tiefer Temperatur gibt es zwei Alternativerklärungen: Entweder liegt bei -110° das stöchiometrisch mögliche Eisen-triorganyl vor, welches schon bei tiefer Temperatur einen organischen Rest—und beim Erwärmen noch vor der Kupplung einen weiteren—auf Benzaldehyd überträgt. Oder das Eisen verbindet sich maximal nur zwei organischen Resten; das verbleibende Drittel Li-Butadien (IIb) wird, etwa aus sterischen Gründen, nicht oder nur reversibel aufgenommen und daher vom Benzaldehyd abgefangen.

Im letztgenannten Falle müssten sich alle Reaktionen, die für (IIb) typisch sind, mit minderer Ausbeute auch an (IIb)/ FeCl_3 -Mischungen (Molverhältnis 3/1) verwirklichen lassen. Tatsächlich entsteht mit Cyclohexanon statt Benzaldehyd bei -110° zu 49% das Addukt (VIII). In diese Richtung scheint uns auch folgender Befund zu weisen:

Versetzt man eine (IIb)/ FeCl_3 -Mischung (Molverhältnis 3/1) bei -110° zunächst mit Phenylacetylen und anschliessend mit CO_2 , so erhält man nach dem Aufwärmen keine Carbonsäuren, sondern die nachstehend verzeichneten Verbindungen:



Die Kupplungsprodukte (IX) und Diphenyldiacetylen lassen vermuten, Phenylacetylen werde durch den nicht mit FeCl_3 umgesetzten Anteil (IIb) metalliert (das Eisenorganyl sollte hierzu angesichts seiner Reaktionsträgheit gegenüber Methanol nicht fähig sein). Das so ausser (Ib) resultierende Lithium-phenylacetylid könnte sich aus sterischen Gründen leichter als (IIb) an vorhandenes Eisenalkenyl addieren und daher in oxydativen Kupplungen (IX) und Diphenyldiacetylen bilden.

Diese Deutung ist insofern nicht zwingend, als die Kupplung von Acetylenen nicht unbedingt ihre Anionisierung voraussetzt⁸ und zudem ungewiss ist, ob nicht bei FeCl_3 -Unterschuss ein Eisenorganyl entsteht, das sich gegenüber protonenaktiven Verbindungen weniger reaktionsträge verhält als das mit überschüssigem Eisensalz gebildete. Sie ist trotzdem aus stöchiometrischen Gründen plausibel, da nur ein Teil der als Phenylacetylen eingesetzten $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}$ -Gruppen in den nachgewiesenen Kupplungsprodukten erscheint—und zwar in geringerer Ausbeute (ca. 25%), als—nach den Abfangversuchen mit Benzaldehyd—“freies” Li-Butadien IIb zur Metallierung des Phenylacetylen maximal verfügbar wäre.

Wir bevorzugen daher die zweite Alternative, nach der sich FeCl_3 bei -110° mit nur zwei Li-Butadien-Molekülen (IIb) umsetzt und überschüssiges (IIb) unangegriffen bleibt.

Inwieweit diese noch eingehender zu prüfende Annahme auch für *trans*-Dichlorvinyllithium (IIa) gilt, ist vorerst ungewiss. Weil sterisch weniger anspruchsvoll, könnte sich (IIa) weitergehend oder vollständig mit $1/3$ Mol FeCl_3 umsetzen. Hierauf deutet der Befund, dass bei der Thermolyse einer (IIa)/ FeCl_3 -Mischung (Molverhältnis 3/1) in Gegenwart von Benzylbromid nur 0.5% Benzyl-*trans*-dichloräthylen (X) gebildet werden, während aus reinem (IIa) 32% (X) hervorgehen.

(b). *Einfluss anderer Oxydationsmittel auf die Konkurrenz zwischen oxydativer und eliminierender Kupplung*

Inwieweit aus dem Li-Butadien (IIb) unter oxydativer Kupplung das C_8 -Olefin (IIIb) oder in eliminierender Kupplung das Alkenylacetylen (IVb) entsteht, hängt nach früheren Ergebnissen¹ vom Molverhältnis (II)/ FeCl_3 ab; den quantitativen Zusammenhang ersieht man aus der Tabelle 4. Für eine (IIb)/ FeCl_3 -Mischung im Molverhältnis 2/1 erwartet man nach diesen Werten ein (IIIb)/(IVb)-Verhältnis zwischen $1/9$ und höchstens $1/2$. Thermolysiert man nun diese Mischung in Gegenwart von Sauerstoff oder Blei(IV)-chlorid* (das teilweise als Chlorüberträger wirkt), so ist im Produkt kein Alkenylacetylen (IVb) nachweisbar. Auch Titan(IV)-chlorid unterdrückt trotz seines—verglichen mit FeCl_3 —geringeren Oxydationsvermögens⁹ die eliminierende Kupplung weitgehend (Tabelle 5).

TABELLE 4

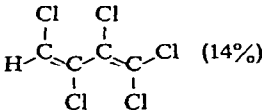
KUPPLUNGSPRODUKTE AUS 4-HYDROPERCHLORBUTADIENYLLITHIUM (IIb) MIT WECHSELNDEN MENGEN FeCl_3 (NACH REF. 1)

FeCl_3/IIb (Molverhältnis)	Produkte (% d.Th.)		
	(Ib)	(IIIb)	(IVb)
0	36		
$\frac{1}{6}$	40	4	28
$\frac{1}{4}$	25	5	43
$\frac{1}{3}$	17	5	45
$\frac{2}{3}$	18	23	39
1	17	64	11
2	25	67	< 1

* Blei(IV)-chlorid enthält etwas Mineralsäure, auf die die erhöhte (Ib)-Ausbeute zurückgehen dürfte.

TABELLE 5

THERMOLYSEPRODUKTE AUS (IIb)/FeCl₃-GEMISCHEN (MOLVERH. 2/1) BEI GEGENWART VON OXYDATIONS-MITTELN

Oxydans	Produkte (% d.Th.)			
	(Ib)	(IIIb)	(IVb)	Andere
TiCl ₄	34	37	6	
PbCl ₄	54	13		
				 (14%)
O ₂	36	28		O-haltige Polymere

Schlussfolgerung. Die oxydative Kupplung wird bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel auch mit unterschüssigem FeCl₃ gegenüber der eliminierenden Kupplung zur Hauptreaktion.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

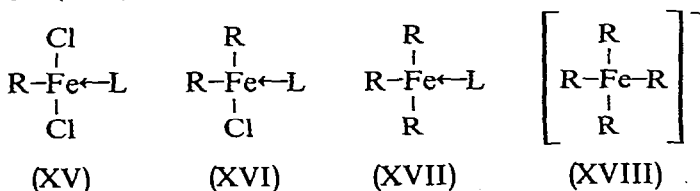
Alkyl- und Arylderivate der Übergangsmetalle mit einer σ -C-Metall-Bindung sind meist sehr empfindliche, nur bei tiefer Temperatur stabile Verbindungen¹⁰, deren Thermolyse gewöhnlich mit einer Reduktion des Metalles und Kupplungen oder anderen radikaloiden Reaktionen der organischen Reste verbunden ist¹¹. Über σ -Eisenorganyle gibt es in der älteren Literatur nur spärliche und überprüfungsbedürftige Angaben¹²⁻¹⁵. In neuerer Zeit sind mehrere σ -Organoeisencarbonyle¹⁶⁻¹⁹, Ferrat-Komplexe^{20,21} und einige durch Elektronendonatormoleküle stabilisierte σ -Alkyl-²² und σ -Aryleisen-Verbindungen²³⁻²⁵ beschrieben worden. Es sind durchweg Derivate von zwei- oder niedererwertigem Eisen, die sich oft in raschen Redoxprozessen aus der dreiwertigen Stufe bilden^{21,22}. Die einzigen bisher bekannten σ -Eisen(III)-organyle sind drei von Nast und Urban²⁶ dargestellte, oberhalb -30° explosionsartig zerfallende Kalium-hexaäthynylferrate(III), $K_3[Fe(C\equiv C-R)_6]$ (R=H, CH₃, C₆H₅); sie entstehen bei der O₂-Oxydation der zugehörigen Ferrat(II)-Verbindungen und sind wie diese isoelektronisch mit den "Blutlaugensalzen".

Bei den vorstehend beschriebenen Abfangversuchen der σ -Alkenyleisen-Verbindungen wird stets Fe^{III} zurückgebildet. Fe^{II} ist nur (um weniges mehr als) in dem Masse nachweisbar, als es durch die oxydative Kupplung nach Gl. (1a) gebildet wird (Tabelle 1). Die Intermediärverbindungen sind demnach Derivate des dreiwertigen Eisens, was ihre enorme, aber durch die schon früher bewährte⁵ Tieftemperaturtechnik doch steuerbare Reaktivität verständlich macht.

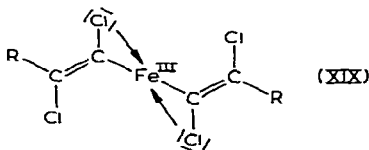
Ihre Struktur lässt sich bislang nicht zweifelsfrei festlegen; insbesondere geben die besprochenen Ergebnisse keine Auskunft über die Frage, inwieweit neben den σ -Valenzen auch—intra- oder intermolekulare— π -Bindungen eine Rolle spielen.

Es wäre *a priori* denkbar, dass die Chloratome im solvatisierten²⁷⁻³⁰ Eisen-salz, Cl₃Fe-L (L = Lösungsmittel), mit wachsendem Angebot an Lithiumorganylen RLi schrittweise durch organische Reste R zu den σ -Organylen (XV) bis (XVIII) ersetzt werden, oder dass es sogar durch Anlagerung weiterer organischer Reste oder

Solvensmoleküle zur Bildung hexakoordinierter Eisenverbindungen kommt, wie dies bei den genannten Beispielen²⁶ und z.B. bei Chromorganylen, $(\text{Aryl})_3\text{Cr} \cdot 3\text{THF}$ ³¹ und $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{CH}_3)_6 \cdot 2.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ³², bekannt ist.



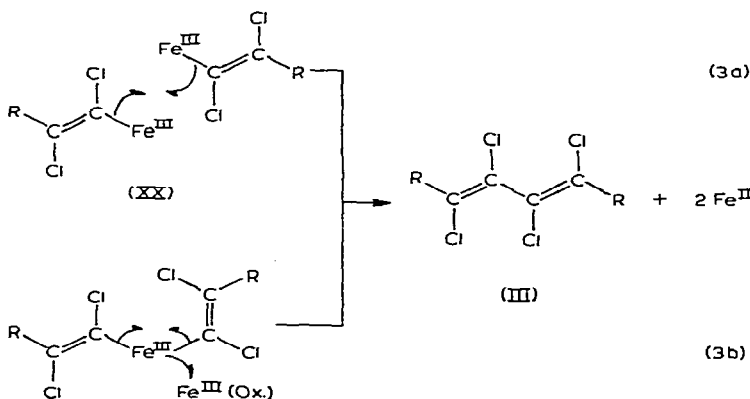
Im vorliegenden System scheint die Substitution auf der zweiten Stufe haltzumachen, weitere Lithiumorganyle werden nicht oder nur so locker gebunden, dass sie sich in ihren Reaktionen nicht von denen der "freien" Lithiumorganyle (IIb) unterscheiden. Man kann dies auf den sperrigen Bau der Alkenylreste zurückführen. Zudem könnten die das Metallatom flankierenden α -Halogene mit ihren ungebundenen Elektronenpaaren durch eine "innere Solvation" [Formel (XIX)] zur Stabilität der niedersubstituierten Stufen beitragen*.



Nimmt man an, bei einem FeCl_3 -Überschuss lägen Eisen-monoorganyle (XV) vor, so ist die oxydative Kupplung zu den Polychlorpolyenen (III) nach Gl. (1a) als Verknüpfung der organischen Reste beim Zusammentritt zweier Moleküle (XX) zu interpretieren (Gl. 3a).

Die CFe-Bindungen werden homolytisch gespalten, doch treten keine freien Radikale auf, da

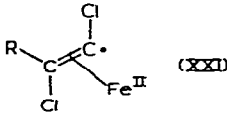
(1) hohe Kupplungsausbeuten in THF, einem potenten H-Donator³⁴⁻³⁶, erzielt werden, die sich auch bei Cumol-Zusatz nicht verringern²,



* Für die thermische Stabilität von Lithium-carbenoiden ist die Elektronendonaton vom α -Halogen zum benachbarten Lithium offenbar von erheblicher Bedeutung; s. Ref. 6 und 33.

- (2) die Kupplungen streng stereospezifisch verlaufen^{1,2}, während Vinylradikale unter vergleichbaren Bedingungen *cis-trans*-Isomerisierungen erleiden³⁷⁻⁴², und
 (3) Kupplungen in Gegenwart von Styrol kein Polystyrol ergeben (s. Versuchsteil).

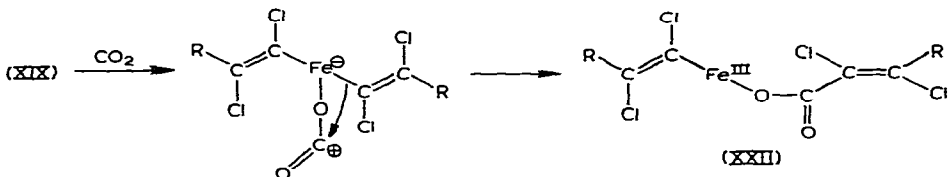
Zwischenstufen mit π -gebundenem Metall⁴³, wie (XXI), sind zur Deutung nicht unbedingt erforderlich; sie könnten aber, sofern man sie als Spezies mit moderierter Radikalaktivität auffasst, die als Nebenreaktion zur Dimerisierung beobachtete H-Absättigung erklären².



Die Kupplung nach Gl. (3a) ist ein möglicher, nicht *einzig* möglicher Bildungsweg für die Polyene (III). Auf eine Alternative weisen die Versuche mit unterschüssigem FeCl_3 in Gegenwart anderer Oxydationsmittel (S. 123). Hier muss aus stöchiometrischen Gründen ein Eisen-diorganyl vorliegen. Seine Thermolyse zu (III) ist als Zusammentritt zweier Alkenylreste vom gleichen Metallatom aufzufassen, bei der ein überzähliges Elektron vom Oxydant aufgenommen wird.

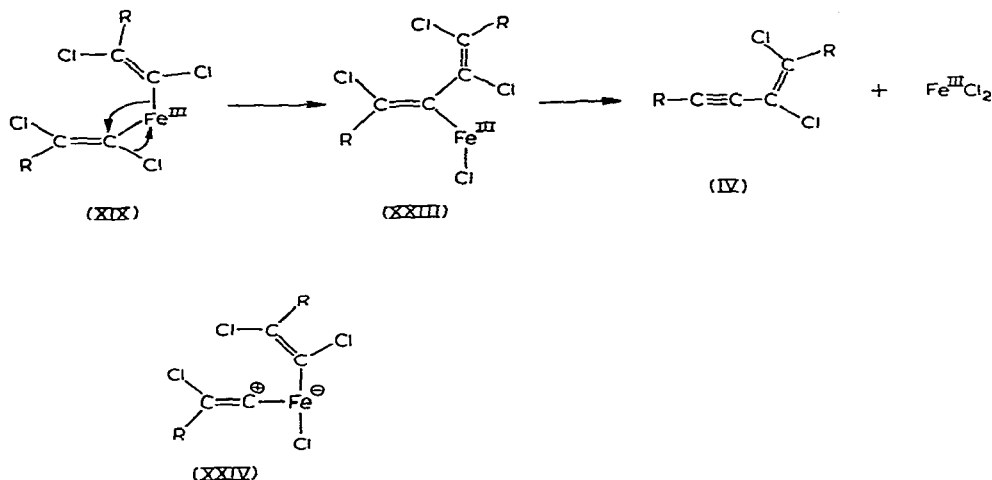
Es ist denkbar, dass auch mit überschüssigem Eisensalz bevorzugt das Eisen-diorganyl entsteht und das restliche FeCl_3 lediglich die Rolle des Elektronenakzeptors übernimmt (Gl. 3b).

Die partielle Umsetzung der Eisenorganyle mit CO_2 deutet auf anionische Beweglichkeit der Alkenylreste am Eisen. Ist die Rückbindung zwischen Metall und π^* -Orbitalen der Vinylkohlenstoffe relativ schwach, müssten Eisenverbindungen mit zwei organischen Resten stärker negativiert sein und—im Einklang mit dem at-Komplex-Konzept⁴⁴⁻⁴⁶—eine höhere anionische Ligandenbeweglichkeit aufweisen als die zugehörigen Eisen-monoorganyle. So wäre verständlich, dass der erste Alkenylrest von (XIX) auf CO_2 übertragen wird, nicht aber der zweite vom resultierenden (XXII).



Wie fügt sich die eliminierende Kupplung diesem Schema ein? Sie tritt als Konkurrent der oxydativen Kupplung dann und umso mehr in Erscheinung, je weniger FeCl_3 oder ein anderes Oxydant zum Elektronenabzug nach Gl. (3b) zur Verfügung steht und liefert ein um Cl_2 ärmeres Produkt. Die Dechlorierung ist nach mitgeteilten¹ Befunden keine Sekundärreaktion, sondern in den Kupplungsschritt integriert und tritt stets an einer der beiden zuvor an Metall gebundenen Doppelbindungen ein.

Eine zwanglose Deutung bietet die nachfolgend skizzierte anionotrope Umlagerung, die sich als neue Variante dem allgemeinen Schema von Insertionen an Metallorganylanen^{43,47} einfügt (und sinngemäss auch radikalisch formuliert werden kann). Sie führt, sei es direkt von (XIX), sei es nach vorheriger α -Cl-Abspaltung über

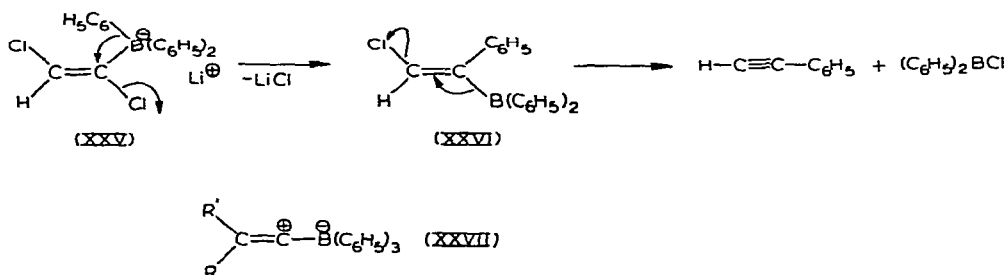


den Carbenkomplex (XXIV), zum Eisenorganyl (XXIII), dessen β -Eliminierung von Metall(III)-Salz das Endprodukt (IV) ergibt [das so freigesetzte Metallsalz steht anschliessend unumgesetztem (XIX) als Oxydans für die oxydative Kupplung zur Verfügung].

Dieser Mechanismus steht in enger Parallele zu der kürzlich von Köbrich und Merkle studierten anionotropen Umlagerung von Borat-Komplexen aus Lithiumcarbenoiden und Triphenylbor, die beim α -Komplex (XXV) mit nucleofugem β -Substituenten gleichfalls mit einer β -Eliminierung von Metallhalogenid am intermediären (XXVI) abschliesst. Die Umlagerung der Borat-Verbindungen vollzieht sich stereospezifisch im Sinne einer Konfigurationsinversion am α -Kohlenstoff [wie bei (XXV) \rightarrow (XXVI) formuliert] und demnach nicht über ein "inverses Ylid" (XXVII)^{48,49}. Der trotz des ganz andersartigen Zentralatoms mit (XXVII) vergleichbare Carbenkomplex (XXIV) erscheint uns daher vorerst—und vorbehaltlich eingehender Überprüfung—als Zwischenprodukt entbehrlich.

Es gibt bisher keinen Hinweis für eine β -Eliminierung von Eisenhalogenid bei *cis*-Stellung von Metall und Chlor, obschon alle nach Gl. (2) gebildeten Eisenorganyle diese Voraussetzung erfüllen. Dies ist möglicherweise ein Hinweis, dass die offenbar leichte Eliminierung (XXIII) \rightarrow (IV) tatsächlich eine *trans*- β -Eliminierung darstellt und demnach die vorausgehende Umlagerung, wie bei den α -Komplexen (XXV), stereoselektiv unter Konfigurationsumkehr eintritt.

Der Klärung dieses Problems und anderer unbeantworteter Fragen, wie auch



Versuchen, die Eisenorganyle durch geeignete Komplexbildner in isolierbare Verbindungen überzuführen, gilt unsere weitere Untersuchung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeines

Alle Schmp. sind korrigiert. Tieftemperaturmetallierungen (mit ca. 2M petrolätherischem n-Butyllithium) in Trapp-Mischung (THF/Äther/Petroläther im Verh. 4/1/1) und Carboxylierungen geschahen unter N₂ oder Argon als Schutzgas nach früheren^{2,7,50} Angaben in Dreihalskolben (100–1000 ml), die mit Tropftrichter, mechan. Rührer und Tieftemperaturthermometer bestückt waren. Eisen(III)-chlorid wurde bei 220–300° im Chlorstrom umsublimiert⁵¹. *Trans*-Dichloräthylen wurde fraktioniert destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt, 1,2,3,4-Tetrachlorbutadien (Ib) nach früherer² Angabe bereitet. Zur Säulenchromatographie diente Al₂O₃ (Woelm, neutral) der Akt. Stufe I. Gaschromatographische Analysen führte man an einem Gerät 1520B (Varian-Aerograph) mit Flammenionisations-Detektor aus; die quantitative Auswertung geschah nach Eichkurven, die man aus Testlösungen mit definierten Mengen an innerem Standard gewonnen hatte. Massenspektren: CH₄ (Atlas); NMR (in CCl₄ mit TMS als innerem Standard): A-60 (Varian); IR: Modell 21 oder 221 (Perkin-Elmer); UV: Modell 350 (Perkin-Elmer) oder SP 800 (Leitz-Unicam). Die Mikroanalysen wurden am hiesigen Institut ausgeführt.

2. Umsetzung von (Ib) mit Benzaldehyd

Aus 3.84 g (20 mMol) (Ib) in 90 cc Trapp-Mischung mit 20 mMol n-Butyllithium (BuLi) bei –110° bereitetes² (Iib) (10 Min Zutropfen, 90 Min Nachrühren) versetzte man unter Rühren in 10 Min tropfenweise mit 2.30 g (21.7 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 15 cc absol. Äther, hielt weitere 60 Min bei –110° und fügte anschliessend in 10 Min 15 cc Methanol zu. Nach weiteren 15 Min erwärmte man die Mischung auf Raumtemp. und schüttelte sie zur Entfernung überschüssigen Aldehyds mehrfach mit techn. Natriumhydrogensulfit-Lauge, danach mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schliesslich mit Wasser aus. Die abgetrennte, getrocknete organische Phase wurde am Rotationsabdampfer vom Solvens befreit und der schwach gelbgrüne, ölige Rückstand in Petroläther an 270 g Kieselgel (Körnung 0.05–0.20 mm, Merck, Darmstadt) chromatographiert. Die mit Petroläther austretenden Fraktionen wurden verworfen. Mit Benzol eluierte man 5.32 g (89%) 1-Phenyl-1-hydroxy-2,3,4,5-tetrachlor-2,4-pentadien (VI), das nach der Destill. (Sdp. 132–137°/0.1 mm) als zartgelbes, gaschromatograph. einheitliches Öl erhalten wurde, n_D^{20} 1.5892. IR (Kapillarfilm): 3370 cm⁻¹ (breit, OH); NMR: τ 2.50–2.85 (m, 5 H arom.), 3.62 (s, 1 H), 3.91 (s, 1 H) und 7.26 (s, 1 H). (Gef.: C, 44.13, H, 2.68; Cl, 47.54. C₁₁H₈Cl₄O ber.: C, 44.33; H, 2.70; Cl 47.59%.)

3. Umsetzung einer (Iib)/FeCl₃-Mischung (Molverh. 1/2) mit Benzaldehyd

Wie bei Versuch 2 bereitetes (Iib) (20 mMol) versetzte man in 25 Min bei –110° mit einer Lösung von 6.68 g (41.2 mMol) FeCl₃ in 45 cc Äther, hielt die nun dunkelrote Mischung eine weitere Stde. bei –110° und versetzte sie sodann, wie zuvor beschrieben, mit 21.8 mMol Benzaldehyd in 15 cc Äther. Die Aufarbeitung und Abtrennung des Benzaldehyds als Hydrogensulfit-Addukt (welches teilweise ausfiel)

nach 2. erbrachte einen organischen Rückstand, in dem sich gaschromatographisch (4 m-Säule SE 30, 100–300° mit 12°/Min, Biphenyl als innerer Standard) 73% (IIIb) und 16% (Ib), jedoch kein Carbinol (VI) nachweisen liessen. Die Chromatographie mit Petroläther an Al₂O₃ erbrachte 2.63 g (69%) (IIIb) vom Roh-Schmp. 56–59° (Mischprobe²).

4. Umsetzung von (IIa) mit Benzylbromid

Aus 29.08 g (300 mMol) *trans*-Dichloräthylen (Ia) in 540 cc Trapp-Mischung mit 300 mMol BuLi bei –100° bereitetes⁷ (IIa) (80 Min Zutropfen, 60 Min Nachrühren) versetzte man bei –100° in 40 Min unter Rühren tropfenweise mit 54.0 g (316 mMol) Benzylbromid in 50 cc Äther und liess anschliessend im Kältebad langsam (ca. 16 Std.) auf Raumtemp. kommen. Nach üblicher Aufarbeitung liessen sich in der wässrigen Phase durch potentiometrische Titration⁷ 176.8 mMol Br[–] und 81.2 mMol Cl[–] nachweisen. Den organischen Rückstand befreite man am Rotationsabdampfer vom Solvens, destillierte überschüssiges Benzylbromid über eine kurze Füllkörperkolonne (Raschig-Ringe) ab (bis Sdp. 110°/17 mm) und chromatographierte den dunkelbraunen Rückstand (21.8 g) an 400 g Al₂O₃. Mit Petroläther (bis 40°) eluierte man 17.9 g (32%) farbloses Benzyl-*trans*-dichloräthylen (X), das durch Destillation an einer kurzen Raschig-Kolonnen von geringfügigen Verunreinigungen befreit wurde; Sdp. 106–107°/15 mm, n_D^{20} 1.5501; NMR: τ 2.71–2.84 (m, 5 H arom.), 3.78 (s, 1H) und 6.20 (s, 2H). (Gef.: C, 57.58; H, 4.28; Cl, 37.80. C₉H₈Cl₂ ber.: C, 57.78; H, 4.31; Cl, 37.91%.)

Bei der Elution mit Petroläther/Benzol (9/1) liessen sich ausserdem 2.36 g [2.8%, bez. auf (Ia)] farbloses Dibenzyl-*trans*-dichloräthylen (XII) gewinnen, Schmp. 106–108° (roh) bzw. 109–110° (aus Äthanol); NMR: τ 2.70–2.80 (m, 10 H) und 6.08 (s, 4H). (Gef.: C, 69.61; H, 4.99; Cl, 25.58. C₁₆H₁₄Cl₂ ber.: C, 69.33; H, 5.09; Cl, 25.58%.)

Nach gaschromatographischer Analyse enthielt das Rohprodukt 35% (X) und 2.8% (XII), daneben ein weiteres Produkt unbekannter Zusammensetzung mit einer Retentionszeit zwischen Benzylbromid und (X), das nicht näher untersucht wurde (1.5 m-Säule SE 30, 80–275° mit 8°/Min, Biphenyl als innerer Standard).

5. Umsetzung einer (IIa)/FeCl₃-Mischung (Molverh. 1/2) mit Benzylbromid

Analog zu Versuch 4 bereitetes (IIa) (20.0 mMol) in 90 cc Trapp-Mischung versetzte man bei –110° im Verlauf von 20 Min mit 6.5 g (40.1 mMol) FeCl₃ in 50 cc Äther und rührte 60 Min nach, bevor man tropfenweise eine Mischung aus 5.5 g (32.2 mMol) Benzylbromid in 30 cc Äther in 15 Min hinzufügte. Nach weiteren 90 Min bei tiefer Temp. erwärmte man den Ansatz über Nacht langsam auf Raumtemp. Der wie üblich abgetrennte organische Rückstand wurde qualitativ-gaschromatographisch untersucht. Nach Mischchromatogrammen lag hauptsächlich (IIIa) vor, (X) und (XII) waren nicht entstanden (1.5 m-Säule SE 30 bzw. 1.5 m-Säule APL). Die Titration der wässrigen Phase nach Reinhardt-Zimmermann ergab 18.2 mMol Fe^{II} (91% d.Th.) [nach Ref. 2 beträgt die Ausbeute an Kupplungsprodukt (IIIa) 85%].

6. Jodolyse einer (IIb)/FeCl₃-Mischung (Molverh. 1/2)

(IIb) (10 mMol) in 60 cc Trapp-Mischung setzte man, wie bei Versuch 3 beschrieben, mit 19.7 mMol FeCl₃ in 25 cc Äther um, rührte 60 Min bei –110° weiter

und liess sodann in die Mischung eine Lösung von 3.0 g (11.8 mMol) Jod in 25 cc Äther eintropfen. Nach einer Wartezeit von 60 Min liess man im Kältebad unter Rühren allmählich auf Raumtemp. kommen und schloss die gewohnte Aufarbeitung an (Auswaschen der organischen Phase mit Natriumhydrogensulfit-Lösung, wässrigem Natriumhydrogencarbonat und Wasser). Durch Säulenchromatographie an 350 g Al_2O_3 mit Petroläther (bis 40°) liess sich aus dem Rohprodukt reines 1-Jod-1,2,3,4-tetrachlorbutadien (VII) als farblose Flüssigkeit gewinnen, n_D^{20} 1.6110; NMR: τ 3.62 (s); IR (Kapillarfilm): 3070 (C-H), 1615 und 1550 cm^{-1} (C=C). (Gef.: C, 15.61; H, 0.42; Cl+J, 84.80. $\text{C}_4\text{HCl}_4\text{J}$ ber.: C, 15.12; H, 0.32; Cl+J, 84.56%.)

Das Rohprodukt enthielt laut gaschromatographischer Analyse (1.5 m-Säule SE 30, $80\text{--}250^\circ$ mit $10^\circ/\text{Min}$, *p*-Bromanisol als innerer Standard) [in Klammern die Ausbeuten aus einem Vergleichsansatz mit (Ib)/ FeCl_3 im Molverh. 1/1]: 24% (24%) (Ib), 68% (60%) (VII) und 7% (13%) (IIb).

7. Protolyse von (Ib)/ FeCl_3 -Gemischen (Molverh. 1:2)

(Ib) (10 mMol), das aus 1.92 g (Ib) in 60 cc Trapp-Mischung und 10 mMol BuLi bei -110° bereitet worden war (Zutropfen in 5 Min, Nachrühren 60 Min), setzte man zunächst, wie im Versuch 3, mit 3.2 g (19.7 mMol) FeCl_3 in 25 cc Äther um und fügte nach 90 Min Wartezeit in 15 Min ein Gemisch aus 20 cc Methanol und 5 cc Eisessig zu [bei Versuch 7 (Tabelle 1): 1.5 g (46.9 mMol) Methanol in 15 cc THF]. Nach weiteren 30 Min bei -110° erwärmte man auf Raumtemp. Das in gewohnter Weise gewonnene organische Rohprodukt wurde gaschromatographisch analysiert (1.5 m-Säule QF 1, $80\text{--}225^\circ$ mit $10^\circ/\text{Min}$, *p*-Bromanisol als innerer Standard). In der wässrigen Phase bestimmte man Fe^{II} -Ionen mit 0.1 N KMnO_4 nach Reinhardt-Zimmermann.

In gleichartigen Versuchen erwärmte man die dunkelroten Mischungen der Eisenorganyle 30 Min nach beendeter FeCl_3 -Zugabe im Kältebad auf -80° (in 5 Min), -50° (in 10 Min), -20° und $+10^\circ$ (je in 20 Min) und hielt sie vor der Zugabe von Methanol/Eisessig jeweils 60 Min bei dieser Temp. Einen weiteren Ansatz erwärmte man in 90 Min auf Raumtemp., destillierte die bis $+50^\circ$ übergehenden Lösungsmittel unter N_2 ab und kochte den Rückstand 1 Stde. rückfliessend unter N_2 , bevor man ihn mit verdünnter HCl solvolysierte. Die Ergebnisse aller Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengefasst; (IVb) war in keinem Falle nachweisbar (Erfassungsgrenze $< 0.5\%$).

8. Carboxylierung einer (IIa)/ FeCl_3 -Mischung (Molverh. 1/1)

(IIa) (200 mMol) in 360 cc Trapp-Mischung versetzte man bei -110° innerhalb von 80 Min mit 32.4 g (200 mMol) FeCl_3 in 150 cc Äther, rührte eine weitere Stde. nach und unterwarf die Mischung anschliessend der Carboxylierung mit überschüssigem, vorgekühltem Trockeneis⁵⁰. Nach üblicher Aufarbeitung^{2,50} isolierte man aus dem Säureteil 11.10 g (39%) *trans*-Dichloracrylsäure (XIII), die im Kühlschrank zu fast farblosen Kristallen vom Schmp. und Misch-Schmp.⁷ $59.5\text{--}61.5^\circ$ erstarrte. Der Neutralteil enthielt nach gaschromatographischer Analyse^{1,2} 52% (IIIa) und 4.5% (IVa).

9. Carboxylierung einer (Ib)/ FeCl_3 -Mischung (Molverh. 1/1)

Aus 9.60 g (50.0 mMol) (Ib) in 150 cc Trapp-Mischung bei -110° bereitetes

(IIb) versetzte man innerhalb von 25 Min mit 8.11 g (50.0 mMol) FeCl_3 in 50 cc Äther und hielt die rote Mischung weitere 60 Min bei -110° , bevor man überschüssiges, vorgekühltes Trockeneis zugab. Aus dem abgetrennten Säureteil isolierte man nach der Veresterung mit ätherischem Diazomethan 6.05 g (48%) fast reines (XIV), n_D^{20} 1.5223, das mit authentischem Material identifiziert wurde². Der Neutralteil enthielt 29% (Ib) und 15% (IIIb), die gleichfalls mit authentischen Präparaten² verglichen wurden.

10. Umsetzung einer (IIb)/ FeCl_3 -Mischung (Molverh. 3/1) mit Benzaldehyd

Die Versuchsführung entsprach der von Versuch 3, doch verwendete man 1.08 g (6.7 mMol) FeCl_3 in 15 cc Äther, versetzte nachfolgend mit 3.0 g (28.3 mMol) Benzaldehyd in 15 cc Äther und fügte nach weiteren 60 Min bei -110° zwecks Zersetzung unumgesetzten Metallorganyls ein Gemisch aus 20 cc Methanol und 5 cc Eisessig zu, bevor man die Mischung nach weiteren 30 Min auf Raumtemp. kommen liess. Das organische Rohprodukt wurde gaschromatographisch analysiert (1.5 m-Säule SE 30, $80-275^\circ$ mit $10^\circ/\text{Min}$, Biphenyl als innerer Standard). Über die Ergebnisse (auch anderer Versuche unter modifizierten Bedingungen) gibt die Tabelle 3 Auskunft.

11. Protolyse einer (IIb)/ FeCl_3 -Mischung (Molverh. 3/1)

Die rote Mischung aus 20 mMol (IIb) und 1.08 g (6.7 mMol) FeCl_3 hielt man unter Rühren 1 Stde. bei -110° , bevor man sie nach Versuch 7 mit 20 cc Methanol und 5 cc Eisessig versetzte (Zutropfen in 10 Min, Wartezeit bis zum Auftauen 30 Min). Das Ergebnis der gaschromatographischen Analyse des organischen Anteils verzeichnet Tabelle 3.

12. Carboxylierung einer (IIb)/ FeCl_3 -Mischung (Molverh. 3/1)

Ein zu Versuch 11 analoger Ansatz wurde nach der FeCl_3 -Zugabe und ein-stünd. Wartezeit entsprechend Versuch 9 carboxyliert und weiterbehandelt; Ergebnisse s. Tabelle 3.

13. Umsetzung einer (IIb)/ FeCl_3 -Mischung (Molverh. 3/1) mit Cyclohexanon

Die rote Mischung aus 20 mMol (IIb) in 90 cc Trapp-Mischung und 6.7 mMol FeCl_3 in 15 cc Äther hielt man unter Rühren 1 Stde. bei -110° und liess anschliessend eine Lösung von 2.94 g (30 mMol) destilliertem Cyclohexanon in 15 cc Äther einfließen (in 15 Min). Nach einer weiteren Stde. protolysierte man mit 20 cc Methanol und 5 cc Eisessig (Zugabe in 15 Min, Wartezeit bis zum Auftauen 30 Min). Aus dem organischen Rohprodukt wurde präparativ-schichtchromatographisch (Kieselgel, Merck, Darmstadt, Laufmittel: Benzol) (VIII) als visköses, farbl. Öl abgetrennt, n_D^{20} 1.5497; IR (Kapillarfilm): 3555 und 3435 (O-H), 3070, 2930 und 2855 (C-H) und 1625 cm^{-1} (C=C); NMR: τ 3.75 (s, 1 H), 7.73 (s, 1 H) und 7.96–8.55 (m, 10 H). (Gef.: C, 42.29; H, 4.45; Cl, 48.69. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}$ ber.: C, 41.41; H, 4.17; Cl, 48.90%.)

Die quantitativ-gaschromatographische Analyse (Bedingungen von Versuch 6) zeigte 49% (VIII), 34% (Ib) und 14% (IIIb) im Rohprodukt an. Aus reinem (IIb) entstanden unter gleichen Bedingungen mit Cyclohexanon 85% (VIII); 10% (Ib) wurden zurückgewonnen.

14. Carboxylierung einer (IIb)/FeCl₃-Mischung nach der Umsetzung mit Phenylacetylen

In eine rote Mischung aus 20 mMol (IIb) und 6.7 mMol FeCl₃ (Lösungsmittelmengen wie in Versuch 13, Zutropfen 15 Min, Nachrühren 60 Min) liess man bei -110° innerhalb von 15 Min eine Lösung von 2.04 g (20.0 mMol) frisch destilliertes Phenylacetylen in 15 cc Äther einfließen und hielt die resultierende Mischung weitere 2 Stdn. bei -110° , ehe man sie mit überschüssigem Trockeneis versetzte. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. und der Auftrennung des organischen Produktes in einen Säure- und einen Neutralteil fanden sich im Säureanteil lediglich Spuren eines gelblichen Öls. Durch Säulenchromatographie des Neutralteils an 200 g Kieselgel mit Petroläther (bis 40°) erhielt man gelbliche Kristalle vom Schmp. $66-80^{\circ}$ (nach Abpressen auf Ton), aus denen sich durch fraktionierte Sublimation ($70^{\circ}/10^{-2}$ mm) Diphenyldiacetylen (Schmp. $84-85^{\circ}$, Mischprobe $85-86^{\circ}$), ferner bei $120^{\circ}/10^{-2}$ mm 10 mg einer farblosen Verbindung vom Schmp. $132-133^{\circ}$ abtrennen liessen [die Struktur der letztgenannten Verbindung wurde nicht geklärt; es handelt sich möglicherweise um 1,4-Bis(phenyläthynyl)-1,2,3,4-tetrachlorbutadien; IR (KBr): 2220 cm^{-1} (s, $\text{C}\equiv\text{C}$)]. Die ersten Fraktionen aus der Chromatographie wurden nach Verjagen des Lösungsmittels erneut an 280 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther (bis 40°) eluierte man (Ib) und (IIIb), die durch Mischchromatogramme identifiziert wurden, (IVb) (Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich), ferner 1-(Phenyläthynyl)-1,2,3,4-tetrachlorbutadien (IX) als schwach gelbliches Öl, n_D^{20} 1.6428; IR (Kapillarfilm): 3070 (C-H), 2220 (C≡C), 1625 und 1565 cm^{-1} (C=C); NMR: τ 2.34–2.73 (m, 5 H) und 3.54 (s, 1 H). (Gef.: C, 49.21; H, 2.37; Cl, 48.39. C₁₂H₆Cl₄ ber.: C, 49.36; H, 2.07; Cl, 48.57%). Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung (Bedingungen von Versuch 6) führte zu den in der Reaktionsgleichung, S. 122, verzeichneten Werten.

15. Umsetzung einer (IIa)/FeCl₃-Mischung (Molverh. 3/1) mit Benzylbromid

Die Bedingungen entsprachen denen von Versuch 5, doch verwendete man nur 1.08 g (6.7 mMol) FeCl₃ in 15 cc Äther. Im Produkt wurden gaschromatographisch (IIIa) und (IVa) qualitativ nachgewiesen und die Ausbeute an (X) zu 0.5% bestimmt.

16. Thermolyse von (IIb)/FeCl₃-Mischungen (Molverh. 2/1) in Gegenwart von Oxidationsmitteln

(a). Mit PbCl₄. (IIb) (20 mMol) setzte man bei -110° mit 1.6 g (9.9 mMol) FeCl₃ in 15 cc Äther um (Zutropfen in 10 Min, Wartezeit 1 Stde.), fügte im Verlauf von 10 Min eine Lösung von 3.6 g (10.3 mMol) PbCl₄ in 20 cc Petroläther ($60-70^{\circ}$) zu und rührte das Gemisch weitere 30 Min bei -110° , bevor man es auf Raumtemp. erwärmte. Das beim Aufarbeiten ausgefallene PbCl₂ wurde abgesaugt und verworfen, das übrige Produkt wie üblich gaschromatographisch analysiert (Ergebnisse: Tabelle 5).

(b). Mit TiCl₄. Man verfuhr nach Versuch 16(a), verwendete aber statt PbCl₄ eine Lösung von 3.1 g (16.3 mMol) TiCl₄ in 20 cc Petroläther ($60-70^{\circ}$).

(c). Mit Sauerstoff. Eine rote Mischung aus 20 mMol (IIb) und 9.9 mMol FeCl₃ durchperlte man mit Sauerstoff (reinst, über P₂O₅ getrocknet), zuerst 3 Stdn. bei -110° mit 1.8 l/Stde., dann unter langsamem Auftauen (22 Stdn.) mit 1.1 l/Stde. Bei Raumtemp. entstand nach der Zugabe von verd. HCl eine klare, orangefarbene

Lösung. Die abgetrennte organische Phase schied beim Ausschütteln mit wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ein dunkles Öl ab (0.55 g) [wahrscheinlich ein Polymeres, welches Carbonylgruppen enthält (IR-Bande bei 1720 cm^{-1})] ; das übrige organische Produkt wurde, wie üblich, gaschromatographisch analysiert (Ergebnisse : Tabelle 5).

17. *Thermolyse einer (Ib)/FeCl₃-Mischung (Molverh. 1/1) in Gegenwart von Styrol*
Aus 3.84 g (20.0 mMol) (Ib) in 90 cc Trapp-Mischung und 20.0 mMol BuLi bei -110° bereitetes (Ib) (Zutropfen in 10 Min, Wartezeit 90 Min) wurde im Verlaufe von 10 Min mit 4.16 g (40.0 mMol) frisch destill. Styrol in 10 cc Äther versetzt. Man rührte 10 Min weiter, liess sodann eine Lösung von 3.2 g (19.7 mMol) FeCl₃ in 25 cc Äther innerhalb von 15 Min einfließen und hielt die Mischung eine weitere Stde. bei -110° , bevor man sie auf Raumtemp. kommen liess. Das organische Rohprodukt löste sich klar in kaltem Petroläther ($60-70^\circ$), enthielt also kein Polystyrol. Gaschromatographisch wurden 28% (Ib), 58% (IIIb) und 11% (IVb) festgestellt; diese Ausbeuten sind mit denen aus Thermolyseversuchen ohne Styrol vergleichbar (s. Tabelle 4).

DANK

Für die Aufnahme zahlreicher Spektren und Gaschromatogramme danken wir Frau S. Schneider, Frau G. Rissmann und Fr. I. Sieburger. Unser Dank gilt weiter der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel, sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, und der Dynamit Nobel AG, Rheinfelden, für die Bereitstellung von Chemikalien.

LITERATUR

- 1 G. KÖBRICH UND H. BÜTTNER, *Tetrahedron*, 25 (1969) 2223.
- 2 G. KÖBRICH UND H. BÜTTNER, *Tetrahedron*, 25 (1969) 883.
- 3 G. KÖBRICH UND H. BÜTTNER, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 491.
- 4 H. BÜTTNER, Dissertation, Univers. Heidelberg, 1968.
- 5 G. KÖBRICH, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg am 23.6. 1967.
- 6 G. KÖBRICH, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 15.
- 7 G. KÖBRICH UND K. FLORY, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1773.
- 8 F. BOHLMANN, H. SCHÖNOWSKY, E. INHOFFEN UND G. GRAU, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 794.
- 9 K. A. HOFMANN, *Anorganische Chemie*, Vieweg, Braunschweig, 1965, S. 417.
- 10 H. D. KAESZ, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 159.
- 11 F. A. COTTON, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 551.
- 12 A. JOB UND R. REICH, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 174 (1922) 1358.
- 13 G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4) 47 (1930) 1131.
- 14 B. N. AFANASYEV UND P. A. TSYGANOVA, *J. Gen. Chem. USSR*, 21 (1951) 485; *Chem. Abstr.*, 45 (1951) 6109.
- 15 V. F. MARTYNOVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 2702; *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 10 233.
- 16 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 17 G. A. RAZUVAEV UND W. N. LATJAEVA, *Usp. Khim.*, 34 (1965) 585.
- 18 I. I. KRITSKAYA, *Usp. Khim.*, 35 (1966) 167.
- 19 E. O. FISCHER, V. KIENER, D. S. P. BUNBURY, E. FRANK, P. F. LINDLEY UND O. S. MILLS, *Chem. Commun.*, (1968) 1378.
- 20 R. NAST, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 26.

- 21 G. WITTIG UND G. KLAR, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 704 (1967) 91.
- 22 A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI, S. IKEDA, T. SAITO, Y. UCHIDA UND A. MISONO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4652.
- 23 J. CHATT UND B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.*, (1961) 285.
- 24 B. SARRY, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 537; 80 (1968) 972.
- 25 F.-W. KÜPPER, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 219.
- 26 R. NAST UND F. URBAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287 (1956) 17.
- 27 P. TH. MULLER, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 118 (1894) 644.
- 28 E. BECKMANN, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 46 (1903) 853.
- 29 A. FORSTER, C. COOPER UND G. YARROW, *J. Chem. Soc.*, 111 (1917) 809.
- 30 E. LLOYD, C. B. BROWN, D. G. R. BONNELL UND W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1928) 658.
- 31 W. HERWIG UND H. ZEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4798.
- 32 E. KURRAS UND J. OTTO, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 114.
- 33 G. KÖBRICH, H. TRAPP UND H. R. MERKLE, *Tetrahedron Lett.*, (1955) 969.
- 34 R. F. BRIDGER UND G. A. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3754.
- 35 J. H. T. BROOK, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 327.
- 36 E. S. HUYSER UND C. J. BREDEWEG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2401.
- 37 R. W. FESSENDEN UND R. H. SCHULER, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2147.
- 38 E. L. COCHRAN, F. J. ADRIAN UND V. A. BOWERS, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 213.
- 39 J. A. KAMPMEIER UND R. M. FANTAZIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1959.
- 40 L. A. SINGER UND N. P. KONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5213.
- 41 O. SIMAMURA, K. TOKUMARU UND H. YUI, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5141.
- 42 L. A. SINGER UND N. P. KONG, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2089; (1967) 643.
- 43 F. BASOLO UND R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 2. Aufl., 1967, S. 578 ff.
- 44 G. WITTIG, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 65.
- 45 W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 355.
- 46 G. WITTIG, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 191.
- 47 H. WERNER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1017.
- 48 G. KÖBRICH UND H. R. MERKLE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 50.
- 49 G. KÖBRICH UND H. R. MERKLE, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3371.
- 50 G. KÖBRICH UND H. TRAPP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 670. 680.
- 51 O. HÖNIGSCHMID, L. BIRCKENBACH UND R. ZEISS, *Ber.*, 56 (1923) 1473.

J. Organometal. Chem., 18 (1969) 117–134