

LITHIUMPHENYL IM STATUS NASCENDI

D. Bernstein

Institut für Organische Chemie der TH Aachen*)

(Received 29 August 1966)

Lithiumorganische Verbindungen liegen in Lösungen als Dimere oder Polymere vor. Diese Komplexe sind in den vergangenen Jahren Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen (1). Dagegen ist bisher wenig über die lithiumorganischen Verbindungen im Zeitpunkt der Entstehung bekannt. Bei der Untersuchung frisch hergestellter ätherischer Lithiumphenyllösungen wurde nun festgestellt, dass 10 bis 28 Mol% Benzol berechnet auf die Alkalität in den Lösungen vorliegen. Wie weiter beobachtet wurde, entsteht bei der Zersetzung fertiger Lithiumphenyllösungen ebenfalls Benzol, jedoch viel langsamer. Nach Gilman und Mitarbeiter beträgt die Halbwertszeit der Spaltung von Diäthyläther durch Lithiumphenyl bei 35° C 12 Tage (2), während die Herstellung einer Lithiumphenyllösung und die damit verbundene Entstehung von 10 bis 28 Mol% Benzol schon nach 1 bis 2 Stunden beendet ist. Da die Apparatur, der Diäthyläther und das zur Herstellung des Lithiumphenyls verwendete Brombenzol auf Abwesenheit von Wasser geprüft worden sind und auch sonst sorgfältig wasserfrei gearbeitet

*) Neue Anschrift: J.R.Geigy AG, Basel.

wurde, können die relativ grossen Mengen Benzol nur durch die Umsetzung von primär gebildetem sehr reaktionsfähigen Lithiumphenyl mit Diäthyläther entstanden sein. Bei diesem Lithiumphenyl im status nascendi dürfte es sich um monomeres Lithiumphenyl handeln.

In der folgenden Tabelle befinden sich die Ergebnisse von frisch hergestellten Lithiumphenyllösungen in Diäthyläther.

TABELLE

Analytische Daten frisch hergestellter Lithiumphenyllösungen
(Berechnet auf ein Volumen, das 0,01 Mol Alkali enthält)

	Konzentration der Alkalität (n)	Lithiumphenyl (Mol)	Benzol (Mol)
1	0,142	0,0093	0,0010
2	0,134	0,0090	0,0015
3	0,140	0,0087	0,0016
4	0,122	0,0087	0,0020
5	0,176	0,0087	0,0011
6	0,088	0,0084	0,0028
7	0,156	0,0093	0,0015
8	0,152	0,0093	0,0028
9	0,417	0,0096	0,0011
10	0,424	0,0086	0,0010

Die Darstellung der Lithiumphenyllösungen erfolgte jeweils unter gleichen Bedingungen nach Ziegler und Colonius (3).

Lithium wurde mit der Ausnahme von Nr. 9 im starken Ueberschuss verwendet. Nachdem die Reaktion abgelaufen war, erfolgte ein einstündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sieden. Die Bestimmung des Lithiumphenyls und des Benzols wurde nach einem früher publizierten Verfahren vorgenommen (4). Die

Umsetzungen fanden in einer vollständig abgeschlossenen Apparatur unter Stickstoff statt.

Literatur

- (1) T.L.Brown, Advances in Organometallic Chem. 3, 365 (1965)
- (2) H.Gilman, A.H.Haubein und H.Hartzfeld,
J.org.Chem. 19, 1034 (1954)
- (3) K.Ziegler und H.Colonius, Liebigs Ann. 479, 135 (1930)
- (4) D.Bernstein, Z.analyt.Chem. 182, 321 (1961)