

Die Umsetzung von Vinylbromid und substituierten Vinylbromiden mit Lithium in Tetrahydrofuran zu Lithiumacetylen*

Von

Clemens Schöpf und Hans-Jörg Strauß

mitbearbeitet von

Monika Höhn und Anneliese Hutzler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Darmstadt

(Eingegangen am 28. März 1967)

Bei der Umsetzung mit metallischem Li in sied. Tetrahydrofuran (*THF*) entstehen aus 2-Brom-propen und 2-Brom-buten-(1) an Stelle der erwarteten Lithiumalkenyle die Acetylide $R-C\equiv CLi$, wobei allerdings ein größerer Teil des Ausgangsbromids in das entsprechende Alken übergeht. Außerdem wird neben LiBr auch noch eine geringe Menge LiH gebildet, das bei der analogen, zu C_2Li_2 führenden Umsetzung des Vinylbromids in wesentlich größerer Menge entsteht. Die Bildung von Lithiumvinyl konnte nicht beobachtet werden. Auch *cis*-1-Brom-buten-(1) geht in *THF* in das entsprechende Lithiumacetylid über.

In *THF*, das die zu Acetylid führenden Reaktionen offenbar begünstigt, wird schon bei -65° Acetylidbildung aus 2-Brom-propen beobachtet, in Äther aber nur dann, wenn bei Siedetemp. und in höherer Konzentration als bei der Darstellung der Lithiumalkenyle bisher üblich gearbeitet wird.

Die Acetylide, deren Bildungsmechanismus diskutiert wird, werden mit verschiedenen Ketonen umgesetzt.

Phenylacetylen und Octin-(1) geben mit metall. Li in sied. *THF* die entsprechenden Acetylide. Der dabei verfügbar werdende Wasserstoff führt einen Teil der Ausgangsverbindungen in Äthylbenzol bzw. Octen-(1) über; LiH oder Wasserstoff entsteht dabei nicht. Acetylen selbst greift unter diesen Bedingungen Li nur oberflächlich an.

* Dem verehrten Kollegen Professor Dr. Dr. h. c. *F. Wessely* zum 70. Geburtstag in Freundschaft gewidmet.

Reaction of metallic lithium with 2-bromo-propene and 2-bromo-but-1-ene in boiling tetrahydrofurane yields acetylides of the structure $R-C\equiv C-Li$ instead of the expected lithium alkenes. To a larger extent, however, the starting material is converted to the corresponding alkene. Besides $LiBr$ a small amount of LiH is formed. In the analogous reaction with vinyl bromide leading to C_2Li_2 an essentially larger amount of LiH is formed, whereas the formation of lithium vinyl was not observed. *cis*-1-Bromo-but-1-ene in *THF* similarly gives the corresponding lithium acetylid. *THF* obviously favours the reactions leading to acetylides, e.g. at $-65^\circ C$ formation of the acetylid from 2-bromo-propene can be observed. In diethyl ether however formation of acetylides requires reflux temperature and concentrations higher as usual for the preparation of lithium-alkenyles.

The mechanism of the acetylid formation as well as the reaction of the acetylides with certain ketones are described. On treatment of phenylacetylene and octene-1 with metallic lithium in boiling *THF* the corresponding acetylides are obtained. Some of the starting material is converted into ethylbenzene and octene-1 respectively. LiH or H_2 are not formed. Under the same conditions lithium is only slightly affected by acetylene.

Läßt man ungesättigte Bromide $R-CBr=CH_2$, wie z. B. 2-Brompropen (1), auf Lithium in Äther einwirken, so bilden sich nach Gleichung (A), wie zu erwarten, die Lithium-alkenyle $R-CLi=CH_2$, die mit Kohlendioxid in die entsprechenden α,β -ungesättigten Säuren, mit Carbonyl-Verbindungen in ungesättigte Alkohole übergehen¹.

Arbeitet man dagegen in siedendem Tetrahydrofuran (*THF*) als Lösungsmittel, so entstehen, wie wir zufällig bei synthetischen Arbeiten fanden, anstelle der Lithiumalkenyle die Lithiumacetylide der allgemeinen Formel $R-C\equiv C-Li$, die mit Ketonen die entsprechenden Alkohole mit dreifacher Bindung liefern². Wir beschreiben im folgenden die Umsetzungen des 2-Brompropens und des 2-Brombutens-(1) sowie zweier weiterer ungesättigter Bromide, die nicht der erwähnten Formel eines α -substituierten Vinylbromids entsprechen, des *cis*-1-Brombutens-(1) und des Vinylbromids, die aber unter den erwähnten Bedingungen ebenfalls in

¹ A. D. Petrov und G. I. Nikishin, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **93**, 1049 (1953); zit. nach Chem. Abstr. **49**, 841 (1955). A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov und N. V. Novikova, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **96**, 289 (1954); Chem. Abstr. **49**, 5276 (1955). E. A. Braude und E. A. Evans, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3333.

² 2-Brom-3-methyl-buten-(2), das nicht ohne weiteres in ein Acetylid übergehen kann, läßt sich dagegen, allerdings bei -30° , nach G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **85**, 99 (1963) auch in *THF* in normaler Reaktion in die entsprechende Lithium-Verbindung $(CH_3)_2C=CLi-CH_3$ überführen.

Lithiumacetylide übergehen. Um Klarheit über verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zu erhalten, war außerdem eine Untersuchung der Einwirkung von Acetylenen auf metallisches Lithium in siedendem *THF* erforderlich; diese Kontrollversuche wurden mit Phenylacetylen, Octin-(1) und Acetylen durchgeführt.

Umsetzung von Verbindungen $R-CBr=CH_2$ mit Lithium in Tetrahydrofuran

Genauer untersucht haben wir die Umsetzung von *2-Brom-propen* (1) mit Lithium in *THF*. Die Ergebnisse dreier Versuche sind in der Tab. 1

Tabelle 1. Bei der Umsetzung von 2-Brom-propen mit Lithium entstanden, auf 100 Äquiv. verbrauchtes Lithium bezogen³:

in Versuch	1	2	3
1. Lithiumacetylid + LiH (Äquiv.)	23	23,5	23
2. Acetylid (Mol)	19	17,5	19
3. LiH (Mol)	4	6	4
4. LiBr (Mol)	77	77	77
5. Propen (Mol)	— ^a	— ^a	33,3

^a nicht bestimmt

in der Weise wiedergegeben, daß die Ausbeuten an Reaktionsprodukten auf 100 Äquiv. bei der Umsetzung verbrauchten metallischen Lithiums umgerechnet wurden.

Läßt man 2-Brom-propen zu in *THF* suspendiertem Lithium zutropfen, wobei der Reaktionsansatz bald zum Sieden kommt, so müssen bis zur Auflösung von 100 Äquiv. Lithium 72—83 Mol 2-Brom-propen zugegeben werden. Dabei gehen, wie die Tab. 1 zeigt, von 100 Äquiv. verbrauchten Lithiums nur 18—19 in Lithium-methylacetylid (4) über, während gleichzeitig (nach Versuch 3) 33,3 Mol Propen auf 100 Äquiv. verbrauchten Lithiums, d. h. 1,77 Mol pro Mol gebildetes Lithium-methylacetylid aus dem Reaktionsansatz entweichen.

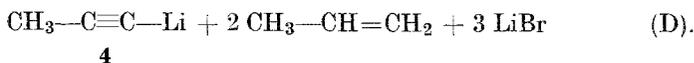
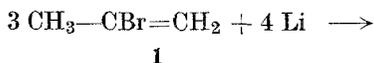
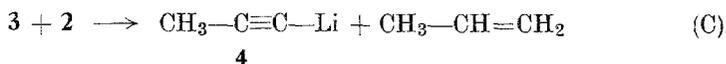
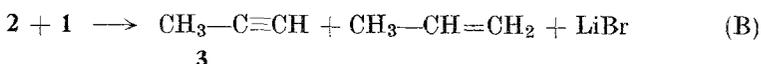
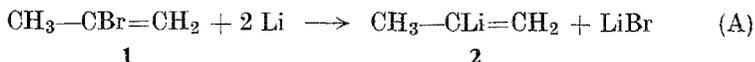
Über das gebildete Acetylid hinaus liegt noch eine kleine, 4—6 Äquiv. entsprechende Menge Lithium in gleichfalls mit Alkohol oder Wasser hydrolysierbarer Form vor. Es dürfte sich dabei in Analogie zu unseren Versuchen

³ Die Werte der Tab. 1 sind aus den Daten der Tab. 3 des Versuchsteils umgerechnet. Sie haben nicht die Genauigkeit exakter analytischer Bestimmungen, so daß z. B. im Versuch 1 die aus der Differenz von 1. gegen 100 errechnete LiBr-Menge um 7% höher ist als die nach der Menge des zugesetzten 2-Brom-propens maximal mögliche Menge von 72 Mol. Die Werte genügen aber, um die Hauptwege der Reaktion mit einer relativen Genauigkeit von einigen Prozenten zu kennzeichnen.

mit Vinylbromid um Lithiumhydrid handeln, dessen Bildung wir allerdings nur im letzteren Falle einwandfrei nachgewiesen haben. Der Rest des Lithiums wird als Lithiumbromid gefunden.

Versucht man, sich aus diesen Daten ein Bild von dem Reaktionsverlauf zu machen, so muß man wohl davon ausgehen, daß, wie in Äther, auch in *THF* der erste Reaktionsschritt die Bildung des Lithiumalkenyls **2** nach Gl. (A) ist. Letzten Endes müssen aber anschließend verschiedene Weiterreaktionen nebeneinander herlaufen, da die Reaktionsprodukte, insbesondere das quantitativ erfaßte Acetylid und Lithiumhydrid, nicht in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen.

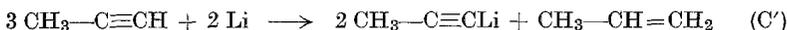
Schon auf der Stufe des nach (A) gebildeten Lithiumalkenyls (**2**) könnte sich die Reaktion so verzweigen, daß ein kleinerer Teil in einer weiter unten diskutierten Reaktion LiH abspaltet. Für den überwiegenden Teil des primär gebildeten Lithiumalkenyls erfolgt die Weiterreaktion zum Acetylid aber offenbar so, daß nach einer in vielen Fällen beobachteten Reaktion⁴ die gebildete lithiumorganische Verbindung (**2**) — als starke Base — aus noch nicht umgesetztem 2-Brom-propen nach (B) unter Entwicklung von Propen Bromwasserstoff zum Propin (**3**) abspaltet. Schließlich geht **3** durch rasche Umsetzung mit weiterem Lithiumalkenyl nach Gl. (C) unter Entwicklung eines weiteren Mols Propen in das durch Umsetzung mit Ketonen und — quantitativ — durch Titration nachgewiesene Lithium-methylacetylid (**4**) über. Als Gesamtgleichung für diese Reaktionsfolge aus $2 \times$ (A), (B) und (C) ergibt sich die Gl. (D):



⁴ Vgl. z. B. den Übergang von Vinylbromid in Li_2C_2 mit Phenyllithium: *G. Wittig* und *G. Harborth*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 306 (1944) oder Butyllithium: *H. Gilman* und *A. H. Haubein*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1420 (1945); von β -Brom-styrol in $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—Li}$ mit Phenyllithium, der allerdings nur in Äther, nicht aber in Petroläther so verläuft: *H. Gilman*, *W. Langham* und *F. W. Moore*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2327 (1940), *G. Wittig* und *H. Witt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1480 (1941).

Dabei erscheint es möglich, daß **3**, das auch in einem durch das Reaktionsgemisch geleiteten Stickstoffstrom nicht nachweisbar ist, überhaupt nicht frei auftritt, weil das aus **1** Halogenwasserstoff abspaltende Lithiumalkenyl **2** vermutlich — wie die Lithiumalkyle — als Polymeres vorliegt, so daß **1** bei der Reaktion mit **2** auch gleichzeitig auf das nach (C) erforderliche überschüssige **2** trifft. Die Reaktionen (B) und (C) würden dann praktisch gleichzeitig ablaufen.

Über den *Mechanismus* der Halogenwasserstoffabspaltung aus 2-Brompropen sagt die Gleichung (B) natürlich nichts aus. Es könnte z. B. auch **2** zunächst in **1** ein H-Atom durch Li ersetzen⁵ und dann könnte intramolekular LiBr abgespalten werden; an der Gesamtgleichung (D) würde dadurch nichts geändert. Ebenso wenig ändert sich etwas an der Gesamtgleichung, wenn das nach (B) gebildete Methylacetylen nicht mit Lithium-alkenyl, sondern mit metallischem Li zum Acetylid reagieren würde, wobei der dabei verfügbar werdende Wasserstoff entsprechend unseren Kontrollversuchen mit Octin-(1) zur Reduktion eines weiteren Mols Methylacetylen zur Äthylenstufe nach der Gleichung



verwandt würde. Aus $3 \times (\text{A})$, $3 \times (\text{B})$ und (C') ergibt sich wiederum die Gesamtgleichung (D).

Nach (D) müssen auf 1 Mol gebildetes Acetylid 2 Mol Propen entstehen und von dem eingesetzten Lithiummetall finden sich nur 25% im Lithium-methylacetylid (**4**) wieder. Der Versuch ergab, daß, wie bereits erwähnt, die Ausbeute an Lithium-methylacetylid bezogen auf das eingesetzte Lithium bei 18—19% lag, also unter der bei Annahme einer ausschließlichen Reaktion des Lithiums nach (D) maximal möglichen Menge von 25%. Die Menge des abgespaltenen und als Dibromid präparativ isolierten Propens lag ebenfalls unter der nach (D) zu erwartenden Menge.

Bezogen auf das gebildete Lithium-methylacetylid wurden 1,77 Mol, d. h., da Verluste bei der präparativen Aufarbeitung kaum ganz zu vermeiden sind, mindestens 1,8 Mol Propen pro Mol Acetylid erhalten, während bei ausschließlichem Verlauf der Acetylid-Bildung nach (D) etwas mehr, nämlich 2 Mol pro Mol Acetylid entstehen sollten.

Tatsächlich könnte auch primär ein noch größerer Anteil an Propen gebildet werden, der aber dann nicht in Erscheinung tritt, wenn er nach der Gleichung



⁵ In der Gruppierung >C=CClH ist der Wasserstoff sehr leicht mit lithiumorganischen Verbindungen durch Li ersetzbar [G. Wittig und Mitarb., vgl. ⁴], ebenso in der Gruppierung >C=CBrH schon bei -95° : G. Köbrich, W. E. Breckhoff, H. Heinemann und A. Akhtar, J. organometal. Chem. **3**, 492 (1965). Vgl. ferner G. Köbrich und Mitarb., Angew. Chem. **79**, 15 (1967); eine analoge Ersetzbarkeit eines in der Gruppierung —CH=CCl— vorliegenden Wasserstoffs wird mehrfach in der Literatur diskutiert.

reagieren würde, die der neuerdings beobachteten Umsetzung von 1-Alkenen mit fein verteiltem Li⁶ zu Lithiumacetylen und LiH entspricht.

Dabei wurde allerdings gerade beim Propen bei der Umsetzung im Autoklaven keine Reaktion beobachtet⁶. Wir vermuten aber, daß diese — an sich schwer verständliche — Ausnahmestellung des Propens gegenüber Buten-(1) und höheren 1-Alkenen im vorliegenden Fall darauf beruhte, daß hier nicht wie bei anderen 1-Alkenen ein „promotor“ zugesetzt wurde, dessen Aufgabe es offenbar ist, die Oberfläche des Lithiums anzuätzen und dadurch für den Angriff des Alkens leicht zugänglich zu machen. In unseren Versuchen dürfte das 2-Brompropen die Rolle eines „promotors“ gespielt haben. So glauben wir, daß die Übertragung des Verhaltens der höheren 1-Alkene auf das Propen trotz des erwähnten negativen Befundes in unserem Falle zulässig ist. Allerdings muß man auch annehmen, daß genügend viel Propen an der Oberfläche des Li zur Reaktion kommt, bevor es in den Gasraum entweicht, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Danach wäre die durch Titration gefundene Menge von 4 Mol LiH⁷ ein Maß für den nach der Nebenreaktion (E) gebildeten Anteil an Acetylid und damit zugleich für einen nicht in Erscheinung tretenden, aber intermediär gebildeten Anteil an Propen. Von den im Versuch 3 der Tab. 1 auf 100 Äquiv. verbrauchten Lithiums entstandenen 19 Mol Acetylid wären dann, da ja nach (E) einem Mol LiH nur $\frac{1}{3}$ Mol Acetylid entspricht, $4:3 = 1,3$ Mol, also weniger als 7% auf diesem Nebenweg entstanden⁸. Nur das restliche Acetylid (17,7 Mol) würde nach Gl. (D) unter gleichzeitiger Bildung von 2 Mol Propen entstehen, von dem 1,3 Mol nach (E) weiterreagieren würden. Danach müßten bei der Umsetzung 35,4 Mol abzüglich 1,3, also rund 34 Mol Propen entweichen. Präparativ als Dibromid isoliert wurden in sehr guter Übereinstimmung mit dieser Überlegung 33,3 Mol. Es scheint uns daher die Annahme denkbar, daß neben der Hauptreaktion (D) in geringem Umfang auch die Reaktion (E) abläuft.

Aus der Menge des 2-Brompropens, das man bis zur völligen Umsetzung von 100 Äquiv. Li zusetzen muß, und aus der Menge des gebildeten Lithiumbromids können u. E. keine Schlüsse gezogen werden. Es wird von beiden mehr benötigt bzw. gebildet, als für die Entstehung von 19 Mol Acetylid erforderlich ist. Die überschüssige Menge dürfte in Nebenreaktionen, möglicherweise z. B. in einer Wurtz-Synthese, verbraucht werden⁹.

Die vorstehende durch die Versuche von *Skinner, Peterson* und *Logan*⁶ nahegelegte Deutung der Nebenreaktion der LiH-Bildung ist allerdings vielleicht nicht die einzig mögliche.

⁶ *D. L. Skinner, D. J. Peterson* und *T. J. Logan*, *J. org. Chem.* **32**, 105 (1967).

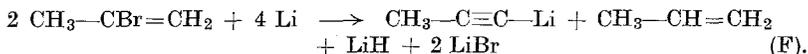
⁷ Da LiH in *THF* sehr schwer löslich ist, könnte es die Trübung in der Reaktionsmischung darstellen und erhalten bleiben, weil es — wenn überhaupt unter diesen Bedingungen — mit Acetylen wesentlich langsamer reagiert als das leicht lösliche primär gebildete Lithiumisopropenyl.

⁸ Im Versuch 1 wären es 7,3, in Versuch 2 11,4%.

⁹ Eine solche Wurtz-Synthese ist zu 36% d. Th. bei der Einwirkung von Li in Äther auf ein 1-Bromalken, das Isobutenylbromid, beobachtet worden (*E. A. Braude* und *C. J. Timmons*, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 2000), merkwürdigerweise jedoch nicht bei der analogen Umsetzung des *cis*-1-Brompropens (*E. A. Braude* und *J. A. Coles*, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 2078).

Eine andere, wenn auch experimentell noch nicht untermauerte Möglichkeit wäre noch die, daß neben (D) eine Nebenreaktion abläuft, bei der pro Mol gebildetes Acetylid neben LiH nur 1 Mol Propen entsteht.

Sie könnte so zustande kommen, daß nach (A) gebildetes Lithiumisopropenyl (2) unter unseren Reaktionsbedingungen LiH abspaltet, so wie das Lithiumalkyle bei etwas erhöhter Temperatur tun¹⁰, und auf diesem Wege in das Acetylen 3 übergehen, das dann nach (C) das Acetylid 4 bildet. Die Gesamtgleichung würde in diesem Falle lauten



Es würde dann nur 1 Mol Propen pro Mol des auf diesem Wege gebildeten Acetylids entweichen, und die Gesamtmenge des entweichenden Propens würde sich aus dem nach (D) und aus dem nach (F) gebildeten Propen zusammensetzen. Den in Versuch 3 titrierten 4 Mol LiH würden nach (F) 4 Mol des gebildeten Acetylids entsprechen und $19 - 4 = 15$ Mol Acetylid wären nach (D) entstanden. Dem ersteren Anteil würden 4 Mol Propen, dem zweiten $2 \times 15 = 30$ Mol Propen entsprechen; insgesamt würden danach bei diesem Reaktionsablauf gleichfalls 34 Mol Propen entstehen, was wiederum sehr gut mit der präparativ isolierten Menge von (wie bereits erwähnt) 33,3 Mol übereinstimmt. Aber auch in diesem Falle wäre (D) die zu 80% ablaufende Hauptreaktion.

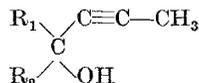
Zum *präparativen Nachweis* des demnach in der Hauptmenge nach der Gesamtgleichung (D) entstandenen Acetylids 4 wurde die Lösung in THF mit Acetophenon, Benzophenon, Fluorenon, 1-Phenacyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und *rac.* 1.3-Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinonyl-(1)]-aceton umgesetzt. Die durch die Formeln 5—9 wiedergegebenen Umsetzungsprodukte wurden durch IR- und NMR-Spektren und durch chemische Umwandlungen in der im Versuchsteil beschriebenen Weise als Acetylen-carbinole charakterisiert und ihre Konstitution gesichert. Die Ketone wurden dabei in einem Verhältnis von höchstens 12,5 Mol pro 100 Äquiv. eingesetztes Li angewandt, so daß angesichts der erwähnten Ausbeute von 18 bis 19% an Lithium-methylacetylid aus 100 Äquiv. Li sich das Acetylid immer im Überschuß befand¹¹.

Im Falle des Reaktionsproduktes aus Acetophenon, des 2-Phenylpentin-(3)-ols-(2) (5), haben wir die gleiche, bei 41—42,5° schmelzende

¹⁰ Lithiumäthyl z. B. ab 90° und Lithiumbutyl ab 80°: *K. Ziegler* und *H.-G. Gellert*, *Ann. Chem.* **567**, 179 (1950). Die Bildung von LiH aus Lithiumäthyl bei 120° war schon von *Th. Thomson* und *Th. S. Stevens*, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 556 erwähnt worden. Zur LiH-Abspaltung aus Lithium-*n*- und -*iso*-butyl, vgl. ferner *D. Bryce-Smith*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 1712, *W. H. Glaze*, *J. Lin* und *E. G. Felton*, *J. org. Chem.* **30**, 1258 (1965), **31**, 2643 (1966); *H. Glaze* und *G. M. Adams*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4653 (1966) sowie *R. A. Finnegan* und *H. W. Kutta*, *J. org. Chem.* **30**, 4138 (1965).

¹¹ Anzeichen für das Vorhandensein von Umsetzungsprodukten mit Lithium-isopropenyl (2) oder mit dem isomeren, möglicherweise aus Propen durch eine Substitution in Allylstellung durch 2 entstandenen Lithiumallyl, waren in den Reaktionsprodukten nicht festzustellen.

Verbindung auch durch Umsetzung von Acetophenon mit der Grignard-Verbindung des Methylacetyls erhalten, wodurch die Konstitution des in der *THF*-Lösung vorhandenen Lithium-methylacetyllids **4** nochmals sichergestellt ist.

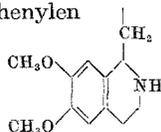


5: $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$

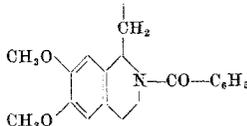
6: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$

7: $\text{R}_1 + \text{R}_2 = o\text{-Biphenylen}$

8: $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 =$



9: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3\text{O}$



2-Brom-buten-(1), das wir aus anderen Versuchen zur Verfügung hatten, verhält sich gegen Li in *THF* ganz analog dem 2-Brom-propen. Auf 100 Äquivalente eingesetztes Li wurden bis zu seiner Auflösung 76 Mol 2-Brom-buten-(1) benötigt. Auch hier waren von dem eingesetzten Li nur 18% in Lithium-äthylacetylid übergegangen; 8,8%, also etwas mehr als im Falle des 2-Brom-propens, wurden an einer mit Wasser LiOH liefernden Verbindung nachgewiesen, die auch hier LiH sein dürfte.

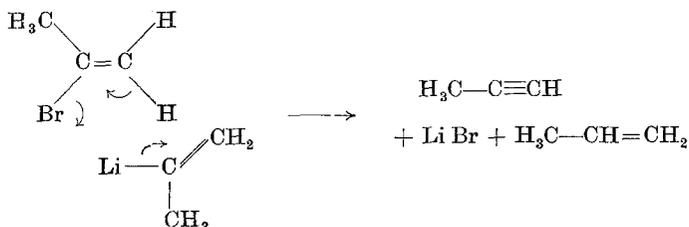
Durch Umsetzung mit *rac.* 1.3-Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly-(1)]-aceton wurde das **9** analoge ($-\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$ statt $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$) Acetylen-carbinol erhalten, das auch entstand, als das Keton mit der Grignard-Verbindung aus Butin-(1) umgesetzt wurde.

Umsetzung von *cis*-1-Brom-buten-(1) mit Li in *THF*

Bei 1-Brom-alkenen ist beim Arbeiten in Äther bereits mehrfach die Bildung von Lithiumacetylliden als Nebenreaktion beobachtet worden¹².

¹² Vgl. den Übergang von *cis*- und *trans*- β -Brom-styrol mit Li in Lithium-phenylacetylid neben der bevorzugten Bildung von Styryl-lithium im Verhältnis 1 : 4 [*G. F. Wright*, *J. org. Chem.* **1**, 457 (1936)], die analoge Bildung der Grignard-Verbindung des Phenylacetyls aus β -Bromstyrol [*M. Tiffeneau*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **135**, 1346 (1902) = *Chem. Zbl.* **1903**, I, 328] sowie die Bildung von Lithium-methylacetylid neben Lithium-propenyl im Verhältnis 1 : 5 aus *cis*-1-Brom-propen [*E. A. Braude* und *J. A. Coles*, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 2078 sowie *D. Y. Curtin* und *J. W. Crump*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1922 [1958]]. Beim 1-Brom-2-methyl-propen, das nicht ohne weiteres in ein Acetylen übergehen kann, wird die Lithiumalkenylverbindung — hier allerdings daneben auch das Produkt einer *Wurtz*-Synthese — erhalten [*E. A. Braude* und *C. J. Timmons*, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 2000].

In *THF* dürfte sie wiederum die Hauptreaktion darstellen. Jedenfalls geht das *cis*-1-Brom-buten-(1) in ganz analoger Weise wie das isomere 2-Brom-buten-(1) bei der Umsetzung mit Li in *THF* in das Lithium-äthylacetylid über. Wenn auch hier — was wir in diesem Falle allerdings weder quantitativ noch so eingehend wie im Falle des 2-Brom-propens untersucht haben — primär gebildetes Lithium-butenyl aus noch unverändertem 1-Brom-buten-(1) HBr abspaltet, dann kann dafür kein cyclischer Mechanismus gelten, wie er für den Fall einer Grignard-Verbindung eines gesättigten Halogenids von *M. S. Kharasch* und *O. Reinmuth* formuliert wurde¹³, und wie er in der Übertragung auf 2-Brom-propen durch die folgenden Formeln wiedergegeben wird.



Ein solcher Mechanismus ist nur bei *cis*-Stellung des Halogens und eines Wasserstoffatoms an der Doppelbindung des Alkenylbromids möglich, die aber im *cis*-1-Brom-buten-(1) ebensowenig vorliegt wie in dem nach *Braude* und *Coles* ebenfalls zur Acetylidbildung befähigten *cis*-1-Brom-propen¹².

Umsetzung von Vinylbromid mit Li in *THF*

Die Umsetzung von metallischem Li in siedendem *THF* mit *Vinylbromid* ergibt zwar auch an Stelle des erwarteten Lithiumvinyls das entsprechende Acetylid C_2Li_2 , sie verläuft aber in verschiedener Hinsicht doch anders als die geschilderte Umsetzung des 2-Brom-propens und 2-Brom-butens-(1). Das gilt schon für das äußere Bild der Umsetzung. Während nämlich bei den genannten Bromiden das Li sich auflöst und die entstandenen Lithium-acetylide in einer nur schwach, vermutlich durch LiH, getrübbten Lösung vorliegen, scheidet sich im Fall des Vinylbromids bald eine graue, unter dem Mikroskop durchscheinende, amorphe Substanz auf der Oberfläche des Lithiums aus, das sich allmählich ganz in diesen in *THF* auch in der Wärme praktisch unlöslichen Niederschlag verwandelt. Die *THF*-Lösung selbst enthält keine lithiumorganischen Verbindungen oder LiH, denn sie zeigt bei der Hydrolyse mit Wasser

¹³ In: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice Hall, Inc. New York, 1954, S. 1052.

keine alkalische Reaktion¹⁴. In ihr ließ sich nur LiBr nachweisen: außerdem enthält sie eine geringe Menge eines intensiv gelben Kohlenwasserstoffs sowie farblose Kohlenwasserstoffe, die wir nicht weiter untersucht haben.

Der in *THF* unlösliche Niederschlag lieferte bei der Hydrolyse mit Methanol oder Wasser *Acetylen*, das quantitativ bestimmt wurde. Daß es in dem Niederschlag ausschließlich als Li_2C_2 vorliegt, geht daraus hervor, daß die Umsetzung mit Benzophenon, bei der als Lösungsvermittler Dimethylformamid (*DMF*) zugesetzt werden mußte¹⁵, in einer Menge, die 87% des durch Titration bestimmten Acetylens entsprach, zwar das Umsetzungsprodukt von Li_2C_2 , das *1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4)*, aber kein Äthynyl-diphenylcarbinol, also kein Umsetzungsprodukt von $\text{HC}\equiv\text{CLi}$ lieferte¹⁶. Auch Diphenyl-vinylcarbinol war in dem Reaktionsprodukt nicht nachzuweisen; Lithiumvinyl war also auch nicht in dem Niederschlag enthalten.

Außer Li_2C_2 enthält der Niederschlag LiH. Bei der Zersetzung mit Wasser wird wesentlich mehr LiOH gefunden, als aus der dem nachgewiesenen Acetylen entsprechenden Menge Li_2C_2 entstehen kann. Daß es sich bei der hydrolytisch LiOH liefernden Verbindung um LiH handelt, geht daraus hervor, daß bei der Umsetzung des Niederschlags mit Benzophenon neben dem erwähnten Tetraphenyl-butindiol *Benzhydrol*, also das Reduktionsprodukt des Benzophenons isoliert wurde. Die präparativ isolierte Menge entsprach dabei 83% des durch Titration nachgewiesenen LiH¹⁷. Schließlich gab der Niederschlag bei der Zersetzung mit ammoniakalischer Cu^{I} -Lösung, die das entwickelte Acetylen absorbiert, die nach den Titrationen zu erwartende Menge eines Gases, das, da Lithiumvinyl nicht vorhanden ist, Äthylen also nicht entstehen kann, offenbar Wasserstoff war.

Die Zusammensetzung des Niederschlags, in dem an sonstigen Lithium-Verbindungen nur noch etwas LiBr nachzuweisen war, während die Hauptmenge des entstandenen LiBr im *THF* gelöst blieb, und der gewichtsmäßig das 2,3- bis 2,5fache des eingesetzten Li ausmacht, schwankt stark von Versuch zu Versuch, was vielleicht mit der leichten Flüchtigkeit des Vinylbromids

¹⁴ Nur in *einem* Fall wurde eine geringe Menge Alkali in der mit Wasser versetzten *THF*-Lösung gefunden.

¹⁵ Lithiumalkenyle reagieren an sich mit *DMF* nach *E. A. Braude* und *E. A. Evans*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 3334, zu ungesättigten Aldehyden. Das im *DMF* gelöste Benzophenon reagiert aber offenbar noch wesentlich rascher.

¹⁶ C_2HLi reagiert in Dimethylsulfoxid mit Acetophenon zu Methyl-äthynyl-phenyl-carbinol: *J. Kriz, M. J. Beneš* und *J. Peška*, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* **32**, 398 (1967).

¹⁷ Wir haben uns außerdem in einem Kontrollversuch davon überzeugt, daß unter unseren Bedingungen LiH Benzophenon zu *Benzhydrol*, bei genügend langer Reaktionsdauer zu 98% d. Th., reduziert.

und des intermediär entstehenden Acetylens — das sich hier im Gegensatz zu den Versuchen mit 2-Brom-propen bei der Umsetzung in der Gasphase qualitativ nachweisen ließ — zusammenhängt. Gewichtsmäßig schwankte der Gehalt des Niederschlags an Li_2C_2 zwischen 40 und 29%, an LiH zwischen 13 und 20 und an LiBr zwischen 17 und 18%. Der fehlende Rest (29 bzw. 36 Gw%) kann nur *THF* sein, das aber in dem Niederschlag so festgehalten wird, daß es auch im Hochvak. nicht abgegeben wird.

Ein einfaches stöchiometrisches Verhältnis zwischen einzelnen Komponenten war nicht zu erkennen. Auch hier laufen offenbar verschiedene Reaktionen nebeneinander her.

Die Ausbeuten an den Reaktionsprodukten Li_2C_2 und LiH sind, bezogen auf 100 Äquiv. verbrauchten Lithiums, in der Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Bei der Umsetzung von Vinylbromid mit Li entstanden auf 100 Äquiv. verbrauchtes Li bezogen¹⁸:

in Versuch	1	2	3
1. Lithiumacetylid + LiH (Äquiv.)	65	56	71
2. Acetylid (Äquiv. $\equiv\text{CLi}$)	37	23	28
3. LiH (Mol)	28	33	43
4. LiBr (Mol)	35	45	29

Im Versuch 3, der in einem geschlossenen System durchgeführt wurde, entstanden auf 1 Äquivalent $\equiv\text{CLi}$ 0,25 Mol eines Gases, das Äthylen gewesen sein dürfte, da die Gruppierung $\equiv\text{CH}$ nach unseren Kontrollversuchen mit metall. Li keinen Wasserstoff gibt.

Wie man sieht, besteht ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Versuchen mit 2-Brom-propen darin, daß, bezogen auf die $\equiv\text{CLi}$ -Gruppierung, viel mehr LiH gebildet wird als dort. In den Versuchen 1—3 der Tab. 2 sind es 0,77, 1,45 bzw. 1,50 Mol LiH pro Äquivalent $\equiv\text{CLi}$, während bei der Umsetzung von 2-Brom-propen nur 0,22, 0,34, 0,21 Mol LiH pro Äquivalent $\equiv\text{CLi}$ in einer Nebenreaktion gebildet wurden¹⁹.

Angesichts der stark streuenden Werte können die Versuche mit Vinylbromid nur als Vorversuche gewertet werden, die noch durch — voraussichtlich besser reproduzierbare — Versuche im Autoklaven und quantitative Bestimmungen auch der gasförmigen Reaktionsprodukte sowie durch Untersuchung des Verhaltens von auf anderem Wege dargestelltem Lithiumvinyl ergänzt werden müssen²⁰. Trotzdem lassen sich schon jetzt einige Aussagen machen.

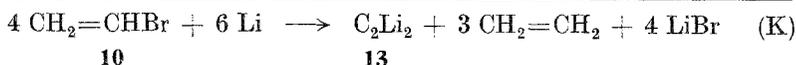
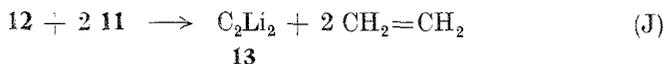
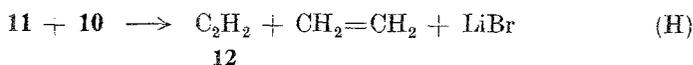
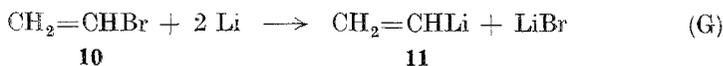
¹⁸ Die Werte der Tab. 2 sind aus den Daten der Tab. 4 des Versuchsteils umgerechnet.

¹⁹ Dementsprechend geht bei den Vinylbromid-Versuchen auch weniger Li in LiBr über. Es wurden nur 30—45% des eingesetzten Li als LiBr gefunden, bei den Versuchen mit 2-Brom-propen aber im Durchschnitt fast doppelt so viel, nämlich mehr als 70%.

²⁰ Aus äußeren Gründen ist es uns z. Zt. nicht möglich, diese Versuche durchzuführen.

Zunächst geht aus den Versuchen hervor, daß die Hauptreaktion nicht analog wie bei den Versuchen mit 2-Brom-propen so verlaufen kann, daß primär analog (A) Lithiumvinyl (**11**) nach (G) entsteht, das weiter analog (B) mit Vinylbromid (**10**) nach (H) Acetylen liefert, welches schließlich mit zwei weiteren Mol **11** nach (J) das Acetylid **13** bildet. Aus $3 \times$ (G), (H) und (J) würde sich die Gesamtgleichung (K) ergeben.

Sie ist von (D) natürlich stöchiometrisch verschieden, weil bei der Abspaltung von 1 HBr aus Vinylbromid nach (H) die Gruppierung $\equiv\text{C}-\text{H}$ zweimal, bei der Abspaltung von 1 HBr aus 2-Brom-propen aber nur einmal gebildet wird.



Ein Reaktionsverlauf nach (K) erklärt aber die Bildung der verhältnismäßig großen Menge LiH überhaupt nicht. Außerdem müßten 64% des eingesetzten Li im LiBr wiedergefunden werden, während tatsächlich nicht mehr als 30—45% als LiBr gefunden werden. Nach der im Versuch 3 der Tab. 2, der in einem geschlossenen System durchgeführt wurde, entwickelten Gasmenge [0,25 Mol pro Äquiv. $\equiv\text{CLi}$ statt der nach (K) zu erwartenden 1,5 Mol] können höchstens knapp 17% der $\equiv\text{CLi}$ -Gruppierung des C_2Li_2 , also 8% an letzterem so entstanden sein. Bei den Versuchen mit Vinylbromid muß vielmehr im Gegensatz zu denen mit 2-Brom-propen eine Reaktion im Vordergrund stehen, die entsprechend viel LiH liefert.

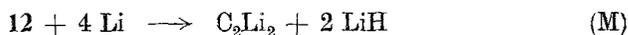
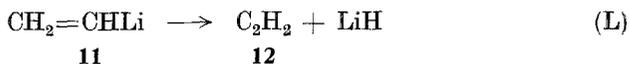
Das könnte die von *Skinner, Peterson* und *Logan*⁶ gefundene Umsetzung sein, bei der aus 1 Mol Alken $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ über ein Anlagerungsprodukt von 2 Li $\text{R}-\text{CHLi}-\text{CH}_2\text{Li}$ durch LiH-Abspaltung über die Zwischenstufe einer Lithiumvinyl-Verbindung $\text{R}-\text{CH}=\text{CHLi}$ ²¹ mit

²¹ Die Stellung des Lithiumatoms an C-1 ist durch die Isolierung einer geringen Menge des Umsetzungsproduktes mit Trimethylchlorsilan nahegelegt, aber für das Zwischenprodukt nicht sicher bewiesen. Möglicherweise ist die Stellung des Lithiums an C-1 verantwortlich für die bei Annahme der Verbindungen $\text{R}-\text{CH}=\text{CHLi}$ als Zwischenprodukte auffallend leichtere Abspaltung von LiH gegenüber den Lithiumalkenylen, die das Lithium an C-2 tragen, oder aber es ist die weitere LiH-Abspaltung mit der LiH-Abspaltung aus der Dilithium-Verbindung $\text{R}-\text{CHLi}-\text{CH}_2\text{Li}$ gekoppelt.

weiterem Li unter Abspaltung von 2 LiH das Acetylid $R-C\equiv C-Li$ entsteht.

Wenn sich nun Lithiumvinyl analog den aus den Alkenen vermutlich zunächst entstehenden Lithiumvinyl-Derivaten verhält, dann könnte die Bildung von Li_2C_2 und LiH in unseren Versuchen durch LiH-Abspaltung aus primär nach (G) gebildetem Lithiumvinyl nach (L) und Weiterreaktion des Acetylens nach (M) erfolgen.

Als Gesamtgleichung für eine solche Umsetzung ergäbe sich aus (G), (L) und (M) dann (N):



Danach müßten pro Äquivalent $\equiv CLi$ -Gruppierung 1,5 Mol LiH gefunden werden, ein Verhältnis, das tatsächlich in den Versuchen 2 und 3 der Tab. 2 erreicht wurde²².

Nicht möglich ist dagegen die Annahme, daß primär nach (G) gebildetes Lithiumvinyl zwar nach (L) 1 Mol LiH absplattet, daß dann aber das Acetylen mit Lithiumvinyl nach (J) weiterreagiert, was zu der Gesamtgleichung (O) führen würde:



Danach würden auf eine $\equiv CLi$ -Gruppierung nur 0,5 Mol LiH statt der maximal beobachteten 1,5 Mol gebildet werden.

Man kann das Verhältnis Li_2C_2/LiH auch nicht durch die Annahme deuten, daß zunächst nach (G) und (L) dreimal so viel Acetylen gebildet wird als schließlich als C_2Li_2 gefunden wird, daß davon aber $\frac{2}{3}$ gasförmig entweichen und nur $\frac{1}{3}$ nach (J) mit Vinylithium weiterreagiert. In diesem Falle würde sich aus $5 \times (G)$, $3 \times (L)$ und $1 \times (J)$ die Gesamtgleichung (P) ergeben:



Sie würde zwar dem in den Versuchen 2 und 3 gefundenen Verhältnis C_2Li_2/LiH Rechnung tragen. Die dann zu erwartende Menge von 5 Mol $LiBr/C_2Li_2$ liegt aber viel höher als ganz besonders die im Versuch 2 entstandene Menge von rund 2 Mol; auch wird mehr C_2Li_2 auf 100 Li gebildet, so daß diesem Weg keine größere Bedeutung zukommen kann.

Die Hauptmenge des Acetylids dürfte danach nach der Gesamtgleichung (N) gebildet werden.

²² Die für (N) zu große Menge an LiBr dürfte in nicht zu Acetylid führenden Nebenreaktionen entstanden sein.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen haben wir auch die Angaben des US-Patents 3098 881²³ nachgeprüft, in dem in Beispiel 1 die Herstellung von Lithiumvinyl durch Einwirkung von Vinylbromid auf in Mineralöl fein verteiltes Li unter N₂ bei -20° in THF beansprucht ist, ohne daß aber der entstandene dunkelblaue Niederschlag in irgendeiner Weise, etwa durch Umsetzung mit Ketonen oder durch Hydrolyse, als Lithiumvinyl charakterisiert wurde. Eine Nachbearbeitung der Vorschrift des Patents gab zwar bei -20° in zwei Versuchen den geschilderten graublauen, spezifisch schweren Niederschlag; dessen Umsetzung mit Benzophenon gab aber nicht das erwartete Diphenyl-vinylcarbinol, sondern in Übereinstimmung mit unseren Versuchen das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4), also das Umsetzungsprodukt von C₂Li₂. Vinylgruppen waren in der Mutterlauge dieser Verbindung IR-spektroskopisch nicht nachzuweisen; Lithiumvinyl war also offenbar nicht entstanden.

Kontrollversuche mit Phenylacetylen, Octin-(1) und Acetylen

Um festzustellen, was aus Acetylenen entsteht, die in siedendem THF mit überschüssigem Lithiummetall zusammentreffen, wurden Kontrollversuche mit Phenylacetylen, Octin-(1) und Acetylen durchgeführt.

Phenylacetylen und Octin-(1) reagieren in THF mit Li ziemlich heftig²⁴. Es entsteht dabei aber weder Wasserstoff — bei der im geschlossenen System unter N₂ durchgeführten Reaktion hatte das Gasvolumen nach beendeter Reaktion nicht zugenommen — noch LiH — bei der Zersetzung der entstandenen Lösungen mit Wasser wurde ebenfalls kein Gas entwickelt. In beiden Fällen wurde aber in guter Ausbeute das Lithiumacetylid gebildet, das im Falle des Phenylacetylens durch Umsetzung der entstandenen Lösung mit Benzophenon zu C₆H₅-C≡C-C(OH)(C₆H₅)₂ präparativ nachgewiesen wurde. Der bei der Bildung des Acetylids nach der Gleichung R-C≡CH + Li → R-C≡C-Li + [H] verfügbar werdende Wasserstoff wird zur Reduktion eines Teiles des eingesetzten Phenylacetylens bzw. Octins-(1) verbraucht. In dem nach Zersetzen mit Wasser zurückgewonnenen Phenylacetylen ließ sich massenspektroskopisch und gaschromatographisch Äthylbenzol nachweisen, und als hochsiedender Anteil war durch dimerisierende Reduktion das wegen seines hohen Siedepunkts leicht abtrennbare, bei 52° schmelzende

²³ Bodo Bartocha, Chem. Abstr. **60**, 545 f (1964). R. G. Anderson, M. B. Silverman und D. M. Ritter erwähnen [J. org. Chem. **23**, 750 (1958)], daß Vinylchlorid mit Li in THF reagiert, erbringen aber keinen Beweis für die tatsächliche Bildung von CH₂=CHLi und geben nur eine Vorschrift für die Umsetzung von Vinylchlorid mit einer Kalium-Natrium-Legierung zu CH₂=CHK. E. A. Braude und E. A. Evans geben dagegen (J. chem. Soc. [London] **1955**, 3331) an: „Vinyl-lithium is not formed from either vinylchloride or vinyl bromide under the usual conditions of direct metallation (unpublished experiments by Dr. K. R. H. Wooldridge) . . .“

²⁴ In Äther reagiert Phenylacetylen nach H. Gilman und R. V. Young, J. org. Chem. **1**, 317 (1937), nicht mit Li.

1.4-Diphenyl-butan entstanden. Weitere Reduktionsprodukte, z. B. Styrol oder im Benzolkern hydrierte Verbindungen, wurden nicht gefunden, auch war das Tetrahydrofuran nicht etwa reduktiv zu Butanol-1 aufgespalten worden²⁵. Bei der Umsetzung des *Octins-(1)* geht die Reduktion nur bis zur Stufe des *Octens-(1)*, dessen nicht zu einem Benzolkern konjugierte Doppelbindung nicht weiter reduziert wird, und das, offenbar wesentlich langsamer reagierend als das *Octin-(1)*, unter unseren Versuchsbedingungen nicht merklich zur Reaktion mit dem Li unter LiH-Abspaltung analog der Gl. (E) kommt.

Die Bildung der erwähnten Reduktionsprodukte zeigt, daß primär Anlagerungsprodukte von Lithium an die dreifache Bindung entstehen müssen, die durch überschüssiges Acetylen, das unter Übergang in das Acetylid als Protonenspender wirkt, schließlich in die hydrierten Kohlenwasserstoffe übergeführt werden.

Für diese Art der Reduktion mehrfacher Bindungen gibt es zahlreiche Analogien. Cyclopentadien geht z. B. mit Natrium in flüss. NH_3 in Cyclopentadien-natrium und Cyclopenten im Verhältnis 2:1 über²⁶, während es allerdings in siedendem Xylol wie eine Säure Wasserstoff entwickelt. Analog ist auch die Zerlegung des Additionsprodukts von Li an Naphthalin mit Alkohol zu 1.4-Dihydronaphthalin unter Bildung von Alkoholat²⁷.

Die Zerlegung des in Dimethyläther oder Glycoldimethyläther erhaltenen Additionsprodukts von Na an Naphthalin mit Acetylen zu Dihydronaphthalin unter Bildung von Natriumacetylid — das experimentell allerdings nicht nachgewiesen wurde —, ist ebenfalls beschrieben²⁸.

Bei der Bildung der Reduktionsprodukte des Phenylacetylen muß über das primäre Anlagerungsprodukt von Lithium an Phenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{—ClLi=CHLi}$ zunächst Styrol und daraus Äthylbenzol über $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHLi—CH}_2\text{Li}$ entstehen, während das 1.4-Diphenyl-butadien seine Entstehung einer Anlagerung dieser Dilithiumverbindung an Phenylacetylen oder Styrol verdankt²⁹.

Bei der Umsetzung des Phenylacetylen entsteht neben dem Acetylid eine kleine Menge einer lithiumorganischen Verbindung, die bei der Hydrolyse ebenfalls LiOH liefert, aber kein Acetylid ist. Es könnte ein durch Li substituiertes Äthylbenzol sein, zu dessen Überführung in den Kohlenwasserstoff die am Schluß der Reaktion noch verfügbare Menge an Phenylacetylen nicht mehr ausreichte.

²⁵ Auch Buten-3-ol(1), das durch Ätherspaltung hätte entstehen können, war nicht nachzuweisen.

²⁶ W. Hückel und R. Schwen, Chem. Ber. **89**, 150 (1956); K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlborn und K. Hajner, Chem. Ber. **89**, 434 (1956).

²⁷ W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 91 (1928). Auch die Reduktion aromatischer Ringe mit Metallen in flüss. NH_3 (Birch-Reduktion), die auch ohne besonderen Protonenspender möglich ist [L. H. Slaugh und J. H. Raley, J. org. Chem. **32**, 369 (1967)], gehört hierher.

²⁸ N. D. Scott, J. F. Walker und V. L. Hansley, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2442 (1936).

²⁹ Vgl. dazu die Versuche von K. Ziegler und O. Schäfer, Ann. Chem. **479**, 150 (1930); dort frühere Literatur, insbes. von W. Schlenk und E. Bergmann.

Die Bildung des Octens-(1) aus Octin-(1) muß analog über die Zwischenstufe $C_6H_{13}-CLi=CHLi$ erfolgen.

Bei der Umsetzung von *Acetylen* in *THF* mit Li im Glasautoklaven bei 70° wurde zwar die Oberfläche des Li angegriffen. Es bildete sich aber nur eine hauchdünne Schicht einer farblosen Substanz, die dann offenbar einen weiteren Angriff verhinderte. Wie sich das System bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vinylbromid verhält, haben wir nicht geprüft.

Aus den Modellversuchen geht hervor, daß bei der Umsetzung der substituierten Vinylbromide gebildetes LiH nicht durch Einwirkung der $\equiv CH$ -Gruppierung auf metallisches Li entstanden sein kann.

Daß für die eingangs besprochene Hauptreaktion der Bildung von Lithium-methylacetylid (4) aus 2-Brom-propen nach (D) die Weiterreaktion primär entstandenen Methylacetylens (3) mit metallischem Li nach (C') analog dem Verhalten des Octins-(1) nach der Bilanz unserer Versuche formal möglich ist, wurde bereits erwähnt. Allerdings ist es dabei schwer vorstellbar, daß das in Lösung nach (A) und (B) entstandene Methylacetylen (3) Zeit findet, an der Oberfläche des Li nach (C') zu reagieren, bevor es in den Gasraum entweicht bzw. mit 2 weiterreagiert.

Für die zu Acetylidien führende Umsetzung von Bromalkenen mit Li dürfte daher die Annahme richtig sein, daß zunächst nach (A) eine gewisse Konzentration an Lithiumalkenyl (2) erreicht werden muß, bevor — wie bei den nachstehenden Versuchen in Äther — dieses mit merklicher Geschwindigkeit aus weiterem Bromalken HBr zum Acetylen abspaltet, das damit bei seiner Bildung schon auf jeden Fall einen solchen Überschuß an dem in der Lösung befindlichen, vermutlich außerdem noch polymeren Lithiumalkenyl vorfindet, daß es sofort mit diesem nach (C) zu Lithiumacetylid weiterreagieren kann. Der Gesamtvorgang (D), der die Hauptreaktion des 2-Brom-propens beschreibt, setzt sich danach aus den Teilvergängen (A) bis (C) zusammen, und für andere Bromalkene dürfte das gleiche gelten; Vinylbromid nimmt dagegen eine Sonderstellung ein.

Acetylid-Bildung aus 2-Brom-alkenen in Äther und Dioxan

Die Acetylidbildung aus 2-Brom-alkenen und Li verläuft zwar in *THF* besonders leicht und glatt, sie ist aber nicht an das Arbeiten in *THF* gebunden. So entsteht aus 2-Brom-propen auch in siedendem Äther als Lösungsmittel das durch Umsetzung mit Acetophenon in Form des 2-Phenyl-pentin-(3)-ols-(2) nachgewiesene Lithium-methylacetylid, wenn man nur in genügend hoher Konzentration arbeitet³⁰. Beim analogen Arbeiten in einer Verdünnung, die nur eine etwa 0,4 *m*-Lösung des Lithium-

³⁰ In unserem Versuch wäre beim Ausbleiben der Alkinbildung eine 2-molare Lösung des Lithiumalkenyls entstanden. Von dem 2-Brom-propen wurde 100% mehr angewandt als zur Lithium-alkenylbildung erforderlich.

alkenyls entstehen läßt, ist eine Acetylidbildung auch von uns nicht beobachtet worden³¹.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Acetylidbildung in Äther steht, wenn man von der durch die leichte Abspaltung von LiH aus einer Zwischenstufe der Reaktion charakterisierten Ausnahmestellung des Vinylbromids absieht, in bestem Einklang mit der Annahme, daß zunächst gebildetes Lithiumalkenyl als „Alkali“ aus überschüssigem 2-Brom-alken Bromwasserstoff zum Alkin abspaltet. Auch bei der HBr-Abspaltung aus Brom-alkenen mit alkohol. KOH ist ja eine ausreichende Konzentration an Alkali neben einer genügend hohen Reaktionstemperatur erforderlich, um eine gute Ausbeute an dem entsprechenden Acetylen zu erhalten.

Bei der Umsetzung des 2-Brom-butens-(1) mit Li in *Dioxan* bei 75° konnten wir durch Umsetzung mit Acetophenon ebenfalls die Bildung des entsprechenden Lithiumacetylids nachweisen³².

Daß gegenüber dem Arbeiten in Äther das *THF* zusätzlich zu der höheren Reaktionstemperatur die Acetylidbildung in einer nicht näher definierbaren Weise begünstigt, so wie ja z. B. auch erst die Verwendung von *THF* eine glatte Bildung von Vinylmagnesiumhalogeniden ermöglicht³³, ist deshalb sehr wahrscheinlich, weil bei der Umsetzung von 2-Brom-propen mit Li auch schon bei — 65° sich die Bildung von Propin qualitativ nachweisen ließ³⁴.

Präparative Bedeutung dürfte die vorstehend geschilderte Acetylidbildung nicht haben, da die Ausbeute aus dem Bromalken zu niedrig ist. Es ist ausbeutemäßig sicher günstiger, aus dem Bromalken zunächst das Acetylen herzustellen und erst dieses weiter in die Grignard-Verbindung oder auch in das Lithiumacetylid überzuführen.

³¹ In unseren Versuchen wurde eine 0,37*m*-Lösung, in den Versuchen von *E. A. Braude* und *E. A. Evans*¹ eine 0,36*m*-Lösung von Lithium-isopropenyl in Äther bei Anwendung eines Überschusses von 30 bzw. 26% 2-Brom-propen dargestellt.

³² In diesem Falle wäre beim Ausbleiben der Alkinbildung eine 4,1*m*-Lösung an Lithium-isopropenyl entstanden. Von dem 2-Brom-buten-(1) wurde ein 120proz. Überschuß angewandt.

³³ *H. Normant*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **239**, 1510 (1954); vgl. die Zusammenfassung in *Adv. in Org. Chem.* (Interscience Publishers, Inc., New York) Bd. **2**, 1 (1960). Beispiele für den spezifisch fördernden Einfluß von *THF* auf Metallierungen und Austauschreaktionen sind aufgeführt bei *H. Gilman* und *B. J. Gaj*, J. org. Chem. **22**, 1166 (1957), auf die Erleichterung der Isomerisierung stereoisomerer Aryl-vinyl-lithium-Verbindungen bei *D. Y. Curtin* und *J. W. Crump*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1922 (1958), *D. Y. Curtin* und *W. J. Koehl jr.*, ebenda **84**, 1967 (1962), auf die Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Butyl-magnesiumhalogeniden mit Aceton bei *Torkil Holm*, Acta Chem. Scand. **20**, 1139 (1966).

³⁴ Genaue Vergleichsversuche sind bisher noch nicht angestellt worden.

Herrn Dr. *Norbert Neuner-Jehle* danken wir für die Aufnahme und Deutung der Massenspektren, der Fa. *Röhm u. Haas GmbH.*, Darmstadt, insbesondere Herrn Dr. *E. Trommsdorff*, für die Überlassung von Methacrylsäure.

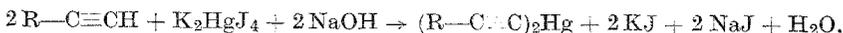
Experimenteller Teil

Alle nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurden in wasser- und peroxidfreiem Tetrahydrofuran³⁵, einige wenige Versuche auch in Äther und Dioxan durchgeführt.

Wo bei den *Umsetzungen in Tetrahydrofuran* keine näheren Angaben gemacht sind, wurde so verfahren, daß zu der angegebenen Menge von meist in Bandform in *THF* fein verteiltem Li unter N₂ das betr. Bromid zugetropft wurde, wobei im allgemeinen nach Zugabe von 1/3 bis 1/2 der insgesamt angewandten Menge Bromid die Reaktion unter Selbsterwärmung ansprang. Sie wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Kolbeninhalts zu Ende geführt; eine kleine Menge Li, die in einigen wenigen Versuchen nicht reagiert hatte, wurde aus dem Reaktionsansatz herausgefischt und zurückgewogen. Die Menge an *THF* betrug das 20- bis 50fache des eingesetzten Li, die Dauer des Erhitzens bis zum Verschwinden des metallischen Li 1¹/₂—4 Stunden.

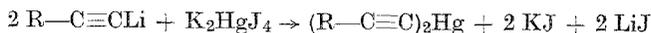
Aus der erhaltenen, vor den Titrationen auf das in Tab. 3 angegebene Gesamtvolumen verd. *THF*-Lösung, in der im allgemeinen wenig eines fein verteilten farblosen Niederschlags (LiH) suspendiert war³⁶, wurden nach gutem Durchschütteln unter N₂ Proben entnommen, die zur Titration des insgesamt als Acetylid und LiH vorhandenen, bei der Hydrolyse mit Methanol oder Wasser LiOH liefernden Li mit Säure und zur Titration des Acetylids verwandt wurden.

Der an der dreifachen Bindung stehende Wasserstoff wurde in dem Acetylen, das aus der *THF*-Lösung bzw. aus der bei der Umsetzung mit Vinylbromid erhaltenen festen Verbindung durch Hydrolyse in Freiheit gesetzt und übergetrieben worden war, titrimetrisch durch Umsetzung mit einer alkalisch gemachten, methanol.-wäßrigen Kaliumquecksilberjodid-Lösung bestimmt³⁷ nach der Gleichung



nach der von dem zugesetzten Alkali 1 Äquivalent pro 1 Acetylenwasserstoff, beim Acetylen also 2 Äquivalente pro Mol C₂H₂ verbraucht werden.

In den Versuchen mit anderen Bromiden wurden meist jedoch nicht die in Freiheit gesetzten Acetylene, sondern die zunächst entstandenen Lithiumacetylide titriert. Sie bringen bereits 1 Äquivalent Alkali pro Acetylenwasserstoff mit, verbrauchen also bei dieser Titration kein Alkali, da sie nach der Gleichung



reagieren. Man findet ihre Menge, indem man zunächst das gesamte mit Was-

³⁵ Über Na gekocht und über LiAlH₄ abdestilliert.

³⁶ Bei der Umsetzung mit Vinylbromid fiel praktisch das ganze Reaktionsprodukt aus und konnte abgetrennt werden.

³⁷ *J. G. Hanna* und *S. Siggia*, *Analyt. Chem.* **21**, 1469 (1949).

Tabelle 3

Versuch:	1	2	3	4
1. Umgesetztes Li (mÄquiv.)	329 (= 2,28 g)	366 (= 2,54 g)	387 (= 2,68 g)	223,5 (= 1,55 g)
2. Bis zur Auflösung des Lithiums zugesetzte Menge an Brom-alken (mMol)	238 (= 28,8 g)	294 (= 35,5 g)	319 (= 38,6 g)	170 (= 22,8 g)
3. Gesamtvolumen der erhaltenen Tetrahydrofuran-Suspension, cm ³	165	200	300	200
4. Hydrolysierbares Li (mÄquiv.) im Gesamtvolumen 1	77 ²	86 ³	88 ⁴	60 ⁵
5. Hydrolysierbares Li (mÄquiv.) außer Li-acetylid im Gesamtvolumen (= LiH) ¹	14 ⁶	22 ⁷	15 ⁸	20 ⁹
6. Gebildetes Lithiumacetylid im Gesamtvolumen (mMol; Differenz 4. abzügl. 5.)	63	64	73	41
7. Gebildetes LiBr (mMol) (Differenz 1. abzügl. 4.)	252	280	299	264
8. Bei Versuch 3 abgespaltenes Propen (mMol; als Dibromid isoliert)	—	—	129 (= 26,04 g Dibromid)	—

¹ Die Titrations unter ² bis ⁹ wurden mit je 25 cm³ der THF-Suspension, die Titrations ⁶ bis ⁹ unter Zusatz von K₂HgI₄ durchgeführt. Der Tabelle sind die Mittelwerte der praktisch übereinstimmenden Doppelbestimmungen zugrundegelegt.

² Verbraucht 11,70, 11,70 cm³, ³ 10,80, 10,85 cm³, ⁴ 7,34, 7,39 cm³, ⁵ 7,50, 7,60 cm³, ⁶ 2,10, 2,25 cm³, ⁷ 2,65, 2,85 cm³, ⁸ 1,22, 1,33 cm³, ⁹ 2,45, 2,45 cm³ in Säure.

Tabelle 4. Versuche mit Vinylbromid und Zusammensetzung der bei der Umsetzung mit Li in THF erhaltenen Niederschläge

Versuch	1	2	3
1. Umgesetztes Lithium (mÄquiv.)	180 (= 1,25 g)	204 (= 1,41 g)	141 (= 0,98 g)
2. Zugessetzte Menge an Vinylbromid (mMol)	268 (= 28,6 g)	304 (= 32,5 g)	150 (= 16,0 g)
3. Gesamtmenge des erhaltenen Niederschlags (g) ¹	3,12	3,01 ²	2,42
4. Hydrolysierbares Li (mÄquiv.) in der Gesamtmenge des Niederschlags	117 ³	113 ⁵	100 ⁹
5. Gebildetes Acetylid (mÄquiv. ≡ CLi) in der Gesamtmenge	66 ⁴	46 ⁶	40 ¹⁰
6. Hydrolysierbares Li außer Li ₂ C ₂ (mÄquiv.; Differenz 4. abzügl. 5. = LiH)	51	67 ⁷	60 ¹¹
7. Ingesamt gebildetes LiBr (mMol) (Differenz 1. abzügl. 4.)	63	91	41
8. LiBr (mMol) in der Gesamtmenge des Niederschlags	—	6 ⁸	—

¹ In der THF-Mutterlage des Niederschlags der Versuche 1 und 3 war kein hydrolysierbares Li mehr nachzuweisen (keine alkal. Reaktion auf Wasserzusatz); in ihm war nur noch LiBr enthalten.

² Nach 2 Tagen aus der Mutterlage abgesetzte weitere 0,24 g enthielten nur 5,4 mÄquiv. mit Wasser hydrolysierbares Li; die THF-Mutterlage enthielt neben 79 mMol LiBr (Titration des Br nach *Volhard*) insgesamt noch 0,13 mÄquiv. hydrolysierbares Li. Die Werte sind in obiger Tab. vernachlässigt, was z. B. bei 4. einen relativen Fehler von nur 4% bedeutet.

³ 243,5, 228,0 mg des Niederschlags verbrauchten nach Hydrolyse mit Methanol 9,10, 8,60 cm³ 1*n*-Säure.
⁴ 5,20, 4,80 1*n*-NaOH wurden durch das bei der Hydrolyse mit Methanol der Anm. 3 mit Methanol übergetriebene, in 25 cm³ 1*n*-NaOH bei Gegenwart von K₂HgJ₄ aufgetragene Acetylen verbraucht.

⁵ 156,1, 123,4 mg verbrauchten 5,80, 4,65 cm³ 1*n*-Säure nach Hydrolyse mit Methanol.

⁶ 282,0 mg verbrauchten 4,30 cm³ 1*n*-NaOH bei der Bestimmung nach 4.

⁷ Eine direkte Bestimmung des LiH durch Titration einer Probe, die in mit K₂HgJ₄ versetztes Alkali eingetragen wurde, hatte nach Abzug des vorgelegten Alkalis in ausreichender Übereinstimmung mit diesem Wert 64 Äquiv. ergeben. Die Übereinstimmung zeigt, daß beide Methoden — Bestimmung des übergetriebenen Acetylens bzw. direkte Bestimmung des LiH und jeweils Bildung der Differenz gegenüber dem gesamten hydrolysierbaren Li — anwendbar sind.

⁸ Bromtitration nach *Volhard* 282,0, 156,1 mg; 5,70, 3,30 cm³ 0,1*n*-AgNO₃; der Bromgehalt der Niederschläge 1 und 3 wurde nicht bestimmt.

⁹ 347,9, 131,3 mg verbrauchten 14,37, 5,50 cm³ 1*n*-Säure.

¹⁰ Differenz 4. abzüglich 6., da hier das übergetriebene Acetylen nicht bestimmt wurde.

¹¹ Bei einer wie unter 7. durchgeführten Titration des neben Li₂C₂ vorliegenden hydrolysierbaren Li verbrauchten 220,0, 365,0 mg, 5,35, 9,35 cm³ 1*n*-Säure.

ser hydrolysierbare, aus Lithiumacetylid und LiH stammende LiOH titriert, und dann eine zweite Titration in Gegenwart von K_2HgJ_4 durchführt, bei der nur noch das aus LiH stammende LiOH und demnach, dem Gehalt an Acetylid entsprechend, weniger Alkali gefunden wird. Die Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten Wert entspricht den vorhandenen $\equiv Cl$ -Gruppen. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in den Tab. 3 und 4 niedergelegt. In den Tab. 1 und 2 sind die Werte auf 100 Äquiv. umgesetztes Li umgerechnet.

I. Lithium-methylacetylid aus 2-Brom-propen und Lithium in Tetrahydrofuran und seine Umsetzungen mit Ketonen

Bei der Umsetzung von 2,37 g Lithiumband in 50 cm³ THF (Versuch 1 der Tab. 3) unter N₂ mit insgesamt 28,8 g 2-Brompropen³⁸, bei der Methylacetylen in dem langsam durchgeleiteten N₂ nicht nachgewiesen werden konnte, blieben auch nach insgesamt 4stdg. Erwärmen auf 60° noch 0,09 g Li unangegriffen. Ein geringer hellgrauer Niederschlag hatte sich ausgeschieden.

Zur Titration des mit Wasser hydrolysierbaren Lithiums wurden zu 25,0 cm³ der gut durchgeschüttelten Suspension 20 cm³ Methanol und 80 cm³ Wasser — das eine kleine Menge eines ätherlöslichen Öls ausfällt — zugegeben und mit 1 n-H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert (Werte unter 4. der Tab. 3).

Zur Bestimmung des Methylacetylens wurden je 25 cm³ der Suspension bei — 70° zu einem Gemisch aus 100 cm³ Methanol, 50 cm³ K₂HgJ₄-Lösung und 25,0 cm³ 1 n-wäbr.-NaOH gegeben, die Lösung auf Zimmertemp. kommen lassen (Dauer ½ Stde.), bei Zimmertemp. ½ Stde. aufbewahrt und nach Zugabe von 120 cm³ Wasser ohne Rücksicht auf eine spezifisch leichte, flockige Ausscheidung mit 1 n-H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert (Werte unter 5. und 6. der Tab. 3).

Eine Bromtitration nach Volhard gab, wie zu erwarten, den für den Übergang des in nicht hydrolysierbarer Form vorhandenen Li in LiBr berechneten Wert.

Zur Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Propens wurde dieses mit einem schwachen Stickstoffstrom in zwei kleine, in Eis gekühlte Waschflaschen mit Br₂ getrieben und nach dem Reduzieren des überschüssigen Broms mit SO₂ das 1.2-Dibrom-propan durch Destillation rein erhalten.

Die Ergebnisse dreier Versuche sind in der Tab. 3 niedergelegt.

Qualitativ wurde die Bildung von Methylacetylid nachgewiesen, als 2,20 g (318 mÄquiv.) fein geschnittenes Li unter N₂ in 100 cm³ THF bei — 80° mit 87 g (719 mMol) 2-Brom-propen bei — 65 bis — 85° (Innentemp.) aufbewahrt wurden. Nach 25 Stdn. war alles Li bis auf eine sehr geringe Menge eines farblosen Niederschlags in Lösung gegangen; bei der Hydrolyse ließ sich Methylacetylen mit ammoniakal. AgNO₃-Lösung nachweisen.

Umsetzung mit Acetophenon: Zu einer durch Umsetzung von 6,94 g (1 Äquiv.) Lithiumband in 120 cm³ THF unter N₂ mit 85 g (0,7 Mol) frisch destill. 2-Brom-propen bereiteten, schließlich ½ Stde. auf 80° (Innentemp.) erwärmte THF-Lösung wurde unter Rühren und Kühlen die Lösung von 15,0 g (0,125 Mol) Acetophenon in 30 cm³ THF zugetropft, wobei nur eine geringe Wärmetönung zu bemerken war. Nach 4stdg. Rühren bei 45° und nach 13stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde in üblicher Weise mit Wasser zersetzt

³⁸ Dargestellt nach E. A. Braude und E. A. Evans, J. Chem. Soc. [London] 1956, 3355, aus α -Methyl-acrylsäure über deren Dibromid. Bei der Bromanlagerung muß das Brom sehr langsam zugegeben werden; sonst kristallisiert das Dibromid nicht.

und durch Ausschütteln mit Äther und CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Das ölige Reaktionsprodukt (24,4 g) ergab bei der Destillation (0,05 Torr) drei Fraktionen (I: 3,0 g bis 66° ; II: 11,4 g $66\text{--}69^\circ$; III: 1,6 g $69\text{--}80^\circ$) und einen viskosen braunen Rückstand (6,0 g, Sd. $> 135^\circ$). Beim Stehen im Vakuumexsikkator erstarrten die Fraktionen II und III, die im IR noch schwach die Acetophenonbanden bei 1680, 1263 und 950 cm^{-1} zeigten, zu Kristallen des bisher anscheinend noch nicht beschriebenen *2-Phenyl-pentin-(3)-ols-(2)* (5), die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (*PÄ*, Sdp. $67\text{--}68^\circ$) konstant bei $41\text{--}42,5^\circ$ schmolzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 82,46, H 7,55 Gef. C 82,59, H 7,60.

Nicht ganz reine Präparate zersetzen sich beim Aufbewahren bei Zimmertemp. im Laufe von 2 bis 3 Wochen zu einer gelben, klebrigen Masse; reine Präparate sind haltbar.

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigte der Formel entsprechend ein Multiplett ($-\text{C}_6\text{H}_5$) bei 2,20—2,85 sowie drei Singulette bei 6,82 (OH), 8,82 und 8,32 ppm im Verhältnis 5 : 1 : 3 : 3. Das IR-Spektrum (Film auf KBr) zeigte keine einer Vinylgruppe entsprechende Bande, wohl aber bei 2240 cm^{-1} eine Acetylenbande, die besonders deutlich bei dem in CHCl_3 aufgenommenen Lösungsspektrum in Erscheinung trat.

Zur *katalytischen Hydrierung* zu *2-Phenyl-pentan* wurde zu einer Suspension von 1,4 g 10proz. Palladiumhydroxid auf Bariumsulfat in 7 cm^3 Eisessig, die durch Schütteln unter Wasserstoff vorhydriert worden war, die Lösung von 1,35 g des Carbinols 5 (Schmp. $40\text{--}42^\circ$) in 13 cm^3 Eisessig gegeben und bei Zimmertemp. unter H_2 geschüttelt, wobei innerhalb von knapp 4 Stdn. die 2,94 Mol entsprechende Menge H_2 aufgenommen wurde. Nach Aufarbeitung durch Versetzen mit Wasser, Ausschütteln des dabei ausgefallenen Öls mit *PÄ* (Sdp. $60\text{--}62^\circ$), Waschen der *PÄ*-Auszüge mit wenig 2*n*-NaOH und Abdampfen der Hauptmenge des *PÄ* bei Normaldruck durch eine Kolonne, des Restes im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemp. wurden 1,16 g eines intensiv riechenden farblosen Öls erhalten. Das Gaschromatogramm (1 m-Säule mit Apiezonfett, 210°) zeigte fünf Anteile von 1. 2,6% (*PÄ*), 2. 74,3%, 3. 3,4%, 4. 4,9% und 5. 14,5%. Durch präparative Gaschromatographie an einer 6 m langen Apiezonfettsäule wurden die Substanzen 2 und 5 isoliert, wobei 2 sich durch den Vergleich des IR- und NMR-Spektrums als *2-Phenyl-pentan*, 5 als ein Ester (IR-Spektrum) eines Alkohols erwies, der nicht näher untersucht wurde.

Umsetzung mit Benzophenon: Zu einer wie vorstehend aus 2,44 g Li (352 mÄquiv.) und 25 g (207 mMol) 2-Brom-propen bereiteten *THF*-Lösung wurde bei 35° die Lösung von 8,0 g (44 mMol) Benzophenon in 30 cm^3 *THF* gegeben und $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter N_2 bei $35\text{--}40^\circ$ gerührt. Nach dem Stehen über Nacht und nach der üblichen Zersetzung mit gesätt. NH_4Cl -Lösung wurde das *THF* abgetrennt und die wäßr. Lösung noch mit Äther und CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Das aus den organischen Phasen beim Abdampfen erhaltene gelbrote Öl ergab bei der Destillation (0,003 Torr) 7,9 g des bei $136\text{--}138^\circ$ siedenden *1.1-Diphenyl-butin-(2)-ols-(1)* (6), das zur Analyse redestilliert wurde; $n_D^{20} = 1,5915$ (Lit. ³⁹ 1,5960).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 86,45, H 6,35. Gef. C 86,35, H 6,62.

³⁹ S. G. Kuznetsov und L. V. Fedorava, J. Obsheh. Khim. **32**, 3775 (1962), zit. nach Chem. Abstr. **58**, 11179 c.

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigte der Formel entsprechend ein Multiplett zwischen 2,16 und 2,70 (aromat. Protonen), ein Singulett bei 8,10 ($-\text{CH}_3$), ein weiteres bei 7,00 ppm (OH) im Verhältnis 10 : 3 : 1; olefin. z. B. Vinyl-Protonen waren nicht vorhanden.

Das IR-Spektrum des Öls zeigte keine Carbonylbande mehr, jedoch neben einer intensiven, breiten OH-Bande bei 3450—3545 cm^{-1} die Acetylenbande scharf und intensiv bei 2240 cm^{-1} .

Umsetzung mit Fluorenon: Die Umsetzung erfolgte in derselben Weise und in denselben Mengenverhältnissen wie mit Benzophenon; die gelbe Farbe der Lösung des Fluorenonns verschwand sofort beim Zutropfen zu der Lösung der metallorganischen Verbindung. Beim Lösen des als Reaktionsprodukt erhaltenen bräunlichen Harzes (11,6 g) in 40 cm^3 Äthanol schieden sich beim Kühlen auf -18° 4,3 g, beim Kühlen auf -60° weitere 2,7 g Kristalle von 7 ab, die bei 40—46° schmolzen und im Vakuumexsikkator über Nacht zu einer klebrig gummiartigen Masse wurden, die aber beim neuerlichen Umkristallisieren aus Äthanol unter Kühlung auf -60° wiederum die Kristalle ergab.

Bei nochmaligem Umkristallisieren, jetzt aus Methanol unter Kühlen auf auf -60° , stieg der Schmp. auf den konstanten Wert 63—65°. Unter der methanol. Mutterlauge blieben die großen farblosen Kristallnadeln unverändert; beim Stehen an der Luft und beim Trocknen im Vakuumexsikkator entstand wiederum eine klebrige, sich von oben her braunfärbende Masse. Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) einer nur $\frac{1}{2}$ Stde. im Vak. getrockneten Probe der Kristalle von Schmp. 65° zeigte insgesamt fünf Signale: ein Multiplett zwischen 2,1 und 2,7 ppm (aromatische Protonen) und vier Singulette bei 6,1, 6,7 (CH_3 -Gruppe von CH_3OH), 7,5 sowie 8,2 ppm (CH_3 -Gruppe) im Intensitätsverhältnis 8 : 1 : 3 : 1 : 3, was auf 1 Mol Kristallmethanol hinweist, das leicht abgegeben wird.

Wurde die Lösung der 1 Mol Kristallmethanol enthaltenden Verbindung (Schmp. 63—65°) in absol. Äther mit *P.Ä.* (Sdp. 67°) versetzt, so kristallisierte jetzt beim Stehen bei -5° das *1.1-Biphenylen-butin-(2)-ol-(1)* (7) in farblosen glasigen Stäbchen, die beim Trocknen im Vakuumexsikkator über Paraffinschnitzeln anscheinend unter Übergang in eine andere Kristallmodifikation kalkig weiß wurden, aber an der Luft beständig waren und scharf und konstant bei 107—108° schmolzen. Bei Zimmertemp. im Hochvak. keine Abnahme.

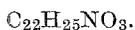
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 87,24, H 5,49. Gef. C 87,09, H 5,42.

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigte der Konstitution entsprechend nur noch drei Signale: ein Multiplett zwischen 2,1 und 2,7 ppm (aromatische Protonen) sowie zwei Singulette bei 7,2 und 8,2 ppm im Verhältnis 8 : 1 : 3. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigte keine Carbonylbande mehr; die Acetylenbande war bei 2220 cm^{-1} vorhanden.

Umsetzung mit 1-Phenacyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin: In eine aus 3,46 g (436 mÄquiv.) Li und 45 g (372 mMol) 2-Brom-propen in 250 cm^3 THF bereitete Lösung, aus der sich nur etwas graue Flitter und wenig Kristalle abgeschieden hatten, wurden bei 20° 14 g (45 mMol) des Aminoketons⁴⁰ eingetragen, die unter Selbsterwärmung in Lösung gingen. Nach 2½ stdg. Rühren unter N_2 bei Zimmertemp. wurde mit 40 cm^3 gesätt. NH_4Cl -Lösung versetzt, das THF abgetrennt und die wäbr. Phase viermal

⁴⁰ Dargestellt nach Beispiel 1 des USA-Patents 3132147.

mit je 50 cm³ CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, wobei Emulsionen durch Zusatz von Natriumsulfat zerstört wurden. Das nach dem Verdampfen der org. Lösungsmittel zurückbleibende Harz kristallisierte beim Erwärmen mit 150 cm³ Isopropylalkohol. Nach dem Stehen über Nacht bei 8° hatten sich 7,2 g der Base 8 abgeschieden, die roh bei 174—175° (Zers. und Braunfärbung), nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol konstant bei 175—177° schmolz. Bei 50° im Hochvak. keine Abnahme.



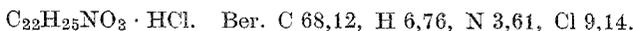
Ber. C 75,19, H 7,17, N 3,99, O 13,66 akt. H 2,0.

Gef. C 75,09, 75,23; H 7,64, 7,08; N 4,33, 4,17; O 13,39; akt. H 2,09.

Das IR-Spektrum (in KBr) zeigte die Carbonylbande der Ausgangsverbindung nicht mehr, auch keine Bande bei 1640 cm⁻¹ (C=C), dagegen eine, wenn auch schwache Bande der dreifachen Bindung bei 2220 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum (in CDCl₃) zeigte kein Signal für Vinylprotonen.

Das in Methanol mit äther. HCl dargestellte, mit Äther ausgefällte *Hydrochlorid* von 8 schmolz konstant bei 173—175° (Zers. unter Aufschäumen; ab 168° leichte Verfärbung). Auf Kieselgel G (Merck) zeigte die mit CHCl₃/Methanol (95 : 5) entwickelte Substanz nur *einen* Fleck, *R_F*-Wert 0,11.

Bei 90° im Hochvak. Abnahme im Durchschnitt 1,0%.



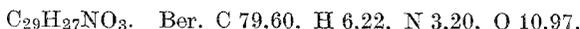
Gef. C 67,05, H 7,21, N 3,77, Cl 8,59.

Das analog mit etwas 48proz. HBr dargestellte, mit Äther ausgefällte *Hydrobromid* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Dioxan trüb bei 164—166°, klar bei 186—188° (Sintern ab 155°).

Das in Äthanol mit wenigen Tropfen 60proz. HClO₄ dargestellte, mit Äther ausfällte *Perchlorat* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Butanol bei 187—188° (Aufschäumen und Braunfärbung; Sintern ab 160°).

Das Carbinol 8 spaltet schon beim kurzen Erwärmen (4 Min.) mit 2*n*-HCl auf 90° Wasser ab zu einem nicht näher untersuchten, nach dem Eindampfen im Vak. durch Benzoylieren nach *Schotten—Baumann* unter Zusatz von CHCl₃ als *Benzoyl-Verbindung* kristallisierenden En-in. Die *Benzoylverbindung* schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol bei 170—173°; *R_F*-Wert (Kieselgel G, CHCl₃/Methanol 85 : 15) = 0,84.

Bei 50° im Hochvak. keine Abnahme.



Gef. C 79,28, H 6,27, N 3,37, O 11,22.

Die *katalytische Hydrierung* der Base 8 (0,88 g) in Eisessig mit in Eisessig vorhydriertem 5proz. Palladiumhydroxyd auf Bariumsulfat (0,9 g) bei Zimmertemp. gab unter Aufnahme der 2,1 Mol entsprechenden Menge H₂ nach der üblichen Aufarbeitung die *Tetrahydroverbindung* als bräunliches Harz, das in Isopropylalkohol mit äther. HCl in das kristallisierte *Hydrochlorid* übergeführt wurde; Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol konstant bei 174—175°.

Bei 50° im Hochvak. keine Abnahme.



$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH. Ber. C 66,22, H 7,90, N 3,43, Cl 8,69.}$

Gef. C 66,46, H 7,94, N 3,34, Cl 8,56.

Wurde die klare Lösung des Hydrochlorids in Äthanol noch warm mit wenig 2*n*-NaOH bis zur alkal. Reaktion, dann unter gutem Rühren tropfenweise bis zur jeweiligen Trübung mit Wasser versetzt, so schied sich die Base **8** kristallisiert mit dem konstanten Schmp. 129—130° aus. Aus Cyclohexan kommen breite, an den Enden abgeschrägte Stäbchen.

Bei 40° im Hochvak. keine Abnahme.

C₂₂H₂₉NO₃. Ber. C 74,34, H 8,22. Gef. C 74,24, H 8,19.

Zur Darstellung des *N*-Methyl-Derivates von **8** wurde die Lösung von 1,5 g der Base in 15 cm³ CHCl₃ mit 6,0 g CH₃J (10facher Überschuß) und 15 cm³ gesätt. Natriumcarbonatlösung 2¼ Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Beim Lösen der durch Eindampfen im Vak. gewonnenen, rohen harzigen Base in 10 cm³ Isopropylalkohol kristallisierten 1,37 g, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol Stäbchen von konstanten Schmp. 161 bis 162° (Braunfärbung) bildeten.

Bei 40° im Hochvak. keine Abnahme.

C₂₃H₂₇NO₃. Ber. C 75,59, H 7,45, N 3,83.
Gef. C 75,51, H 7,42, N 3,72.

Das *Pikrat* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol bei 135—136°.

Das durch 40stdg. Aufbewahren einer Probe dieser Base in CH₃J bei Zimmertemp. dargestellte, mit viel absol. Äther gefällte *quartäre Jodid* konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die *N*-Acetylverbindung der Base **8** wurde in Pyridin mit Ac₂O bei Zimmertemp. dargestellt. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei 164—165°. Das tert. alkohol. Hydroxyl wird dabei nicht acetyliert.

Bei 50° im Hochvak. keine Abnahme.

C₂₄H₂₇NO₄. Ber. C 73,27, H 6,92, N 3,56.
Gef. C 73,23, H 6,65, N 3,59.

Umsetzung mit rac. 1.3-Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolinyl-(1)]-aceton: 14,0 g (21,6 mMol) der bei 197—199° schmelzenden *N*-Benzoylverbindung⁴¹ wurden bei 40° unter N₂ unter Rühren in 100 cm³ einer aus 2,1 g (300 mÄquiv.) Li und 20,6 g (170 mMol) 2-Brom-propen bereiteten THF-Lösung eingetragen, wobei sie in Lösung ging. Es wurde 2 Stdn. bei Zimmertemp., dann weitere 2 Stdn. bei 45° gerührt, wobei sich langsam farblose Kristalle ausschieden. Ohne Rücksicht darauf wurde unter Eiskühlung mit 25 cm³ gesätt. NH₄Cl-Lösung zersetzt, das THF abgetrennt und die wäbr. Schicht erschöpfend mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt.

Wurden 6,0 g des in quant. Ausb. erhaltenen, bereits kristallinen *Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolinyl-(1)-methyl]-propin-(1)-yl-carbinols (9)* mit 40 cm³ Isopropylalkohol erhitzt, so schieden sich schon in der Siedehitze reichlich Kristalle von **9**, konstanter Schmp. 218—220°, aus (4,7 g). Zur Analyse wurde noch einmal aus DMF/Isopropylalkohol umkristallisiert.

⁴¹ Dargestellt durch Benzoylierung des von J. H. Chapman, P. G. Holton, A. C. Ritchie, T. Walker, G. B. Webb und K. D. E. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1962, 2471 beschriebenen Racemform des 1.3-Bis-[6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolinyl-(1)]-acetons.

Bei 70° im Hochvak. keine Abnahme.

$C_{42}H_{44}N_2O_7$. Ber. C 73,23, H 6,44, N 4,06, akt. H 1,0.
Gef. C 73,24, H 6,13, N 4,23, akt. H 0,88.

Das IR-Spektrum (in KBr) zeigte eine gut ausgeprägte OH-Bande bei 3250 cm^{-1} sowie die Säureamidbande bei 1650 cm^{-1} .

Die alkalische Verseifung der Benzoyl-Verbindung **9** erfolgt nur sehr langsam. Wurden 3,0 g mit 2,0 g KOH in 40 cm^3 Butanol am Rückfluß erhitzt, so färbte sich die zunächst nur schwach gelbe Lösung tiefschwarz, um nach etwa 30 Min. sich wieder langsam zu einer dunkelbraunen Lösung aufzuhellen. Nach $8\frac{1}{2}$ stdg. Kochen waren erst 60%, nach insgesamt 24stdg. Erhitzen 81% der berechneten Menge an dem in Butanol schwer löslichen Kaliumbenzoat ausgeschieden. Die Verseifung war dann immer noch nicht vollständig.

Wurde eine Lösung von 2,0 g des Carbinols **9** in Eisessig mit 2 g unter Eisessig vorhydriertem 5proz. Palladiumhydroxid auf Bariumsulfat bei Zimmertemp. unter H_2 geschüttelt, so wurde die 1 Mol entsprechende Menge H_2 sehr rasch, ein 2. Mol aber nur langsam im Laufe von 7 Stdn. absorbiert. Die *Tetrahydroverbindung von 9* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei $202\text{--}204^\circ$.

Bei 80° im Hochvak. Abnahme 0,3%.

$C_{42}H_{48}N_2O_7$. Ber. C 72,81, H 6,98. Gef. C 72,44, H 6,91.

Wurde ein analoger Hydrierungsversuch nach Aufnahme der 1 Mol H_2 entsprechenden Menge, d. h. nach 10 Min., abgebrochen, so wurde die entsprechende *Dihydroverbindung von 9* erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus DMF/Isopropylalkohol oder aus Äthanol konstant bei $237\text{--}239^\circ$ schmolz.

Bei 80° im Hochvak. keine Abnahme.

$C_{42}H_{46}N_2O_7$. Ber. C 73,02, H 6,71, akt. H 1,0.
Gef. C 73,22, H 6,77, akt. H 0,97.

Die Di- und die Tetrahydro-Verbindung ließen sich dünnschichtchromatographisch (Kieselgel G, $CHCl_3$:Methanol = 9:1) nicht von der Ausgangsverbindung unterscheiden; der R_F -Wert aller drei Substanzen lag bei 0,95.

II. Lithium-äthylacetylid aus 2-Brom-buten-(1) sowie aus *cis*-1-Brom-buten-(1) und Li in Tetrahydrofuran und seine Umsetzung mit *rac.* 1.3-Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]-1]-aceton

Die Ergebnisse der Titrations des Versuchs mit 2-Brom-buten-(1) sind zusammen mit den mit 2-Brom-propen erhaltenen Resultaten in den Tab. 1 und 3 aufgeführt.

Zur Darstellung des Carbinols (analog **9**; $-C\equiv C-C_2H_5$ statt $-C\equiv C-CH_3$) wurden bei 30° in eine aus 2,0 g (288 mÄquiv.) Lithiumband in 100 cm^3 THF unter Rühren mit insgesamt 24,0 g (178 mMol) 2-Brom-buten-(1) vom Sdp. $760\text{--}88^\circ$ bereiteten THF-Lösung 13,0 g *rac.* 1.3-Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]-1]-aceton⁴¹ eingetragen, die sich unter Wärmeentwicklung lösten. Es wurde $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf $50\text{--}60^\circ$ erhitzt, und dann ohne Rücksicht auf ausgeschiedene farblose Kristalle wie bei der analogen Umsetzung des 2-Brom-propens hydrolysiert und aufgearbeitet. Das bereits als

Rohprodukt (14,0 g) kristalline *Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]- (1)-methyl]-butin- (1)-yl-carbinol* (analog **9**; $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ an Stelle von $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) schmolz nach dem Anreiben mit Methanol und Umkristallisieren aus *DMF*/Methanol konstant bei 213—215°.

Bei 100° im Hochvak. keine Abnahme.

$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 73,48, H 6,60, N 3,98, akt. H 1,0.
Gef. C 73,33, H 6,43, N 4,18, akt. H 0,98.

Dasselbe Carbinol wurde erhalten, als 0,71 g Lithiumband unter schwachem Erwärmen in 60 cm³ *THF* mit 12 g frisch destill. *cis-1-Brom-buten- (1)* (Sdp.₇₅₁ = 87,7—88,4°) versetzt, bis zum vollständigen Verschwinden des Li 3 Stdn. am Rückfluß auf 60—62° erwärmt und in die so erhaltene, leicht getrübbte Lösung unter Rühren 4,0 g 1.3-Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]- (1)]-aceton in fester Form eingetragen wurden. Die erhaltene Suspension wurde 4 Stdn. am Rückfluß erwärmt, nach dem Stehen über Nacht wie üblich mit Wasser zersetzt, und durch Ausschütteln mit CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Wurde das erhaltene gelbliche Harz in heißem Isopropylalkohol gelöst, so schieden sich beim Stehen bei Zimmertemp. 3,4 g (79%) des *Carbinols* vom Schmp. 210—211° aus, das nach einmaligem Umkristallisieren aus *DMF*/Isopropylalkohol bei 211—212° schmolz [Mischprobe mit der aus 2-Brom-buten- (1) erhaltenen Verbindung].

$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 73,48, H 6,60, N 3,98.
Gef. C 73,57, H 6,84, N 3,98.

Auch dieses Acetylen-carbinol erwies sich beim Erhitzen mit KOH in Butanol als sehr schwer verseifbar; erst nach 25stdg. Kochen am Rückfluß waren 94,5% der theoret. Menge Kaliumbenzoat aus dem Butanol ausgefallen.

Die dabei erhaltene braune Rohbase lieferte in Alkohol ein kristallisiertes *Dipikrolonat*, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus *DMF*/Methanol konstant bei 223—230° schmolz (Zers. nach vorherigem Sintern bei 180°).

Bei 80° im Hochvak. Abnahme 3,15, 3,02%; ber. für 1 CH_3OH 3,03%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Ber. C 57,54, H 5,31, N 13,69.
Gef. C 57,47, H 4,98, N 14,35.

Die *katalytische Hydrierung* des Acetylen-carbinols (2,0 g in 30 cm³ Eisessig) mit 10proz. Palladiumhydroxyd auf Bariumsulfat (1,5 g in 15 cm³ Eisessig vorhydriert) ergab eine sehr rasche Aufnahme der etwas mehr als 1 Mol entsprechenden Menge H_2 und eine langsamere eines zweiten Mols. Das *Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly]- (1)-methyl]-butyl- (1)-carbinol* wurde aus Alkohol in Form tetraedrischer Kristalle vom konstanten Schmp. 207—208° gewonnen.

Bei 100° im Hochvak. keine Abnahme.

$\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 73,06, H 7,13, N 3,96, akt. H 1,0.
Gef. C 72,84, H 7,09, N 4,17, akt. H 1,14.

Auch hier war im Dünnschichtchromatogramm unter den erwähnten Bedingungen der R_F -Wert (0,95) der Tetrahydro-Verbindung identisch mit dem der Ausgangsverbindung.

Die *Verseifung* der Tetrahydro-Verbindung erfolgt wesentlich leichter als die des Acetylen-carbinols. Nach 6½stdg. Erhitzen einer Lösung von 1,0 g mit 0,64 g KOH in 20 cm³ Methanol am Rückfluß waren 86% d. Th. Kaliumbenzoat abgespalten.

Die übliche Aufarbeitung ergab das *Bis-[6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolyl-(1)-methyl]-butyl-(1)-carbinol* als Harz, das ein kristallisiertes *Hydrochlorid* bildete; Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 226—228°.

Bei 60° im Hochvak. Abnahme durchschnittlich 3,1%; ber. für 1 H₂O 3,1%.

C₂₉H₄₂N₂O₅ · 2 HCl. Ber. C 60,94, H 7,76, N 4,90, Cl 12,41, O 14,00.

Gef. C 60,88, H 7,64, N 5,04, Cl 12,57, O 13,98.

III. Lithiumacetylid aus Vinylbromid und Li in *THF* und seine Umsetzung mit Benzophenon

In einem ersten Versuch wurden 1,25 g feiner Lithiumdraht in 200 cm³ *THF* ohne Rühren mit der in der Tab. 4 angegebenen Menge frisch destill. Vinylbromid 21 Stdn. unter N₂ in einem, einen mit Trockeneis/CH₂Cl₂ gefüllten Rückflußkühler tragenden Kolben auf 55° erwärmt. Das Li war dann völlig verschwunden; aus der bräunlich-ockergelb verfärbten Lösung hatte sich ein schwerer sandiger Niederschlag in einheitlich aussehenden, gelblich-grauen Brocken abgeschieden, dessen Menge beim Abkühlen auf 20° nicht weiter zunahm. Von ihm wurde unter N₂ abdekantiert und mehrmals durch Dekantieren mit frischem *THF* gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvak. bei Zimmertemp. zur Konstanz⁴² wurden 3,12 g grobkörniger, schwach grünlich-gelb verfärbter Niederschlag erhalten, der mit Methanol lebhaft Acetylen entwickelte (Probe mit ammoniakal. AgNO₃-Lösung).

Zur Bestimmung des *Acetylens* wurden zu einer gewogenen Menge des Niederschlags 20 cm³ Methanol unter N₂ vorsichtig zufließen lassen, wobei sich der Niederschlag unter starker Erwärmung und unter Gasentwicklung bis auf eine sehr geringe Menge farbloser Flocken löste. Das gebildete Acetylen wurde aus der schließlich leicht erwärmten und mit einem Magnetrührer gerührten bräunlichen Methanollösung durch einen schwachen Stickstoffstrom langsam in zwei mit Magnetrührern intensiv gerührte, auf — 60 bis — 80° gekühlte Absorptionsgefäße übergetrieben, die zusammen 100 cm³ Methanol, 50 cm³ einer K₂HgJ₄-Lösung, die durch Lösen von 50 g HgJ₂ in 250 cm³ 20proz. wäßriger KJ-Lösung dargestellt worden war, und 25,0 cm³ 1*n*-NaOH enthielten. Der aus den Absorptionsgefäßen entweichende Stickstoff war bei vorsichtigem Arbeiten frei von Acetylen (Probe mit ammoniakal. AgNO₃-Lösung).

In dem zur Zersetzung benutzten Methanol wurde mit *n*-H₂SO₄ das entstandene LiOCH₃ bzw. LiOH titriert.

Im Versuch 2 wurden 1,41 g Lithiumband — jetzt aber unter Rühren — wie in Versuch 1 in 240 cm³ *THF* umgesetzt. Der in der diesmal nicht braun-gelb, sondern rein orangegelb gefärbten Lösung entstandene Niederschlag setzte sich größtenteils ebenso leicht ab, wie der im ersten Versuch erhaltene und hatte auch das gleiche Aussehen wie dieser. Er wurde ebenfalls durch

⁴² Unter diesen Bedingungen tritt noch keine Disproportionierung von etwa vorliegendem LiHC₂ in Li₃C₂ und C₂H₂ ein; vgl. *A. v. Antropoff* und *I. Fr. Müller*, *Z. anorg. Chem.* **204**, 313 (1932) sowie *E. Masdupuy* und *F. Gallais*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **232**, 1838 (1951).

Dekantieren gewaschen und getrocknet. In der abdekantierten Lösung war noch eine kleine Menge eines feinen, bräunlichgelben, ebenfalls harzigen Niederschlags suspendiert (0,24 g), der sich aber im Verlauf von 2 Tagen gleichfalls absetzte.

Der Versuch 3 wurde ohne Rühren mit 0,98 g Lithiumband in 120 cm³ THF durch 7stdg. Erhitzen auf 60° durchgeführt. In dem geschlossenen, mit einem Meßzylinder mit Niveaugefaß versehenen System waren 311 cm³ (korr.) (= 14 mMol) eines Gases entstanden, entsprechend 10 Mol pro 100 Äquiv. umgesetzten Lithiums.

Die Versuche und die Analysen sind in der Tab. 4 zusammengestellt. In der Tab. 2 sind die Ergebnisse auf 100 Äquivalente verbr. Li umgerechnet.

Umsetzung mit Benzophenon: Die zum Beweis für das ausschließliche Vorliegen des mit Alkohol hydrolysierbaren Lithiums in Form von Li₂C₂ und LiH in dem Niederschlag versuchte Umsetzung mit Benzophenon gelang nur in ganz geringem Umfang, wenn zu dem wie oben aus Li und Vinylbromid in THF bereiteten inhomogenen System die Lösung von 16,5 g (89 mMol) Benzophenon in 25 cm³ THF hinzugefügt und 5½ Stdn. unter Rühren auf 55° erhitzt wurde. Beim Zersetzen mit Wasser trat noch starke Acetylenentwicklung ein; 92% des eingesetzten Benzophenons wurden durch Hochvakuumdestillation kristallisiert zurückgewonnen und nur 406 mg 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4) konnten isoliert werden. Ein weiterer Versuch, bei dem nach der Umsetzung des Li das THF durch 200 cm³ Dioxan verdrängt und mit 11,3 g Benzophenon 24 Stdn. auf 55° erhitzt wurde, verlief nicht besser. In beiden Fällen dürfte die Schwerlöslichkeit des Niederschlags in THF bzw. Dioxan die Schuld an dem unzureichenden Umsatz tragen.

Die Umsetzung gelang jedoch mit guter Ausbeute, als 511 mg des Niederschlags aus dem Versuch 1 der Tab. 4, die nach dem Titrations-Ergebnis 19,1 g mÄquiv. mit Methanol und demnach auch mit Carbonylgruppen reagierendes Li enthalten, in eine Lösung von 4,0 g (22 mMol), also überschüssigem Benzophenon in 10 cm³ wasserfr. DMF eingetragen wurden¹⁵. Anschließend wurde 3 Stdn. im Ölbad auf 100° Badtemp. erhitzt, wobei das zunächst ungelöst gebliebene Harz nach geringer Gasentwicklung unter Dunkelfärbung des DMF zu einem feinen Pulver zerfiel. Nach dem Versetzen mit 30 cm³ Wasser (geringe Gasentwicklung) wurde mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, das 6,27 g eines braunen, teilweise kristallisierten Rückstands hinterließ, der in 25 cm³ CHCl₃ heiß gelöst wurde.

10 cm³ dieser Lösung wurden einer präparativen Dünnschichtchromatographie (2 mm dicke Kieselgel-Schicht PF 254, Merck, auf 0,2 × 1 m Platte, 3 Stdn. bei 80° aktiviert) unterworfen, wobei nach zweimaligem Entwickeln mit CH₂Cl₂/Cyclohexan (4:1) unter der Quarzlampe oder durch Ansprühen eines Streifens mit konz. H₂SO₄ 5 Zonen (I—V; Färbung mit konz. H₂SO₄: I und II braun, III gelb, IV blau, V farblos) sichtbar wurden. Jede Zone wurde mit 60—70 cm³ sied. Methanol extrahiert, wobei aus I 110 mg noch bräunlich verfärbtes Produkt, aus II 630 mg farbloses 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4) (Schmp. 192—193°, Mischprobe mit Kontrollpräparat), aus III 500 mg Benzhydrol (Schmp. 65—66°, Analyse, Mischprobe), aus IV eine Spur (20 mg) einer Zwischenfraktion und aus V 350 mg unverändertes Benzophenon (Schmp. 47—49°, Mischprobe) erhalten wurden. Aus dem eingesetzten 1,60 g Benzophenon waren also 1,60 g Reaktionsprodukte erhalten worden, d. h., die Umsetzung war praktisch quantitativ verlaufen.

Zum Nachweis, daß LiH in DMF Benzophenon zu Benzhydrol reduziert, wurden zu der Lösung von 5,0 g (27 mMol) Benzophenon in 15 cm³ absol. DMF

unter N_2 1,1 g (137 mMol) LiH gegeben und die hellgraue feinkörnige Suspension unter Rühren auf 110° erwärmt. Die dünnschichtchromatographische Kontrolle (Kieselgel Merck HF 254, Entwicklung mit CH_2Cl_2 , Sichtbarmachung im UV sowie durch Ansprühen mit konz. H_2SO_4) von durch Zugabe von Methanol hydrolysierten Proben zeigte, daß erst nach 7stdg. Reaktionsdauer kein Benzophenon mehr vorhanden war. Die Suspension von hellgrauen, groben Flocken, die nach Amin (entstanden durch geringfügige Reduktion des DMF) roch, wurde unter Rühren langsam zu 200 cm³ Eiswasser gegeben, wobei starke Gasentwicklung (überschüssiges LiH) eintrat und sich ein nach dem Animpfen mit Benzhydrol sofort erstarrendes Öl ausschied: 4,95 g (98% d. Th.) *Benzhydrol* vom Schmp. $62-65^\circ$ (Mischprobe); aus *PA* Schmp. $66-67^\circ$.

Daß im vorliegenden Fall die Reduktion offenbar länger dauerte als bei der Umsetzung des Harzes, mag durch eine geringere Reaktionsfähigkeit des verwendeten LiH in Folge größerer Körnung u. dgl. bedingt sein, oder auch dadurch, daß das LiH in DMF sehr schwer löslich ist; 20 cm³ auf 70° erwärmtes DMF lösten von 100 mg LiH so wenig, daß auf Zusatz von Wasser zu der filtrierten Lösung nur gerade eine leichte Gasentwicklung bemerkbar war.

Versuch einer Umsetzung mit Acetophenon: Acetophenon reagierte zwar mit einer THF-Suspension, die aus Li und Vinylbromid in der oben beschriebenen Weise dargestellt war; es trat aber dabei langsam Acetylenentwicklung ein und von dem eingesetzten Acetophenon konnten etwa 50% unverändert zurückgewonnen werden. Ein Teil war zu höher siedenden Anteilen kondensiert worden, der größte Teil aber offenbar einfach in das Enolat übergegangen⁴³.

Eine Nachprüfung des Beispiels 1 der USA-Patentschrift 3098881²³ mit einer 30- bis 40proz. Lithiumdispersion in Vaseline (Fluka, Korngröße 50–80 μ), bei der sich bei -20° das angewandte Li mit dem Vinylbromid in einen graublauen spezif. schwereren körnigen Niederschlag verwandelt hatte, ergab bei der Zersetzung mit Wasser große Mengen Acetylen und bei der Umsetzung mit Benzophenon (17 Stdn. bei Zimmertemp.), wobei eine vorübergehende Tintenblaufärbung auftrat, 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4), in dessen Mutterlauge IR-spektroskopisch keine Vinyl-Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Ein weiterer Versuch mit einer in einer Atmosphäre von *PA*-Dämpfen selbst hergestellten Suspension von Li in 200° heißem Paraffinöl hatte das gleiche Ergebnis; Vinylithium ist auf diese Weise nach unseren Erfahrungen nicht herstellbar.

IV. Lithium-methyl- und -äthyl-acetylid aus 2-Brom-propen bzw. 2-Brom-buten-(1) und Lithium in Diäthyläther bzw. Dioxan

Zur Umsetzung von 2-Brom-propen wurden 6,94 g (1 Äquiv.) feiner Lithiumdraht in 250 cm³ absol. Äther unter N_2 langsam mit insgesamt 121 g (1 Mol) frisch destill. 2-Brom-propen versetzt, wobei das Li anfangs lebhaft reagierte, so daß gelegentlich gekühlt werden mußte. Anschließend wurde 6 Stdn. im Wasserbad am Rückfluß erhitzt und dann nach dem Stehen der entstandenen braunen Suspension über Nacht bei Zimmertemp. unter Rühren eine Lösung von 15,0 g (0,125 Mol) Acetophenon in 20 cm³ Äther zusetzt,

⁴³ Zur Enolatbildung von vom Acetophenon abgeleiteten Mannich-Basen mit Grignard-Verbindungen siehe auch R. Baltzly und J. W. Billingham, *J. Org. Chem.* **30**, 4330 (1965).

wobei sich die Reaktionslösung zum Sieden erwärmte, fast klar wurde und eine hell graugrüne Farbe annahm. Nach 6stdg. Erhitzen am Rückfluß wurden unter guter Kühlung 30 cm³ Methanol, dann 70 cm³ Wasser zugetropft und die wäßr. Schicht zunächst mit Äther, dann mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die beim Verdampfen erhaltenen 21,0 g eines Öls, in dessen IR-Spektrum neben einer Carbonylbande (bei 1680 cm⁻¹) auch eine OH- (bei 3420 cm⁻¹) sowie —C≡C-Bande (2240 cm⁻¹) zu erkennen war, während Banden einer Vinylgruppierung oder einer olefinischen Doppelbindung fehlten, ergaben bei der Destillation (bei 2,2 Torr) neben zwei noch deutlich nach Acetophenon riechenden Fraktionen vom Sdp. bis 76° (2,9 g) und 76—99° (5,2 g) eine Fraktion vom Sdp._{2,2} 99—103° (4,8 g), die nach 2täg. Stehen bei —10° kristallin wurde und nach einmaligem Umkristallisieren aus *PÄ* bei —30° 3,5 g *2-Phenylpentin-(3)-ol-(2)* (5) vom konstanten Schmp. 42—43° lieferte (Mischprobe, IR-Spektrum). Bei zwei weiteren Versuchen, bei denen im gleichen Volumen Äther jeweils nur 0,185 Äquiv. Li, 0,12 Mol 2-Brom-propen und 0,085 Mol Acetophenon umgesetzt wurden, konnte IR-spektroskopisch in keiner Fraktion eine Acetylengruppierung nachgewiesen werden.

Zur Umsetzung von *2-Brom-buten-(1)* wurden 84 g (0,62 Mol) frisch destill. 2-Brom-buten-(1) zu 7,13 g (1,03 Mol) in Stücke geschnittenes Lithiumband in 125 cm³ absol. *Dioxan* unter N₂ bei 60° Innentemp. zugegeben, wobei das anfangs blanke Metall unter leichter Gasentwicklung⁴⁴ eine matte Oberfläche bekam, von der langsam farblose Kristalle abfielen. Nach 6stdg. Rühren bei 75° Innentemp. wurden nochmals 50 cm³ *Dioxan* sowie weitere 51 g (0,38 Mol) 2-Brom-buten-(1) zugegeben und nochmals 3 Stdn. bei 75° gerührt. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von 15,0 g (0,125 Mol) *Acetophenon* in 20 cm³ *Dioxan* getropft, die Suspension 5 Stdn. bei 75° Innentemp. gerührt, wobei sie eine gelbe Farbe annahm, und dann über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Das als Öl erhaltene Rohprodukt (31,5 g) gab bei der Destillation neben zwei ölig bleibenden Fraktionen vom Sdp.₄ bei 79° und von 79—105° (1,7 bzw. 3,8 g) und einem Nachlauf von 1,3 g 12,6 g einer Hauptfraktion von Sdp.₄ 105—107°, die beim Abkühlen auf —20° zu einer festen, kristallinen Masse vom Schmp. 33—34° (Sint. ab 30°) erstarrte. Durch Umkristallisieren aus *PÄ* bei —20° wurde das bisher anscheinend noch nicht beschriebene *2-Phenylhexin-(3)-ol-(2)* mit dem konstanten Schmp. 38° erhalten.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82,72, H 8,10. Gef. C 83,06, H 8,18.

Das IR-Spektrum (Öl zwischen KBr) zeigte keine Carbonylbande, jedoch eine starke Hydroxylbande bei 3400 cm⁻¹ sowie eine Acetylenbande bei 2230 cm⁻¹. Eine Vinylgruppierung oder C=C-Bande war nicht zu erkennen.

V. Kontrollversuche mit Phenylacetylen, Octin-(1) und Acetylen

Umsetzung von Phenylacetylen mit Li in THF: 7,8/8,5 g (1,1/1,2 Äquiv.) Lithiumband in 200/250 cm³ absol. *THF* wurden unter N₂ mit 28,7/30,0 g (281/294 mMol), also einer gegenüber dem Li geringen Menge Phenylacetylen versetzt und vorsichtig erwärmt. Bei 60—70° wurde die Reaktion so heftig, daß vorübergehend mit Eis gekühlt werden mußte. Nach zwei- bzw. vier-

⁴⁴ Das mit N₂ übertriebene Gas enthielt Butin-(1) (Probe mit ammoniakal. AgNO₃-Lösung).

stündigem Erhitzen am Rückfluß, wobei die Lösung sich weinrot färbte, wurde von viel unverbrauchtem Li abdekantiert, auf 20° abgekühlt und mit absol. THF auf 300 cm³ aufgefüllt, wobei die Farbe der nur ganz schwach getrübbten Lösung in hellgrau umschlug.

Bei dem zweiten Versuch wurde in einem geschlossenen System gearbeitet. Das Phenylacetylen war zunächst in einer dünnwandigen Ampulle eingeschmolzen, die im Kolben zertrümmert wurde. Eine Gasentwicklung war in einem angeschlossenen Niveaugefaß nicht festzustellen.

Je 25,0 cm³ der Lösungen wurden zu 50 cm³ Methanol gegeben und mit 1*n*-H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert, wobei 18,50 u. 18,45/20,0 cm³ 1*n*-H₂SO₄ verbraucht wurden. Das entspricht 222/240 mÄquiv. Li in der gesamten Lösung, wovon höchstens 13/10 mÄquiv. nicht als Phenyllithiumacetylid vorliegen. Wurden nämlich je 25,0 cm³ der Lösungen bei -70° zu einer Mischung von 100 cm³ Methanol, 50 cm³ K₂HgJ₄-Lösung (aus 50 g HgJ₂, die in 250 cm³ der Lösung von 50 g KJ in 200 cm³ Wasser eingetragen wurden) und 25,0 cm³ 1*n*-NaOH gegeben, das Ganze ³/₄ Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt und dann mit 1*n*-H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert, so wurden 26,05, 26,05/25,85 cm³ 1*n*-H₂SO₄ verbraucht, also 1,05/0,85 cm³ mehr als dem vorgelegten Alkali entspricht. Da unter diesen Bedingungen das Lithiumacetylid, wie bereits erwähnt, kein Alkali verbraucht, entspricht dies unter der Annahme, daß kein freies Phenylacetylen in der Lösung vorliegt, auf die Gesamtmenge umgerechnet 12,6/10,2 mÄquiv. Li, das anscheinend nicht als Acetylid vorliegt.

Nachweis der Abwesenheit von LiH und massenspektroskopischer Nachweis des Äthylbenzols: Ein 206 mÄquiv. hydrolysierbares Li enthaltender Anteil der THF-Lösung des 2. Versuchs (146 cm³) wurde im geschlossenen System durch Zertrümmern einer 5 cm³ Wasser enthaltenden Ampulle hydrolysiert; in einer angeschlossenen 250 cm³-Bürette war keine Volumenzunahme festzustellen. Die in dem Anteil vorhandenen 8,6 Äquiv. Li, die nicht als Acetylid vorliegen, hätten 193 cm³ (korr.) H₂ liefern müssen, wenn sie als LiH vorliegen würden. Sie dürften danach als ein Substitutionsprodukt des Äthylbenzols z. B. als C₆H₅-CHLi-CH₃ vorliegen.

Zur Isolierung der Hydrolyseprodukte wurde das THF über eine 14 cm lange Vigreux-Kolonne bei Normaldruck abdestilliert, wobei eine geringe Menge Phenylacetylen mit überging. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und erschöpfend ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und bei Normaldruck über die Kolonne abdestilliert, wobei kein Phenylacetylen mit überging. Die Destillation des Rückstandes ergab nach einem Vorlauf von 0,11 g drei Fraktionen (1,27, 10,25, 8,19) vom Sdp.₁₄ 24—33°, 33—34°, 37—40°, die im IR-Spektrum gegenüber dem des Phenylacetylens zusätzliche Banden bei 2280 und 2960 cm⁻¹ zeigten und deren Brechungsindices mit steigendem Siedepunkt zunahmen ($n_D^{20} = 1,5338, 1,5353, 1,5432$), aber nicht ganz den Wert des durch einmalige Vakuumdestillation gereinigten, bei der Titration einen Gehalt von 94% zeigenden Ausgangsacetylens ($n_D^{20} = 1,5488$) erreichte.

Im Massenspektrometer⁴⁵ zeigte das in die Reaktion eingesetzte, durch einmalige Vakuumdestillation gereinigte Phenylacetylen neben dem Hauptpeak bei *M* = 102 mit geringer Intensität die Massen 104 (Styrol), 106 (Äthylbenzol) und — gerade noch wahrnehmbar — 118 (Homologes des Styrols), deren Menge auf insgesamt 3—5% geschätzt werden konnte. Die nach der

⁴⁵ Krupp CH 4 bei 12 eV; indirekter Probeneinlaß bei 70° Einlaßtemp.

Umsetzung mit Li zurückgewonnenen drei Fraktionen, deren Titration einen Gehalt von nur 75, 74, 75% Phenylacetylen ergab, zeigten neben dem Signal des Phenylacetylens jeweils nur noch *einen* zweiten Peak bei $M = 106$ (Äthylbenzol). Die Gaschromatographie ergab gleichfalls, daß neben Phenylacetylen und Spuren leichter flüchtiger Verunreinigungen nur noch *eine* Verbindung mit der gegenüber Phenylacetylen niedrigeren Retentionszeit des Äthylbenzols in erheblicher Menge vorhanden war.

Der Rückstand der Vakuumdestillation (2,4 g) kristallisierte aus wenig Isopropylalkohol in Stäbchen (1,28 g), die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 50–52° schmolzen (Lit.⁴⁶ 52–53°).

Bei 20° im Hochvak. Abnahme 2,6%.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91,37, H 8,63. Gef. C 91,44, H 8,56.

Nach dem Schmp. und dem IR-Spektrum handelt es sich um 1,4-Diphenylbutan.

Zum Nachweis des gebildeten $C_6H_5-C\equiv C-Li$ wurden 250 cm³ der 300 cm³ THF-Lösung des zweiten Versuchs mit 35,7 g Benzophenon (196 mMol, entspr. der durch Titration gefundenen Menge an 192 mMol Lithiumacetylid) versetzt und die Lösung $\frac{3}{4}$ Stdn. am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das THF (zuletzt im Vak. bei 120–130° Badtemp.) abdestilliert, wobei kein Phenylacetylen mit überging und auch Brom von dem Destillat nicht entfärbt wurde (Abwesenheit von Styrol). Der Rückstand wurde in Äther gelöst, mit Wasser versetzt (leichte Erwärmung) und als Ätherrückstand ein Öl gewonnen, aus dem durch Anreiben mit wenig Cyclohexan und immer weiteres Einengen der jeweiligen Mutterlauge insgesamt 5 Fraktionen kristallisiert mit Schmelzpunkten von anfangs 80–82°, bei der letzten Fraktion von 75–78°, erhalten werden konnten. Die Gesamtausbeute an diesem rohen Phenyläthinyldiphenylcarbinol betrug 51,3 g (181 mMol); Identifizierung durch Schmp.⁴⁷ und Massenspektrum.

$C_{21}H_{16}O$. Ber. C 88,70, H 5,67, O 5,63.

Gef. C 88,88, H 5,66, O 5,77.

Das aus der letzten Cyclohexanmutterlauge durch Eindampfen erhaltene Harz gab in wenig Methanol beim Animpfen 0,94 g 1,4-Diphenylbutan vom Rohschmelzp. 49–51° (Mischprobe).

Die letzte Mutterlauge enthielt nach dem IR-Spektrum außer den erwähnten Reaktionsprodukten noch etwas Benzophenon.

Zur Hydrolyse mit Methanol wurden 150 cm³ der 300 cm³ THF-Lösung aus dem ersten Versuch zu 100 cm³ Methanol gegeben; es wurde mit 1*n*-H₂SO₄ neutralisiert und das ausgefallene Lithiumsulfat abgesaugt. Bei Normaldruck wurden die organ. Lösungsmittel abdestilliert und anschließend der wäbr. Rückstand so lange einer Wasserdampfdestillation im Vak. unterworfen, bis das Kondensat mit ammoniakal. AgNO₃- und mit KMnO₄-Lösung keine Reaktion mehr zeigte.

Zur Prüfung auf mit Wasserdampf flüchtige Alkohole wurde das Destillat aus der Wasserdampfdestillation mit 50 cm³ 1*n*-NaOH und 3,5 g (25 mMol) Benzoylchlorid unter Eiskühlung $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt; dann wurde mit 60 g NaCl versetzt und ausgeäthert. Von dem Ätherrückstand (2,7 g farbloses Öl) gingen bei 78–80°/13 Torr 74% als Benzoessäuremethylester (Analyse, IR- und Massenspektrum), aus dem zur Zersetzung der Lösung verwendeten

⁴⁶ Beilstein E III 5, 1877.

⁴⁷ Beilstein E II 6, 712.

Methanol stammend, über. Ester von höherem Molekulargewicht waren nicht nachzuweisen.

Umsetzung von Octin-(1) mit Li in THF: 7,5/15,0 g (68/136 mMol) frisch destill. Octin-(1) ($n_D^{12,5} = 1,4198$) wurden, in einer Ampulle eingeschmolzen, unter N_2 zu 3,3/5,0 g (475/720 mÄquiv.) Li in 30/70 cm³ THF gegeben; nach dem Zertrümmern der Ampulle wurde 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Wiederherstellen der Anfangstemp. war in beiden Fällen in einem abgeschlossenen Meßzylinder keine Volumenvermehrung festzustellen. Dann wurde das durch eine geringe Menge einer hellgrauen Substanz nur schwach getrübe THF vom überschüss. Li abdekantiert und mit absol. THF auf 50/132 cm³ aufgefüllt.

Titrationen: Es wurden jeweils 5 bzw. 10 cm³ der THF-Suspensionen wie bei den Versuchen mit Phenylacetylen titriert. Die Alkalimenge entsprach 46/96 mÄquiv. Li in der gesamten Lösung; die Titration bei Gegenwart von K_2HgJ_4 ergab, daß davon 11/21 mÄquiv., also jeweils 24 bzw. 22%, nicht als Acetylid vorliegen, dessen Menge danach 52 bzw. 55% bezogen auf das eingesetzte Octin betrug.

30 cm³ der THF-Suspension des ersten Versuchs wurden in einem geschlossenen System mit 5,0 cm³ Wasser hydrolysiert, wobei kein Gas (H_2) entwickelt wurde. Dann wurde das THF bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert, wobei eine geringe Menge Octin-(1) (5,5 mMol) und wahrscheinlich auch Octen-(1) mit überging, der Rückstand wurde mit Wasser und Äther versetzt und der Ätherrückstand (2,8 g) im Vak., destilliert, wobei 1,03 g bei 24—26°/17 Torr und weitere 0,31 g bei 26—28°/17 Torr übergingen.

Im Massenspektrum beider Fraktionen war neben den Spaltstücken des Octins-(1) nur die Masse des Octens-(1), aber nicht die des Octans zu erkennen. Im Gaschromatogramm zeigten sich nur zwei Verbindungen [Octin-(1) und Octen-(1)], deren Verhältnis bei beiden Fraktionen etwa 83:17 war.

Die Acetylentitration ergab in Übereinstimmung damit für beide Fraktionen einen Octin-(1)-Gehalt von 86%. Die IR-Spektren beider Fraktionen waren identisch; sie zeigten gegenüber dem IR-Spektrum des Ausgangs-Octins-(1) vier zusätzliche Banden bei 725, 912, 993 und 1640 cm⁻¹, die im IR-Spektrum des Octens-(1) auftreten.

Im 2. Versuch wurden 112 cm³ der erhaltenen Suspension ohne vorherige Hydrolyse in der Weise aufgearbeitet, daß sie mit 50 cm³ absol. Äther verdünnt und die Lösungsmittel bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert wurden. Dabei wurde laufend weiterer absol. Äther so zugegeben, daß die Kopftemp. 50° nicht überstieg. Der Destillationsrückstand, eine farblose amorphe Substanz (8,7 g) wurde noch dreimal mit absol. Äther extrahiert.

Der Ätherrückstand war zunächst ein dünnflüssiges Öl, das aber nach mehrtägigem Stehen gelatinös wurde. Bei der Destillation, bei der nur ein sehr geringer Rückstand blieb, gingen 2,5 g Octen-(1) bei 25—21°/40—14 Torr über (IR-Spektrum). Im Massenspektrum⁴⁵ war neben Octen-(1) nur gerade eine Spur Octin-(1) (etwa 2%) nachzuweisen.

Versuch einer Umsetzung von Acetylen mit Li in THF. In einen kleinen Glasautoklaven mit Teflondichtung wurden 0,90 g Li (129 mMol) in 30 cm³ THF gegeben, ein kurzes Reagenzglas mit 38 cm³ einer 16,7 Mol Acetylen enthaltenden THF-Lösung hineingestellt, mit N_2 gespült und schließlich 6 ½ Stdn. auf 80° im Wasserbad erhitzt. In dieser Zeit war die Oberfläche des Li zum größten Teil durch einen hauchdünnen Belag grau verfärbt. Ein stärkerer Angriff auf das Li war nicht eingetreten. Acetylen war in der Lösung noch vorhanden.

VI. Darstellung von Vergleichspräparaten

1. *2-Phenyl-pentin-(3)-ol-(2)* (5)

In eine aus 7,5 g Mg-Spänen in 250 cm³ absol. Äther unter N₂ mit 40 g C₂H₅Br bereitete C₂H₅-MgBr-Lösung wurde mit Hilfe eines schwachen N₂-Stromes unter intensivem Rühren ohne Kühlung innerhalb von 5 Stdn. *Methylacetylen* eingeleitet, das in einem zweiten Kolben durch langsames Zutropfen von 132 g (652 mMol) 1,2-Dibrompropan zu einer gut gerührten siedenden Lösung von 120 g KOH in 260 cm³ *n*-Butanol erzeugt⁴⁸ und zur Trocknung durch zwei mit CaCl₂ bzw. P₂O₅ beschickte Trockentürme geleitet wurde.

Die Lösung, die 3 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt worden war, bestand aus zwei Phasen, von denen die untere, mit Äther nicht mischbare (etwa 80 cm³) die Hauptmenge der Grignard-Verbindung enthielt (Titration nach Hydrolyse mit Wasser).

Zur Umsetzung mit *Acetophenon* wurde zu 58 cm³ der abgetrennten unteren Phase unter gutem Rühren die Lösung von 22,1 g Acetophenon in 50 cm³ Äther bei -5° Innentemp. zutropft, wobei sich farblose Klumpen abschieden, die auch durch Zugabe von weiterem Äther (50 cm³) und durch intensives Rühren nicht in Lösung gebracht oder zu einer Suspension verteilt werden konnten. Wurde jedoch anschließend das Reaktionsgemisch, das 60 Stdn. bei +5° aufbewahrt worden war, bei 0° unter gutem Rühren mit 70 cm³ absol. *THF* versetzt, so bildete sich eine feine Suspension, die nochmals 5 Stdn. bei 0° gerührt wurde. Es wurde mit Eis zersetzt und ausgeäthert; aus dem Äther wurden 27,5 g eines gelben Öls erhalten. Bei der Destillation bei 0,05 Torr durch eine 17 cm lange und 1,8 cm weite Vigreuxkolonne wurden zunächst bei 79° 32% des eingesetzten Acetophenons ($n_D^{22} = 1,5320$) zurückgewonnen. Nach einer bei 79—90° siedenden Zwischenfraktion (4,7 g) wurden 13,5 g des bei 90° siedenden *2-Phenyl-pentin-3-ols-(2)* von $n_D^{22} = 1,5397$ erhalten, die vollständig zu einem festen Kristallisat erstarrten, das nach dem Umkristallisieren aus *PÄ* bei 41—43° schmolz (Mischprobe mit dem aus 2-Brompropen und Li in *THF* erhaltenem Präparat); die NMR- und IR-Spektren beider Substanzen waren identisch.

Die Gesamtausbeute betrug 59%. Wurde die Umsetzung der gesamten Grignardlösung mit dem Acetophenon beim Siedepunkt der Mischung vorgenommen, so entstand neben der gesuchten Verbindung unter Wasserabspaltung auch das *2-Phenyl-pentin-(1)-in-(3)*.

2. *2-Phenyl-pentan*

Zunächst wurde aus 6,6 g Acetophenon mit überschüss., aus 4,0 g Mg und 28 g frisch destill. Propyljodid unter N₂ in Äther dargestelltem C₃H₇MgJ (2½ Stdn. bei 42°) *2-Phenyl-penten*, Sdp._{1,0} 50—54° dargestellt, das im UV in Hexan die Styrolbande ($\lambda_{\max} = 2450 \text{ \AA}$) und im IR-Spektrum (Film zwischen KBr) keine OH-Bande zeigte.

Die katalyt. Hydrierung erfolgte in der für das *2-Phenyl-pentin-(3)-ol-(2)* beschriebenen Weise, wobei die Hydrierung nach Aufnahme der 1,07 Mol entsprechenden Menge H₂ zum Stillstand kam. Die Aufarbeitung ergab das *2-Phenyl-pentan*, Sdp._{1,0} 30—31°, $n_D^{21} = 1,4875$ (Lit.⁴⁹: 1,4875).

⁴⁸ Ch. D. Hurd, R. N. Meinert und L. U. Spence, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1141 (1930).

⁴⁹ A. Klages, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3509 (1902).

Das IR- sowie das NMR-Spektrum waren identisch mit dem Spektrum des durch Hydrierung des 2-Phenyl-pentin-(3)-ols-(2) erhaltenen Präparates.

3. *Bis-[2-benzoyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isoquinolyl-(1)-methyl]-butin-(1)-yl-carbinol*

In eine aus 1,2 g Mg-Spänen in 70 cm³ absol. *THF* und 6,5 g Äthylbromid unter N₂ dargestellte Grignardlösung wurde überschüss. trockenes, NH₃-freies Butin-(1) eingeleitet, zum Schluß unter Erwärmen auf 100—105°.

Zur Darstellung des Butins-(1) wurde zunächst durch Zutropfen von 45 g eines bei 79,2—79,7°/702 Torr siedenden Gemisches aus 1- und 2-Brom-buten-(1) zu einer Suspension von 32 g NaNH₂ in 200 cm³ Paraffinöl bei zuletzt 160—170° das Natriumacetylid dargestellt und dieses dann mit Wasser und HCl bei 0° zerlegt⁵⁰. Beim Übertreiben mit N₂ in die Grignard-Lösung wurde das Butin-(1) durch Trockentürme mit CaCl₂, KOH und P₂O₅ geleitet.

In die klare Lösung des Butin-(1)-yl-magnesiumbromids wurden dann bei Zimmertemp. 4,0 g des Ketons, Schmp. 197—199°⁴¹, in fester Form eingetragen. Beim schwachen Erwärmen entstand eine klare Lösung, die noch 3 Stdn. bei etwa 35° gerührt und dann mit gesätt. NH₄Cl-Lösung zersetzt und durch Ausschütteln mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet wurde. Aus der Lösung des erhaltenen gelblichen Harzes in 20 cm³ heißem Isopropylalkohol schied sich 4,0 g des Carbinols (analog **9**; —C≡C—C₂H₅ statt —C≡C—CH₃) vom Schmp. 208—210° aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus *DMF*/Isopropylalkohol (1 : 1) konstant bei 211—212° schmolz; Mischprobe mit den aus Li und 2- sowie 1-Brom-buten-(1) erhaltenen Präparaten (Vergleich der IR-Spektren).

⁵⁰ *M. Bourguet*, Bull. Soc. Chim. France **41**, 1475 (1927).