

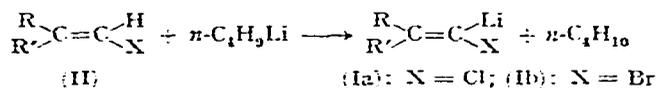
- 1 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London, 1960, pp. 197-198.
- 2 F. C. WHITMORE, L. PIETRUSA AND L. H. SOMMER, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 2108.
- 3 B. N. DOLGOV, M. G. VORONKOV AND S. N. BORISOV, *Zh. Obshch. Khim.*, **27** (1957) 709; *Chem. Abstr.*, **51** (1957) 16253c.
- 4 B. N. DOLGOV, S. N. BORISOV AND M. G. VORONKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, **27** (1957) 2062; *Chem. Abstr.*, **52** (1958) 6159f; *Zh. Obshch. Khim.*, **27** (1957) 2692; *Chem. Abstr.*, **52** (1958) 7133b.
- 5 S. N. BORISOV, M. G. VORONKOV AND B. N. DOLGOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **114** (1957), 93; *Chem. Abstr.*, **52** (1958) 1057a.
- 6 A. R. GILBERT, G. D. COOPER AND R. W. SHADE, *Ind. Eng. Chem.*, **51** (1959) 665.
- 7 J. L. SPEIER AND R. E. ZIMMERMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 6395.
- 8 D. L. BAILEY AND G. H. WAGNER, U.S. 2,732,280 (1956); U.S. 2,732,281 (1956); D. L. BAILEY, P. W. SHAFER AND G. H. WAGNER, U.S. 2,732,282 (1956); *Chem. Abstr.*, **50** (1956) 12097i.
- 9 A. D. PETROV, V. A. PONOMARENKO AND G. V. ODABASHYAN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **126** (1959) 1009; *Chem. Abstr.*, **53** (1959) 21747h.
- 10 V. A. PONOMARENKO, G. V. ODABASHYAN AND A. D. PETROV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **130** (1960) 333; *Chem. Abstr.*, **54** (1960) 10914f.
- 11 A. D. PETROV AND V. M. VDOVIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.* (1960) 519; *Chem. Abstr.*, **54** (1960) 22325k.
- 12 J. R. VAN WAZER AND K. MOEDRITZER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 737.
- 13 K. MOEDRITZER AND J. R. VAN WAZER, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 268.

Received March 8th, 1965

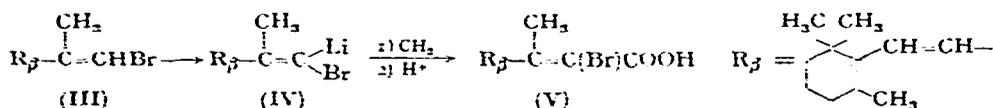
J. Organometal. Chem., **3** (1965) 489-492

Stabile α -Bromvinylolithium-Derivate*

Die kürzlich gelungene Darstellung etlicher α -Chlorvinylolithium-Verbindungen (Ia) durch Metallierung der entsprechenden Chlorolefine (II) bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran¹⁻³ veranlasste uns zur Untersuchung der Frage, ob die entsprechenden, voraussichtlich weniger stabilen Bromderivate (Ib) auf ähnlichem Wege zugänglich sind.



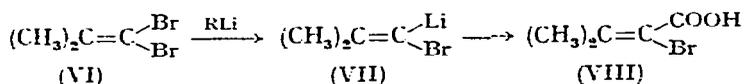
Wir fanden, dass das bereits früher aus β -Jonon und Brommethyltriphenylphosphoran in guter Ausbeute erhaltene⁴ β -Jonylidenbrommethan (III) unter den üblichen¹⁻³ Bedingungen bei -95° in die zugehörige Lithiumverbindung (IV) übergeht, wie die bei nachfolgender Carboxylierung erhaltene Carbonsäure vom Schmp. 116° anzeigt, die auf Grund des Syntheseweges und physikalischer Daten [λ_{max} 291 μ , $\log \epsilon$ 4.04 (in Methanol)] 1-Brom-1- β -jonylidenessigsäure (V) darstellt. Die relativ geringe Ausbeute von 24% d.Th. führen wir vorbehaltlich einer eingehenderen Prüfung auf den allgemein bei Verbindung des Typs $\text{>C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$ mit alkalimetallorganischen Verbindungen bevorzugten Halogen-Metallaustausch⁵ zum halogen-



* 7. Mitteilung über Kohlenstoffatome mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten. Für 6. Mitteilung siehe Ref. 1.

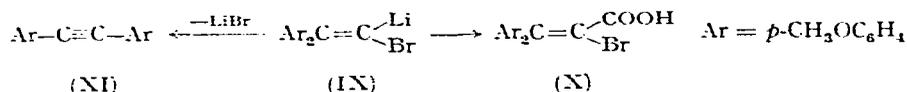
freien Lithiumorganyl (IV) (H statt Br) zurück, welches der Stabilisierung durch das Halogen ermangelt und folglich wie andere Lithium-Dienyle⁶ der Zersetzung anheimfällt.

Die Reaktionsverzweigung wird bei einem Halogen-Metallaustausch an geminalen Dibromiden vermieden. Sie führt nach Hartzler bei 1,1-Dimethyl-2,2-dibromäthylen (VI) mit Lithium-Organyle in Äther zu einem an Olefine addierbaren Carbenoid, ohne dass sich bei Temperaturen bis zu -80° herab die "reguläre" Lithiumverbindung (VII) nachweisen lässt⁷. Wie wir fanden, sind auch bei -110° und dreistündiger Reaktionsdauer in Diäthyläther nach der Carboxylierung nur etwa 6 % der bereits bekannten Säure (VIII) (Schmp. 88°) zu gewinnen. In Tetrahydrofuran erhält



man sie dagegen unter sonst gleichen Bedingungen in 94-proz. Ausbeute. Bei -90° sind nach zwei Stunden immerhin noch 46 % (VII) nachweisbar. Erneut wird damit die sehr wirksame Stabilisierung der Lithiumverbindungen (I) durch das Solvens Tetrahydrofuran demonstriert⁸. Ein auf Zimmertemperatur erwärmter Reaktionsansatz liefert bei der Aufarbeitung unter Sauerstoffausschluss in guter Ausbeute Tetramethylbutatrien^{1,9}; ohne diese Vorsichtsmassnahme erhält man ein Polymeres der ungefähren Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})_{22}$.

1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2,2-dibromäthylen lässt sich bei -110° mit *n*-Butyllithium in das Lithiumderivat (IX) überführen, welches mit CO_2 die reine Säure (X) vom Schmp. $129-130^{\circ}$ (Zers.) in 69-proz. Ausbeute ergibt. Ausserdem wird das Acetylen (XI) als Produkt einer Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung¹⁰ gebildet.



Das entsprechende Chlorderivat (IX) (Cl statt Br) erleidet bei dieser Temperatur keinen α -Zerfall² und erweist so seine grössere Stabilität gegenüber der Bromverbindung. Andererseits ist (IX) (Cl statt Br) die zerfallsfreudigste in einer Reihe entsprechender *para*-substituierter Diarylderivate². Verlaufen daher die Substituenteneinflüsse in der Chlor- und Bromreihe parallel, so sind auch die anderen α -Bromvinyllithium-Verbindungen (IX) – und zwar leichter – nach diesem Verfahren erhältlich.

Möglichkeiten und Grenzen zur Darstellung der Verbindungen des Typs (I) und ihr chemisches Verhalten sind Gegenstand unserer weiteren Untersuchung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Institut für Organische Chemie,
Universität Heidelberg (Deutschland)

G. KÖBRICH
W. E. BRECKOFF
H. HEINEMANN
ALI AKHTAR

- 1 G. KÖBRICH UND W. DRISCHEL, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 95; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 4 (1965) 74.
- 2 G. KÖBRICH UND H. TRAPP, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 1125; G. KÖBRICH, H. TRAPP UND I. HORNKE, *Tetrahedron Letters*, (1964) 1131.
- 3 G. KÖBRICH UND K. FLORY, *Tetrahedron Letters*, (1964) 1137; G. KÖBRICH, K. FLORY UND W. DRISCHEL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 536; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 3 (1964) 513.
- 4 G. KÖBRICH, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 33.
- 5 G. WITTIG UND H. WITT, *Ber.*, 74 (1941) 1474.
- 6 E. A. BRAUDE UND E. A. EVANS, *J. Chem. Soc.*, (1954) 607.
- 7 H. D. HARTZLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 526.
- 8 Zur Deutung vgl. G. KÖBRICH, H. R. MERKLE UND H. TRAPP, *Tetrahedron Letters*, (1965) 969.
- 9 W. KRESTINSKY, *Ber.*, 59 (1926) 1930.
- 10 Übersicht bei G. KÖBRICH, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 75; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 4 (1965) 49.

Eingegangen den 15. Februar 1965

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 492-494