

STABILE CARBENOIDE

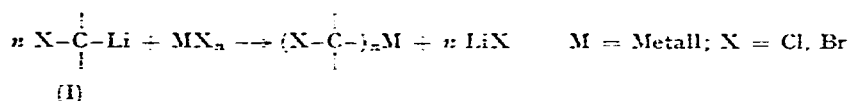
XIX. 1-CHLOR-2,2-DIPHENYLVINYLSILBER*

GERT KÖBRICH, HORST FRÖHLICH und WALTER DRISCHEL

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. November 1965)

In vorangegangenen Arbeiten haben wir die Herstellung der in Tetrahydrofuran (THF) bei tiefer Temperatur stabilen α -Halogenorganyle des Lithiums (I) (Carbenoide¹) beschrieben¹⁻⁸. Aus ihnen lassen sich Carbenoide mit anderen Metallen herstellen, da Alkalimetallorganyle bekanntlich⁹ ganz allgemein mit Salzen von weniger elektropositiven Metallen unter Metallplatztausch reagieren. Von dieser Möglichkeit machte man bereits bei der Synthese verschiedener Quecksilber(II)-Derivate^{1,2,3,8} und bei der Darstellung von Bis(dichlormethyl)zink⁸ aus Dichlormethylithium Gebrauch.



Wir beschreiben hier das im Rahmen einer systematischen Untersuchung studierte Verhalten von 1-Chlor-2,2-diphenylvinylithium (II)^{2,3} gegenüber Silberchlorid.

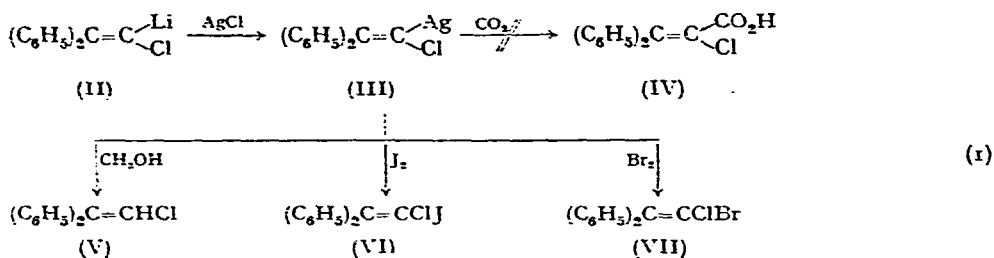
UMSETZUNG VON 1-CHLOR-2,2-DIPHENYLVINYLLITHIUM (II) MIT SILBERCHLORID

Verrührt man eine THF-Lösung des bei -85° stabilen (II) mit überschüssigem oder der äquivalenten Menge Silberchloridpulver, so ist nach 8 Stdn. (und länger) visuell keine Veränderung der Suspension festzustellen. Die Methanolyse liefert 1-Chlor-2,2-diphenyläthylen (V), und die Umsetzung mit Jod oder Brom führt zu den gemischten Dihalogeniden (VI) bzw. (VII) (64% bzw. 77%). Die Carboxylierung ergibt nur 4% der Säure (IV), die man aus (II) in über 90-proz. Ausbeute gewinnen kann². Demnach ist das Kohlenstoffgerüst des Substrates, aber nicht dessen Lithium-Kohlenstoffbindung intakt geblieben.

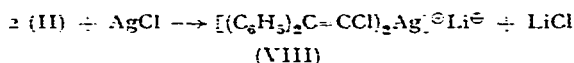
Unterwirft man die Mischung bereits 90 Min. nach Zugabe des Silberchlorids der Carboxylierung, so erhält man 41% der Säure (IV). Hieraus kann man folgern, dass sich aus (II) in mässig schneller – weil heterogener – Reaktion 1-Chlor-2,2-diphenylvinylsilber bildet, welches sich ebenso wie (II) methanolysieren und halogenolysieren, jedoch nicht oder nur langsam carboxylieren lässt.

Das gleiche Verhalten zeigen Lösungen, die man nach beendeter Umsetzung mit Silberchlorid vom Bodenkörper in ein angeschlossenes zweites Gefäss dekantiert.

* XVIII. Mitteilung: Ref. 1.



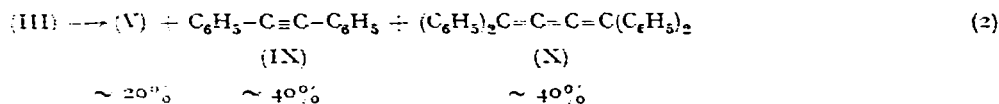
Die hohen Ausbeuten der nach Gl. (1) zu erwartenden Produkte zeigen, dass die Silberverbindung in der Lösung und nicht etwa im Rückstand vorliegt. Die Carboxylierung liefert hier jedoch 14 % Säure (IV), und man isoliert aus der dekantierten Lösung meist erheblich weniger als die stöchiometrische Menge an Silber. Dies kann apparativ bedingt sein oder z.B. von der Beschaffenheit (Alterung) des Silberchlorids, die erfahrungsgemäss eine Rolle spielt, herrühren. Es ist aber auch denkbar, dass neben oder anstelle von (III) eine komplexe Verbindung, etwa der π -Komplex (VIII) für die beobachteten Reaktionen verantwortlich ist, dessen Bildung weniger als ein Mol Silberchlorid erfordern würde.



Zur Klärung setzte man (II) mit $\frac{1}{2}$ Mol Silberchlorid um. Auch diese Menge löst sich nicht vollständig auf. Die Carboxylierung der organische Phase ergibt nun 63 % Säure (IV). Falls also der Komplex (VIII) gebildet wird, so ist er carboxylierbar und besitzt andere Eigenschaften als die oben erhaltene Silberverbindung. Diese wird demnach, wenn auch vielleicht nur idealisiert, durch die Struktur (III) am besten beschrieben. Ob sie in monomerer oder assoziierter Form vorliegt und inwieweit eine π -Komplexbildung mitspielt, bleibt vorerst offen.

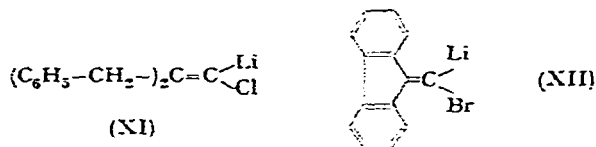
THERMOLYSE VON (III)

Erwärmt man die THF-Lösung von (III) langsam auf Raumtemperatur, so erhält man nach der Hydrolyse (V), Diphenylacetylen (IX) und Tetraphenylbutatrien (X) in einer Gesamtausbeute von 90–100 %.



Die in Gl. (2) angegebenen Zahlenwerte sind nicht sehr genau reproduzierbar und gelten daher *cum grano salis*. Ein Teil des Carbenoids liegt auch bei Raumtemperatur unzersetzt vor, und ein Teil des nachgewiesenen Chlorolefins (V) ist daher auf die Hydrolyse von (III) bei der Aufarbeitung zurückzuführen. Kocht man nämlich die Mischung einige Zeit unter Rückfluss, so erniedrigt sich die Chloräthylen-Menge zugunsten der von Tolan (IX).

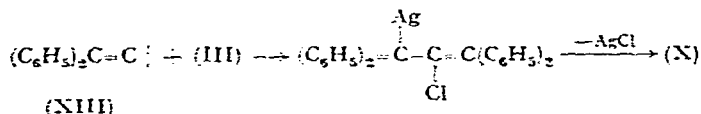
Das Butatrien (X) wird durch dimerisierende α -Eliminierung⁶ aus (III) gebildet. Die Entstehung von "Carben-Dimeren" ist auch bei Lithiumcarbenoiden (I) wohl bekannt. Bei Substraten mit olefinischem Carbenoidkohlenstoff tritt die Dimerisierung jedoch nur dann nennenswert in Erscheinung, wenn als β -Substituenten entweder Alkylgruppen, z.B. (XI)^{6,7}, oder miteinander verknüpfte aromatische Reste, z.B. (XII)^{10,8}, fungieren.



Dagegen wird bei der Thermolyse von 1-Halogen-2,2-diarylvinyllithium-Verbindungen, z.B. (II), in THF ausschliesslich die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu den entsprechenden Diarylacetylenen beobachtet^{9,12}.

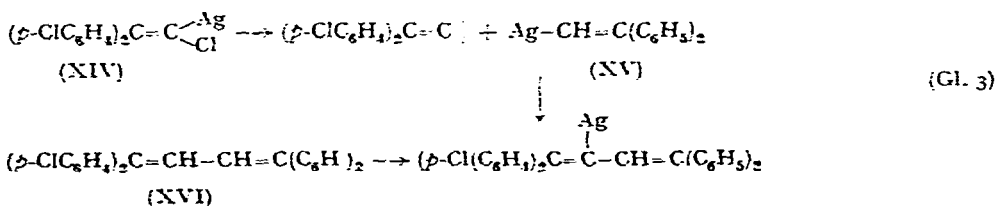
Die Tatsache, dass der Silberverbindung (III) neben dem Zerfall zu (IX) auch die dimerisierende α -Eliminierung zum Kumulen (X) offensteht, zeigt, wie irreführend es wäre, diese Umsetzungen unter Vernachlässigung des produktbestimmenden Einflusses des Metalles als Carben-Reaktionen zu formulieren.

Unter der Annahme eines intermediären Carbens (XIII) liesse sich die Kumulenbildung als Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung von (III) mit nachfolgender β -Eliminierung auffassen:



Dann sollte (XIII) auch zur Insertion in die Silber-Kohlenstoffbindung eines nicht halogenierten Olefins, z.B. von (XV), befähigt sein und bei nachfolgendem Ag-H-Austausch Tetraphenylbutadien (XVI) liefern [analog Gl. (3)].

Zur Prüfung setzte man 2,2-Diphenylvinyllithium in THF bei tiefer Temperatur mit 1 Mol Silberchlorid um, das sich dabei vollständig auflöste. Die bei Raumtemperatur durchgeführte Äthanolyse dieser Lösung von (XV) lieferte 1,1-Diphenyläthylen, daneben aber auch Tetraphenylbutadien. Deshalb thermolyseerte man nicht (III), sondern das Derivat (XIV), welches beim Zerfall ebenfalls ein Kumulen liefert¹³, in Gegenwart von (XV). Das bei einer Carben-Insertion nach Gl. (3) zu erwartende "gemischte" Butadien (XVI) war hierbei nicht nachweisbar.



* (X) entsteht auch bei der Umsetzung von 1,1-Diphenyl-2-nitroäthylen mit Kalium-tert-butanolat in 10-proz. Ausbeute¹¹.

Gegen das Auftreten eines Carbens (XIII) spricht auch die Tatsache, dass bei der Thermolyse von (III) in Gegenwart von Olefinen keine Cyclopropane erhalten werden. Mit Cyclohexen wird nur Tolan (IX) (38%) und Diphenylchloräthylen (V) (59%), jedoch kein Kumulen (X) gebildet. Styrol wird in erheblichem Masse polymerisiert; hierbei entsteht ebenfalls nur ein Gemisch von (IX) (46%) und (V) (40%). Dagegen erhält man in Gegenwart von Äthylvinyläther das "normale" Produktgemisch aus (V), (IX) und (X).

Nach diesen Befunden wird die zu (II) analoge Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung des Carbenoids (III) durch die Anwesenheit der genannten Olefine nicht beeinflusst. Styrol und Cyclohexen blockieren aber die Bildung des Kumulens (X). Dieses Ergebnis lässt sich unter der Annahme verstehen, dass (III) teilweise unter Spaltung der Silber-Kohlenstoffbindung zum Radikal bzw. Radikalpaar (XVII) zerfällt, welches für die Polymerisation zugesetzten Styrols verantwortlich ist und durch den potenten Wasserstoff-Donator Cyclohexen zum Chloräthylen (V) abgesättigt wird. In Abwesenheit dieser Olefine kann sich (XVII) offenbar mit (III) zum Kumulen (X) umsetzen.



Der homolytische Zerfall der Silber-Kohlenstoffvalenz ist wegen ihrer geringen Polarität nicht überraschend. Wir haben ihn bereits früher zur Deutung der unterschiedlichen Produkte und Produktverhältnisse bei der thermischen Decarboxylierung von Silber- bzw. Kaliumsalzen des Typs (XVIII) herangezogen¹¹.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmpp. sind korrigiert. Alle metallorganischen Reaktionen führte man unter Inertgasatmosphäre (Reinst-Stickstoff oder Argon) aus. Die Vorbehandlung der Lösungsmittel geschah nach früheren Angaben^{2,3}. Bei den Metallierungen verwendete man aus *n*-Butylchlorid hergestelltes *n*-Butyllithium in olefinfreiem Petroläther (Sdp. 50–60°). Zur Kälteerzeugung diente entweder ein Dewargefäß mit Methanol als Badflüssigkeit und flüss. Stickstoff als Kühlmittel oder ein Ultrakryomat UK 120 der Firma Messgerätekwerk Lauda, Lauda/Tauber, mit Methylcyclohexan als Badflüssigkeit. Zur Säulenchromatographie verwendete man Aluminiumoxyd (Woelm, neutral), ggf. in deaktivierter Form, und als Eluierungsmittel, falls nicht anders vermerkt, Petroläther (Sdp. bis 40°). Gaschromatographische Analysen führte man mit einem Modell Fraktometer 116 (C-Säule 120°), oder einem Fraktometer F 6/4 (O-Säule 120°) der Fa. Perkin-Elmer & Co., aus.

(1) Darstellung von 1-Chlor-2,2-diphenylvinylsilber (III)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben, bestückt mit Tropftrichter (Druckausgleich), KPG-Rührer (mit Ansatz zur Gaseinleitung) und Tieftemperatur-Thermometer versetzt man 4.3 g (20 mMol) 1-Chlor-2,2-diphenyläthylen (V) in 50 ccm THF und 25 ccm Äther (bei halben Ansätzen wird auch die Lösungsmittelmenge halbiert) bei –85° unter Rühren innerhalb von 15 Min tropfenweise mit 21 mMol Butyllithium und rührt 85 Min nach. Anschliessend fügt man 2.87 g (20 mMol) trockenes, pulverisier-

tes Silberchlorid zu und rührt weitere 8 Stdn. zwischen -85° und -75° (gelegentlich tritt hierbei eine zartgraue Farbe auf). Das gebildete (III) unterwirft man folgenden Umsetzungen.

(a) Carboxylierung. Man fügt einen grossen Überschuss an fein zerstoßenem, feuchtigkeitsfreiem und in einem Erlenmeyerkolben mit flüss. Stickstoff vorgekühltem Trockeneis zu, rührt weitere 10 Min und lässt danach 25 ccm Methanol zutropfen. Man erwärmt die Mischung auf Raumtemp., filtriert, zieht das Lösungsmittelgemisch im Rotationsverdampfer ab und ersetzt es durch Äther. Dreimaliges Ausschütteln mit je 25 ccm verd. Natronlauge, Ansäuern der vereinigten wässr. Phasen, deren Extraktion mit Äther und Verjagen des Lösungsmittels nach Waschen und Trocknen mit Calciumchlorid, erbringt 0.2 g (4%) 2-Chlor-3,3-diphenylacrylsäure (IV) vom Schmp. 133° (Mischprobe¹⁴). Carboxyliert man die gleiche Mischung bereits 90 Min nach Zugabe des Silberchlorids, so resultieren bei analoger Aufarbeitung 2.15 g (41%) (IV) vom Schmp. $134-135^{\circ}$.

Die Carboxylierung nach 24-stdg. Umsetzung mit Silberchlorid bei -66° erbringt ebenfalls 0.2 g (4%) (IV). Der mit Wasser gewaschene Neutralanteil hinterlässt beim Abziehen des Äthers ein gelbes Öl (4.3 g), aus dem sich bei der Säulenchromatographie (Akt. St. I) mit Petroläther und danach mit Cyclohexan insges. 3.14 g (73%) (V) gewinnen lassen, die nach Ausweis des Gaschromatogramms mit Spuren von Tolan (IX) verunreinigt sind.

(b) Umsetzung mit Jod. Man versetzt die Mischung tropfenweise mit einer Lösung von 5.08 g (20 mMol) Jod in THF, rührt weitere 10 Min und entfernt das Kältebad. Die sich beim Erwärmen zunehmend bräunende Mischung wird nach Erreichen der Raumtemp. filtriert, von Lösungsmittel befreit und nach Aufnehmen des Rückstandes in Äther mit wässr. Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der braunen Farbe geschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete organische Phase befreit man vom Solvens und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxyd (Akt. St. IV). Mit Petroläther eluiert man 4.37 g (64%) 1-Chlor-1-jod-2,2-diphenyläthylen (VI) vom Schmp. 67° , das nach Umlösen aus Äthanol (mit Aktivkohle) bei 70° schmilzt (Mischprobe²).

(c) Umsetzung mit Brom. Man versetzt eine nach der Silberchlorid-Zugabe 6 Stdn. bei -85° gerührte und danach innerhalb von 5 Stdn. auf -71° erwärmte Mischung von (III) (aus 10 mMol (II)) mit 3.7 g Brom in 30 ccm CCl_4 und erwärmt anschliessend über Nacht auf Raumtemp. Die weitere Aufarbeitung nach (1b) (Al_2O_3 , Akt. St. II) ergibt 2.25 g (77%) 1-Brom-1-chlor-2,2-diphenyläthylen (VII) vom Schmp. 76.5° (Mischprobe²) und 0.47 g (14%) Tolandibromid vom Schmp. 211° (Mischprobe).

(2) Thermolyse von (III)

(a) Ohne Zusatz. 15 mMol (II) werden nach (1) zur Silberverbindung umgesetzt und nach insges. 20 Stdn. Rühren im Kältebad über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Man versetzt mit 80 ccm Wasser und filtriert vom Niederschlag (2.0 g), den man anschliessend mit heissem Benzol extrahiert, bis die Waschlauge farblos abläuft. Aus den vereinigten Benzolextrakten erhält man beim Einengen 0.98 g Tetraphenylbutatrien (X) vom Schmp. 236° (Mischprobe).

Die organische Phase der Reaktionslösung (1. Filtrat) wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben-

de gelbe Öl (2.1 g) in Petroläther (Sdp. bis 40°) aufgenommen, wobei 80 mg (X) ungelöst bleiben (inges. 1.06 g (40 %) (X)). Die Säulenchromatographie (Akt. St. I) mit (nacheinander) Petroläther, Cyclohexan und Cyclohexan/Benzol (9:1) erbringt indes. 1.70 g eines Gemisches aus Tolan (IX) (Ausb. 40 %) und (V) (Ausb. 20 %) (gaschromatographisch bestimmt).

Ein analoger Ansatz aus 30 mMol (II), den man nach Erwärmen auf Raumtemp. vor der Hydrolyse 2 Stdn. unter Rückfluss kocht, erbringt nach der Aufarbeitung 1.53 g (29 %) (X), 3.27 g (61 %) (IX) und 0.46 g (7 %) (V).

(b) *Mit Styrol.* Zu 40 mMol (II) tropft man ($\leq -80^\circ$) 20.8 g (0.2 Mol) frisch dest. Styrol in 25 ccm Äther und versetzt anschliessend mit 6.3 g (44 mMol) Silberchlorid. Man erwärmt allmählich (ca. 3 Stdn.) auf -40° , entfernt dann das Kältebad und hydrolysiert mit halbkonz. Ammonchloridlösung. Man filtriert, trennt die organische Phase ab und destilliert die Lösungsmittel und das unveränderte Styrol (11.65 g) i.Vak. ab. Die verbleibende, grüne hochviskose Flüssigkeit (14.5 g) enthält kein (X) (keine Absorption bei $420 \text{ m}\mu^{15,16}$). Hiervon kocht man 5.0 g mit Petroläther (Sdp. bis 40°) aus (1.98 g bleiben ungelöst) und chromatographiert den Extrakt an Al_2O_3 (Akt. St. IV) mit dem gleichen Solvens. Das eluierte Gemisch besteht nach gaschromatographischer Analyse aus Tolan (IX) (Ausb. 46 %) und (V) (Ausb. 40 %).

(c) *Mit Cyclohexen.* 40 mMol (II) versetzt man bei -85° mit 25 ccm Cyclohexen und danach mit 5.9 g (41 mMol) Silberchlorid, rührt die Mischung 22 Stdn. im Kältebad, lässt auftauen und arbeitet nach der Hydrolyse analog (Ia) auf. Man erhält 5.07 g (59 %) (V) und 2.73 g (38 %) (IX).

(3) Untersuchung dekantierter Lösungen von (III)

Man benutzt ein Doppelschlenkrohr, dessen zwei Schenkel mit je einem senkrechten Tubus NS 29 für einen KPG-Rührer mit Gaseinleitungsrohr und je einem schrägen Tubus NS 14.5 für einen Tropftrichter mit Druckausgleich bestückt sind. In die Verbindungsbrücke, die ganz in das Kältebad eintaucht, wird ein Glaswollebausch zum Zurückhalten fester Anteile eingebracht. Das Dekantieren geschieht durch Kippen der gesamten Apparatur im Kältebad unter strömendem Argon.

(a) *Methanolyse.* Die aus 2.15 g (10 mMol) (II) nach (1) [jedoch mit der doppelten Menge (20 mMol) Silberchlorid] bereitete Mischung lässt man (ohne Rühren) bei ca. -80° absitzen, dekantiert in den zweiten Schenkel, extrahiert den Rückstand durch Verrühren mit 37.5 ccm THF/Äther (1:1) (ca. 30 Min), dekantiert die Lösung ebenfalls und versetzt die braune, klare organische Phase unter Rühren in der Kälte tropfenweise mit 10 ccm Methanol. Nach weiteren 30 Min erwärmt man auf Raumtemp., filtriert vom abgeschiedenen Silber (68–70 %, bestimmt als Silberoxyd) und chromatographiert den nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand mit Petroläther an Al_2O_3 (Akt. St. II). Man erhält 1.60–1.72 g (77–80 %) (V) vom Schmp. 37–40.5° (Mischprobe), das laut Gaschromatogramm 1–2 % Tolan (IX) enthält.

(b) *Carboxylierung.* Die aus 10 mMol (II) nach (1) hergestellte Silberverbindung dekantiert man bei -85° auf im zweiten Schenkel vorgelegtes, überschüss. Trockeneis, rührt weitere 30 Min bei -75° und versetzt anschliessend mit 10 ccm Methanol. Die Aufarbeitung nach (Ia) ergibt 0.350 g (14 %) (IV) vom Schmp. 135° (Mischprobe) und im Neutralanteil (1.71 g) ein Gemisch von 0.085 g (5 %) Tolan (IX) und 1.625 g (76 %) (V) (gaschromatographisch ermittelt).

Ein analoger Ansatz aus 10 mMol (II) und 5 mMol Silberchlorid liefert 1.62 g (63 %) (IV) vom Schmp. 137–138°, 0.10 g (6 %) (IX) und 0.45 g (21 %) (V).

(c) *Thermische Zersetzung.* Man verfährt analog (3a). Statt der Zugabe von Methanol wird die dekantierte Lösung aus dem Kältebad gehoben und nach Rühren über Nacht durch Absaugen vom gebildeten Niederschlag getrennt. Dieser wird mit Wasser und Benzol und anschliessend mit heissem Benzol gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft; es verbleiben 0.53 g Rückstand (37 %, bez. auf Silberchlorid). Die vereinigten organischen Filtrate werden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Beim Auskochen des gelben, festen Rückstandes bleiben 0.55 g (31 %) (X) vom Schmp. 236° (Mischprobe) ungelöst. Die analog (3a) behandelte petrolätherische Lösung enthält 0.89 g (50 %) (IX) und 0.15 g (7 %) (V).

(d) *Thermische Zersetzung in Gegenwart von Äthylvinyläther.* Man verfährt analog (3c), doch werden in den zweiten Schenkel des Doppelschlenkrohres vor dem Dekantieren 10 ccm frisch dest. Äthylvinyläther eingebracht. Als Produkte erhält man 43 % Silberchlorid, 0.53 g (30 %) (X), 0.93 g (52 %) (IX) und 0.17 g (8 %) (V).

(4) 2,2-Diphenylvinylsilber (XV)

1-Brom-2,2-diphenyläthylen (5.18 g, 20 mMol) in 50 ccm THF und 25 ccm Äther versetzt man bei -85° innerhalb von 15 Min tropfenweise mit 21 mMol *n*-Butyllithium, rührt weitere 85 Min und versetzt mit 2.87 g (20 mMol) trockenem, pulverisiertem Silberchlorid. Die nach weiteren 8 Std. bei -85° vorliegende orange-farbene Lösung (mit einem sehr geringen schwarzen Bodensatz) wird auf Raumtemp. erwärmt, wobei keine visuell feststellbare Veränderung eintritt. Bei Zugabe von 25 ccm Äthanol scheidet sich sofort ein hellgrauer, voluminöser Niederschlag ab, von dem man filtriert. Die Chromatographie des nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes mit Petroläther an Al_2O_3 (Akt. St. III) liefert in den ersten Fraktionen 1,1-Diphenyläthylen vom Schmp. und Misch-Schmp. 3–4°, in den nachfolgenden Fraktionen daneben Tolan (IX) und schliesslich 70 mg (2 %) 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien vom Roh-Schmp. 192–194°. Nach gaschromatographischer Analyse sind 2.98 g (83 %) 1,1-Diphenyläthylen und 0.23 g (9 %) Tolan (IX) entstanden.

Ein analoger Ansatz aus 20 mMol 1-Brom-2,2-diphenyläthylen und 22 mMol *n*-Butyllithium schied schon bei der Silberchlorid-Zugabe einen schwarzen Niederschlag ab (vermutlich Silber aus der Reaktion von AgCl mit überschüss. Butyllithium). Die nach Erwärmen auf Raumtemp. 2 Std. unter Rückfluss gekochte Mischung ergab nach üblicher Aufarbeitung 93 % 1,1-Diphenyläthylen, das nach Ausweis des Gaschromatogramms in geringer Menge Tolan und Benzophenon (Autoxydationsprodukt) enthält, sowie 7 % 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien vom Schmp. und Misch-Schmp. 197° (aus Benzol).

(5) *Thermolyse von 1-Chlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)vinylsilber in Gegenwart von 2,2-Diphenylvinylsilber*

1-Chlor-2,2-bis(*p*-chlorphenyl)äthylen (2.84 g, 10 mMol) und 7.77 g (30 mMol) 1-Brom-2,2-diphenyläthylen löst man in 100 ccm THF und 50 ccm Äther und lässt bei -85° innerhalb von 15 Min 44 mMol *n*-Butyllithium-Lösung zutropfen. Nach weiteren 85 Min fügt man 5.73 g (40 mMol) Silberchlorid hinzu, rührt weitere 8 Std. bei der gleichen Temp., entfernt danach das Kältebad und kocht nach Erwärmen auf

Raumtemp. 2 Stdn. unter Rückfluss. Nach Zugabe von 40 ccm Methanol saugt man den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit Äther, danach mit heissem Benzol. Die vereinigten organischen Lösungen schüttelt man mit Wasser aus, trocknet sie mit Calciumchlorid und erhält nach Abziehen der Lösungsmittel einen gelben, kristallinen Rückstand (11,78 g).

Eine qualitative Produkttrennung ist durch Kombination von Säulenchromatographie und fraktionierter Kristallisation möglich. Hierbei werden 1,1-Diphenyläthylen, 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien und 4,4'-Dichlordiphenylacetylen, die man mittels authentischer Proben identifiziert, nachgewiesen; jedoch wird keine auf (XVI) deutende Verbindung erhalten.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

1-Chlor-2,2-diphenylvinylsilber entsteht bei -85° durch doppelte Umsetzung aus der zugehörigen Lithiumverbindung mit Silberchlorid. Die bei tiefer Temperatur stabile Verbindung zerfällt beim Erwärmen in 1-Chlor-2,2-diphenyläthylen, Diphenylacetylen und Tetraphenylbutatrien, deren Bildungsweisen erörtert werden.

SUMMARY

1-Chloro-2,2-diphenylvinylsilver is formed from the corresponding lithium derivative by metathesis with silver chloride. It is stable at low temperatures but decomposes when allowed to warm up to give 1-chloro-2,2-diphenylethylene, diphenylacetylene, and tetraphenylbutatriene. The mechanism of this reaction, which apparently does not involve a free carbene, is discussed.

LITERATUR

- 1 G. KÖBRICH, K. FLORY UND R. H. FISCHER, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 G. KÖBRICH UND H. TRAPP, *Z. Naturforschg.*, 18b (1963) 1125; *Chem. Ber.*, 99 (1966) 670, 680.
- 3 G. KÖBRICH, H. TRAPP, K. FLORY UND W. DRISCHEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 689.
- 4 G. KÖBRICH UND K. FLORY, *Tetrahedron Letters*, (1964) 1137; *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 G. KÖBRICH, K. FLORY UND W. DRISCHEL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 536; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 3 (1964) 513.
- 6 G. KÖBRICH UND W. DRISCHEL, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 95; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 4 (1965) 74; *Tetrahedron*, 22 (1966) im Druck.
- 7 G. KÖBRICH, W. E. BRECKOFF, H. HEINEMANN UND A. AKHTAR, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 491.
- 8 G. KÖBRICH UND H. R. MERKLE, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 H. GILMAN UND J. M. STRALEY, *Rec. Trav. Chim.*, 55 (1936) 821.
- 10 D. Y. CURTIN UND W. H. RICHARDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4719.
- 11 W. M. JONES UND C. D. BROADDUS, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2316.
- 12 G. KÖBRICH, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 75; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 4 (1965) 49.
- 13 H. TRAPP, Unveröffentlicht.
- 14 G. KÖBRICH UND H. FRÖHLICH, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3637; *Ann. Chem.*, 691 (1966) 68.
- 15 K. BRAND UND A. BUSSE-SUNDERMANN, *Chem. Ber.*, 83 (1950) 119.
- 16 R. KUHN UND H. ZAHN, *Chem. Ber.*, 84 (1951) 566.