

STABILE CARBENOIDE—XX¹

ÜBER DIE BILDUNG VON TETRABENZYL BUTATRIEN AUS 1-CHLOR-2,2-DIBENZYL VINYL LITHIUM

G. KÖBRICH und W. DRISCHEL

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 31 January 1966)

Zusammenfassung—Tetrabenzylbutatrien entsteht sowohl beim thermischen Zerfall des unterhalb -100° stabilen 1-Chlor-2,2-dibenzylvinylolithiums (XXII) als auch neben anderen Verbindungen aus 1-Chlor-1-iod-2,2-dibenzyläthylen mit Lithiumamalgam bei Raumtemperatur. Im ersten Fall wird die Dimerisierung durch überschüssigen Äthylvinyläther nur unerheblich beeinträchtigt, im zweiten Fall tritt die Cyclopropanbildung zu XXV in den Vordergrund. Die beschriebenen α -Eliminierungen verlaufen ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Vorangestellt ist ein kurzer Überblick über die Chemie stabiler Lithium- α -halogenorganyle (Carbenoide).

Abstract—Tetrabenzylbutatriene is formed (1) by the thermolysis of 1-chloro-2,2-dibenzylvinylolithium and (2) from 1-chloro-1-iodo-2,2-dibenzylethylene with lithium amalgam at room temperature. The first reaction is not affected to any extent by ethyl vinyl ether, while in the second the cyclopropane formation predominates, yielding XXV. No rearrangement of the carbon skeleton is observed in the course of these α -eliminations. The chemistry of stable α -halogeno-organolithium derivatives (carbenoids) is briefly reviewed in the introductory section.

EINLEITUNG

DIE bei α -Eliminierungen auftretende elektrophile Spezies wurde noch vor einigen Jahren meist als freies Carben formuliert. Die vielfach indirekt nachweisbaren α -Halogen-carbanionen (bzw. entsprechenden metallorganischen Verbindungen II) wurde die Rolle reaktiver Zwischenstufen der Carben-Bildung zuerkannt.² Heute darf man annehmen, dass metallorganisch initiierte α -Eliminierungen nicht notwendigerweise zum Carben führen, sondern dass Metallverbindungen des Typs II für etliche, möglicherweise für alle beobachteten elektrophilen Reaktionen verantwortlich sind. Ihre Untersuchung gewinnt infolge dieser Akzentverschiebung an Bedeutung.

Eine 1963 publizierte Arbeit aus diesem Laboratorium³ machte mit einer Methode bekannt, nach der sich zahlreiche der bis dahin als instabil geltenden Lithium- α -halogenorganyle II erstmals in stabiler Form und meist ausgezeichneten Ausbeuten synthetisieren lassen.³⁻⁸ Hierzu metalliert man die entsprechenden

¹ XIX. Mitteilung: G. Köbrich, H. Fröhlich und W. Drischel, *J. Organometal. Chem.* im Druck.

² Literatur bei J. Hine, *Divalent Carbon*. Roland Press, New York (1964); W. Kirmse, *Carbene Chemistry*. Academic Press, New York (1964); *Angew. Chem.* 77, 1 (1965); *Ibid* (internat. Edit.) 4, 1 (1965).

³ G. Köbrich und H. Trapp, *Z. Naturforsch.* 18b, 1125 (1963); *Chem. Ber.* 99, 670, 680 (1966).

⁴ G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, *Chem. Ber.* 99, 689 (1966).

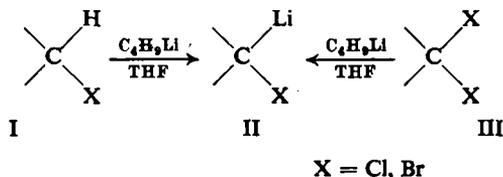
⁵ G. Köbrich und K. Flory, *Tetrahedron Letters* 1137 (1964); *Chem. Ber.* 99, 1773 (1966).

⁶ G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, *Tetrahedron Letters* 1131 (1964); *Chem. Ber.* im Druck.

⁷ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, *Chem. Ber.* 99, 1793 (1966); G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, *Angew. Chem.* 76, 536 (1964); *Ibid* (internat. Edit.) 3, 513 (1964).

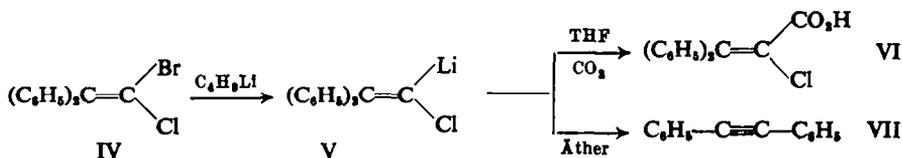
⁸ G. Köbrich, W. E. Breckoff, H. Heinemann und A. Akhtar, *J. Organometal. Chem.* 3, 492 (1965).

Halogenkohlenwasserstoffe I bei hinreichend tiefer Temperatur mit n-Butyllithium oder unterwirft die Dihalogen-Verbindungen II einem Halogen-Metall-Austausch.

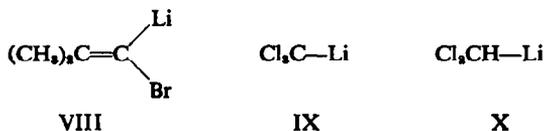


Als Lösungsmittel dient Tetrahydrofuran (THF), welches zwei verschiedene Aufgaben erfüllt: (1) Es ermöglicht durch seinen aktivierenden Einfluss auf Butyllithium⁹ Metallierungen bei tiefer Temperatur, die in Diäthyläther (Äther) nicht oder vergleichsweise langsam ablaufen, und (2) es stabilisiert die gebildeten Metallorganyle II. Die entscheidende Bedeutung des letztgenannten Effektes ergibt sich aus dem Vergleich der Stabilitäten solcher Verbindungen II, die sich sowohl in THF als auch in Äther herstellen lassen.^{3,7,10} So ist das aus dem Dihalogenolefin IV durch Br/Li-Austausch hergestellte 1-Chlor-2,2-diphenylvinylolithium V nach drei Std. bei -78° in THF zu 94% als Carboxylierungsprodukt VI nachweisbar, während es in Äther unter gleichen Bedingungen vollständig zu Diphenylacetylen zerfällt.^{3,10}

Ebenso lässt sich 1-Brom-2,2-dimethylvinylolithium VIII in Äther bei -80° nicht¹¹ und nach drei Std. bei -110° nur zu 6%,⁸ in THF aber 94% durch Carboxylierung



abfangen.⁸ Trichlormethylolithium (IX) ist sowohl aus Bromtrichlormethan in Äther¹² als auch durch Metallierung von Chloroform zugänglich. Die Verbindung zerfällt in Äther sehr viel leichter als in THF.^{7,13}



Die stabilisierende Wirkung von THF bleibt auch in THF-Äther-Gemischen voll wirksam, wie eine Untersuchung am Dichlormethylolithium (X) zeigt.^{10,14} Diese Verbindung ist unterhalb von -65° in reinem THF und in THF-Äther-Mischungen bis zu einem Volumenanteil von 80% Äther praktisch unbegrenzt haltbar; in reinem Äther ist sie nicht nachweisbar.¹⁵

⁹ H. Gilman und R. D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2625 (1957).

¹⁰ G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, *Tetrahedron Letters* 969 (1965).

¹¹ H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 526 (1964).

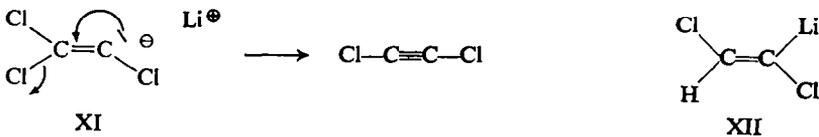
¹² W. T. Miller und D. M. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2089 (1964).

¹³ G. Köbrich, K. Flory und H. R. Merkle, *Tetrahedron Letters* 973 (1965).

¹⁴ G. Köbrich und H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **99**, 1782 (1966).

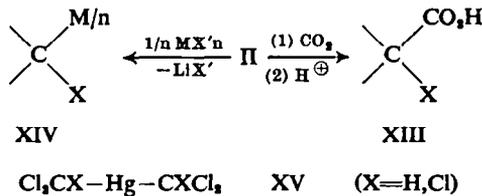
¹⁵ G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5723 (1960).

Die Stabilisierung durch THF kann jedoch bei Substraten II mit nucleofugen Gruppen in der β -Stellung versagen, weil dann außer dem α -Zerfall auch eine β -Eliminierung möglich ist, die in THF offenbar leichter eintritt als in Äther.¹⁶ So zerfällt Trichlorvinylolithium bei -110° in THF rascher als in Äther. Da *trans*-Dichlorvinylolithium (XII) auch bei höherer Temperatur stabil ist, dürfte XI auf dem Wege einer *trans*- β -Eliminierung in Dichloracetylen übergehen.⁵



Das dynamische Verhalten der Lithium- α -halogenorganyle II beruht auf ihren dualistischen Eigenschaften: Sie besitzen sowohl die nucleophile Reaktivität "normaler" lithiumorganischer Verbindungen als auch die für Carbene typische elektrophile Reaktionsbereitschaft. Wegen ihres elektrophilen Charakters werden sie sinnvoll als Carbenoide bezeichnet.^{7,17}

Zu den nucleophilen Umsetzungen der Carbenoide zählt ihre Reaktion mit Alkylierungsmitteln, Ketonen und Halogenen;³ die Carboxylierung in einer für tiefe Temperatur zweckmässigen Variante³ liefert die meist gut charakterisierbaren Carbonsäuren XIII und eignet sich wegen ihres vollständigen Ablaufes zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen II. Di- und Trichlormethylolithium werden vorteilhaft als Quecksilberderivate XV charakterisiert, die man so in über 90-proz. Ausbeute erhält,^{4,7} während die Carboxylierung schlechtere Resultate liefert.¹⁸



Zu den nucleophilen Reaktionen der Carbenoide II gehört auch ihre Umsetzung mit Salzen oder anderen Derivaten von elektronegativeren Metallen als Lithium, die einen gegenwärtig eingehend studierten Zugang zu anderen Carbenoiden des allgemeinen Typs XIV eröffnet. Ausser den Quecksilberderivaten XV sei die Bildung von Bis-dichlormethylzink aus X und Zinkchlorid¹⁴ und die doppelte Umsetzung von V mit Silberchlorid zu 1-Chlor-2,2-diphenylvinylsilber¹ genannt.

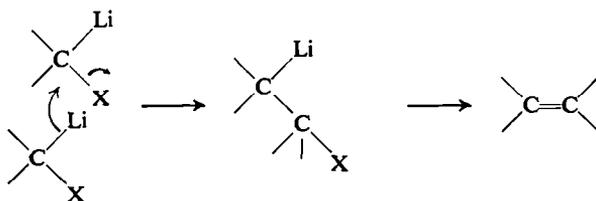
Die besonders interessierenden elektrophilen Reaktionen der Carbenoide II treten dann in den Vordergrund, wenn für nucleophile Umsetzungen keine geeigneten Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Meist sind elektrophile Reaktionen für den

¹⁶ Vgl. G. Wittig, J. Weinlich und E. R. Wilson, *Chem. Ber.* **98**, 458 (1965).

¹⁷ G. L. Closs und R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964), haben für elektrophile Reaktionen ohne freie Carben-Zwischenstufe die Bezeichnung "carbenoide Reaktionen" vorgeschlagen.

¹⁸ D. F. Hoeg, D. I. Lusk und A. L. Crumbliss, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4147 (1965).

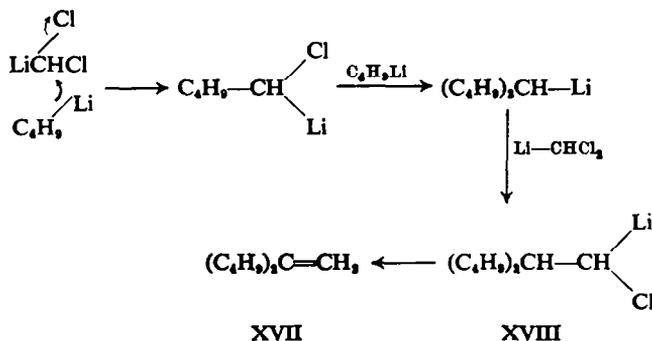
thermischen Zerfall der Carbenoide verantwortlich. Ausser der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (s. unten) ist die dimerisierende α -Eliminierung unter Bildung von Carben-Dimeren ein offenbar recht allgemeiner Zerfallsweg. Sie lässt sich als Wurtz-Fittig-Kondensation mit rasch nachfolgender β -Eliminierung verstehen; bei der ein Carbenoid-Molekül nucleophile, das zweite elektrophile Eigenschaften entfaltet.¹⁴



Mit der Elektrophilie der Carbenoide beim thermischen Zerfall steht ihre relativ grosse Stabilität in THF in ursächlichem Zusammenhang: Dieses Solvens hemmt alle elektrophilen Folgereaktionen der Verbindungen II. Dagegen wird ihre nucleophile Reaktionsbereitschaft, ebenso wie die "normaler" Lithiumorganyle, in THF erhöht. Beide Effekte gehen wahrscheinlich auf die—im Vergleich mit Äther—stärkere Komplexierung des Lithiumatoms durch THF-Moleküle und den dadurch gesteigerten Carbanionen-Charakter der Carbenoide zurück.⁷

Als typische Carben-Reaktionen gelten die Cyclopropanbildung mit Olefinen, die inter- oder intramolekulare Insertion in C-H-Bindungen und die Einschlebung in die C-Metall-Bindung lithiumorganischer Verbindungen. Dass die Carbenoide II zu den gleichen Reaktionen befähigt sind, legen folgende Befunde nahe:

(1) Das bei -74° stabile Dichlormethylithium reagiert bei dieser Temperatur glatt mit *n*-Butyllithium. Es entsteht zunächst α -Chlorpentyllithium, dessen schnelle Folgereaktionen zur Bildung von 1, 1-Di-*n*-butyläthylen (XVII), 2,3-Di-*n*-butylhepten-1 und anderen Kohlenwasserstoffen führen.¹⁴

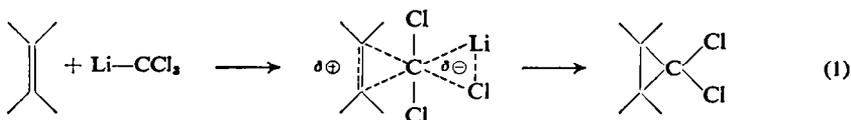


(2) Die bei α -Eliminierungen von verzweigten Alkylhalogeniden eintretenden intramolekularen Insertionen in γ -ständige C—H-Bindungen werden sowohl vom Halogen^{19a} wie auch vom verwendeten Metall^{19b} beeinflusst.

(3) Der thermische Zerfall von Trichlormethylithium (IX) wird durch Cyclohexen und andere Olefine beschleunigt, wobei die entsprechenden Dichlorcyclopropane gebildet werden.^{7,12,18} Die zunehmende Umsetzungsgeschwindigkeit in der Reihe

^{19a} M. J. Goldstein und W. R. Dolbier, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2293 (1965); ^{19b} W. Kirmse und G. Wächtershäuser, *Tetrahedron* **22**, 73 (1966).

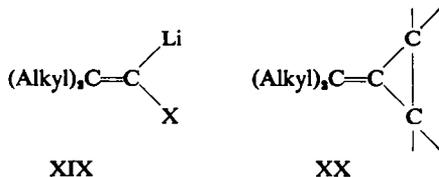
Buten-2 < α -Methylstyrol < Tetramethyläthylen belegt den elektrophilen Charakter des angreifenden Carbenoids.⁷ Die Cyclopropanbildung verläuft stereospezifisch, da mit *cis*- und *trans*-Buten-2 jeweils nur eines der beiden möglichen 3,3-Dichloro-1,2-dimethylcyclopropane erhalten wird.⁷ Eine Cyclocondensation nach Gl. (1) bietet eine plausible Interpretation dieser Befunde.



(4) Auch die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung halogener 1,1-Diaryläthylene in Diarylacetylene²⁰ beinhaltet als entscheidenden Reaktionsschritt eine elektrophile Substitution am Carbenoid-Kohlenstoff. Der Befund, dass die Isomerisierung weitgehend stereospezifisch abläuft,^{21,22} legt nahe, dass Halogenid-Eliminierung und Arylwanderung nicht in zwei Schritten, sondern nebeneinander ablaufen. Der bereits 1955 postulierte,²¹ durch neuere Untersuchungen bestätigte^{6,20} Mechanismus ist das erste Beispiel, bei dem man zwischen Carben- und Carbenoid-Reaktionen differenzierte und zugunsten der letzteren entschied.



In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob sich β,β -dialkylierte Carbenoide XIX herstellen lassen und welches Schicksal ihnen ggf. beim thermischen Zerfall beschieden ist. In einigen Arbeiten der letzten Jahre wurden Vertreter dieser Klasse als Intermediärprodukte bei α -Eliminierungen vermutet. Sie können für den bei der Umsetzung von Chlormethylen-cyclohexan mit Phenyllithium beobachteten Halogen-Phenyl-Austausch von XIX (X = Cl) zu XIX (X = C₆H₅)²³ und für die



unter milden Bedingungen mit Olefinen eintretende Bildung substituierter Methylen-cyclopropane XX,^{11,24} schliesslich auch für die unter schärferen Reaktionsbedingungen

²⁰ Literatur bei G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Ibid.* (internat. Edit.) **4**, 49 (1965).

²¹ A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3293 (1955).

²² D. Y. Curtin, E. W. Flynn und R. F. Nystrom, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4599 (1958).

²³ H. Günther und A. A. Bothner-By, *Chem. Ber.* **96**, 3112 (1963).

²⁴ M. Tanabe und R. A. Walsh, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3522 (1963).

erzwingbare Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu Dialkylacetylenen²⁵ verantwortlich sein.

1-Chlor-2,2-dibenzylvinylithium²⁶

Als Substrat wählten wir Dibenzylchloräthylen (XXI),* welches sich durch Wittig-Reaktion von Dibenzylketon mit Triphenylchlormethylenphosphoran in 55-proz. Ausbeute rein und isomerenfrei bereiten lässt. Dessen Metallierung mit Butyllithium in der Trapp-Mischung aus THF-Äther-Petroläther (4:1:1) liefert nach acht Std. bei -108° nahezu ausschliesslich das gewünschte Carbenoid XXII; man isoliert nach der Carboxylierung die Carbonsäure XXIII in 93-proz. Ausbeute (Schema 1). Eine denkbare Metallierung der Alkylwasserstoffe kommt trotz der Acidifizierung durch Phenyl- und Vinylgruppen nicht nennenswert zum Zuge. Die durch das α -Chloratom gesteigerte kinetische Acidität des Vinylwasserstoffs in XXI übertrifft demnach die der Benzyl-Allyl-Wasserstoffe um mindestens zwei Zehnerpotenzen. Sie ist andererseits geringer als beim 1-Chlor-2,2-diphenyläthylen. Diese Verbindung wird bei -108° innerhalb 1 Stde. vollständig metalliert,⁸ während sich XXI im gleichen Zeitraum nur zu 30% umsetzt. Bei -68° verläuft der Wasserstoff-Metall-Platztausch schnell, doch ist XXII bei dieser Temperatur nicht mehr stabil, so dass nur 7% XXIII gewonnen werden.

Erwärmt man das bei -108° bereitete XXII langsam auf Raumtemperatur, so erhält man neben einem viskosen Öl zu 49% eine Festsubstanz, die sich als Tetra-benzylbutatrien (XXIV) erwies. Die Ausbeute lässt sich auf 69% der bereits analysenrein anfallenden Verbindung steigern, wenn man die Lithiumverbindung vor dem Erwärmen längere Zeit mit Silberchloridpulver verrührt. Eine mögliche Ursache für diese Katalyse könnte die Bildung der Silberverbindung XXII (Ag statt Li) aus XXII sein, da sich aus V bei -85° bekanntlich ein Silberderivat bildet, welches im Gegensatz zu V zur dimerisierenden α -Eliminierung unter Entstehung von Tetraphenylbutatrien befähigt ist.¹ Zur Prüfung überführte man die mit Silbersalz vorbehandelte Lösung von XXII bei tiefer Temperatur in ein angeschlossenes Gefäss. Aus dem dekantierten Anteil resultierte bei der Carboxylierung eine hohe Ausbeute an XXIII, jedoch kein Silbersalz. Demnach liegt unterhalb -100° keine organische Silberverbindung vor. Es ist jedoch möglich, dass sie sich erst bei höherer Temperatur bildet.

Um zu entscheiden, inwieweit die dimerisierende α -Eliminierung zum Kumulen XXIV durch ein Olefin zugunsten der Methylen-cyclopropanbildung unterbunden wird, zersetzte man XXII in Gegenwart eines ca. 30-fachen molaren Überschusses von Äthylvinyläther. Wir erhielten 44% Butatrien (XXIV) und zu 15% den stabilen Cyclopropyläther XXV, dessen Konstitution die physikalischen Daten sichern. Die Kupplung zu XXIV ist also die bei weitem bevorzugte Reaktion des Carbenoids XXII.

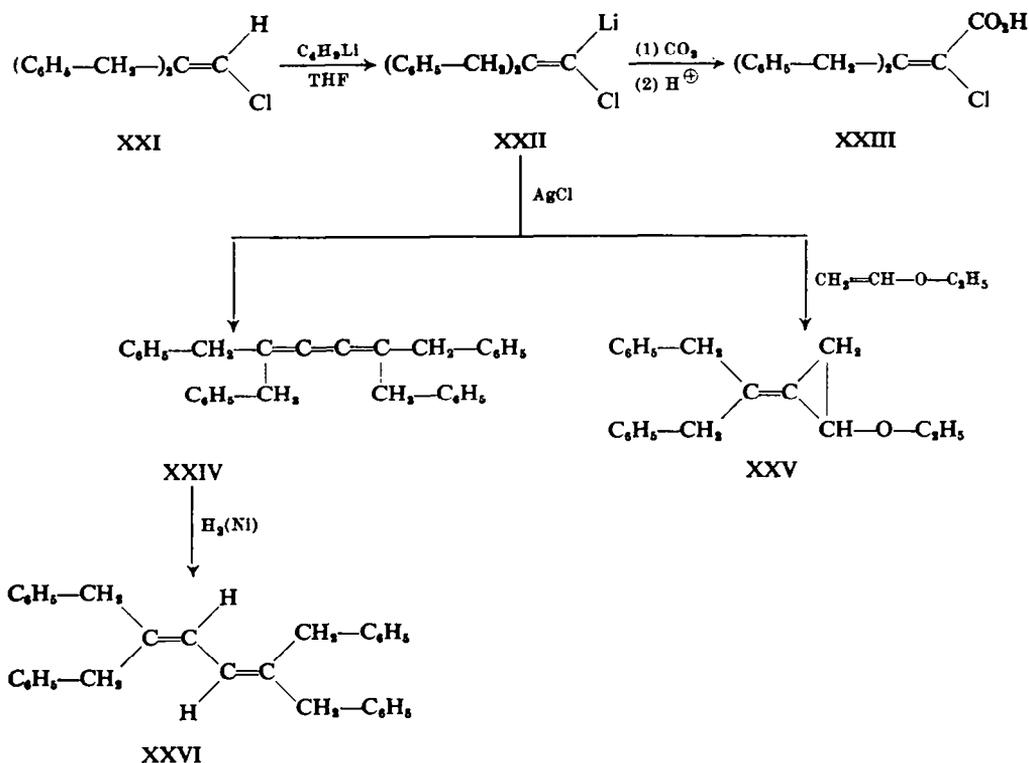
Erwärmt man XXII aber mit überschüssigem n-Butyllithium auf -65° , so lässt sich kein Kumulen, welches bei dieser Temperatur durch Butyllithium kaum angegriffen wird, isolieren. Demnach setzt sich XXII mit n-Butyllithium rascher um als

* Richtiger 1-Chlor-2-benzyl-3-phenylpropen-1; übersichtlichkeitshalber werden die hier beschriebenen Verbindungen als Derivate des asym. Dibenzyläthylens angesehen.

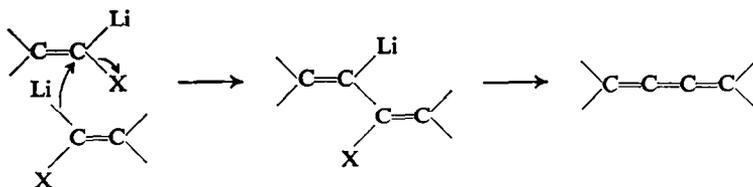
²⁵ J. Wolinsky, *J. Org. Chem.* **26**, 704 (1961); K. L. Erickson und J. Wolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1143 (1965).

²⁶ Kurzmitteilung: G. Köbrich und W. Drischel, *Angew. Chem.* **77**, 95 (1965); *Ibid.* (internat. Edit.) **4**, 74 (1965).

Schema 1



mit sich selbst. Stellt man sich den ersten Schritt der dimerisierenden α -Eliminierung als Wurtz-Fittig-Kondensation vor, bei der ein Carbenoidmolekül als Elektrophil, das zweite als Nucleophil agiert,¹⁴ so ist leicht einzusehen, dass das stärker nucleophile Butyllithium dem als nucleophilen Part fungierenden Carbenoid XXII den Rang ablauft.



Verbindung XXII verhält sich demnach ähnlich wie Dichlormethylithium, dessen dimerisierende α -Eliminierung zu 1,2-Dichloräthylen durch Olefine nicht beeinflusst wird, während es bereits weit unterhalb der Zersetzungstemperatur glatt mit *n*-Butyllithium in Reaktion tritt.¹⁴

Ist XXII zur Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung befähigt? Hierbei sollte Dibenzylacetylen entstehen. Weder diese Verbindung noch ihr gut charakterisiertes Bromierungs- und Hydrierungsprodukt²⁷ konnten wir in dem bei der thermischen Zersetzung erhaltenen Gemisch nachweisen.

²⁷ G. Dupont, H. Dulou und G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 653 (1954).

Die elektrophile Reaktionsbereitschaft von XXII ist demnach folgendermassen abgestuft: Reaktion mit Butyllithium > dimerisierende α -Eliminierung zu XXIV > Cyclopropanbildung zu XXV > Umlagerung unter Alkylwanderung.

1-Chlor-1-jod-2,2-dibenzyläthylen und Lithiumamalgam

Aus der Reaktion des Carbenoids XXII mit Jod bei -108° resultiert praktisch quantitativ die bei 54° schmelzende Chlorjodverbindung XXVII, die wir bei Raumtemperatur der Umsetzung mit Lithiumamalgam unterwarfen. Welche Produkte man dabei findet, hängt vom verwendeten Solvens ab.

Mit Äther eröffnet sich ein weiterer Zugang zum Kumulen XXIV, welches zu 55% gebildet wird. In THF erhält man eine tiefblaue Farbe und nach der Hydrolyse ein offenbar polymeres Harz. Da XXIV beim Schütteln mit Lithiumamalgam in THF keine blaue, sondern erst nach längerer Zeit eine rote bis violette Farbe ergibt, kann es sich bei der blauen Verbindung nicht, wie wir anfänglich vermuteten, um dessen Radikalanion handeln.

In Äthylvinyläther erhält man kein Butatrien, sondern in 49-proz. Ausbeute den Cyclopropyläther XXV, der sich nur unbefriedigend von einer quecksilberhaltigen Begleitsubstanz (s. unten) abtrennen lässt. Die Befunde sind mit der Annahme vereinbar, dass XXVII durch Lithiumamalgam in das Carbenoid XXII übergeführt wird, welches in Äther zum Dimeren, mit Äthylvinyläther aber unter Cyclopropanbildung reagiert. Doch ermahnen die in einem Äther-Äthylvinyläther-Gemisch (1:2) mit unterschüssigem Lithiumamalgam (ca. 2/3 der theoretisch erforderlichen Menge) isolierten Produkte zur vorsichtigen Interpretation des Reaktionsablaufes. Hierbei isolierten wir neben Substrat XXVII (11%), Butatrien XXIV (8%) und Cyclopropyläther XXV (23%) auch 1.5% der Quecksilberverbindung XXXI sowie 21% einer wohlkristallisierten Dijodverbindung vom Schmp. 85° , für die nach den Spektren die Strukturen XXIX (*cis* oder *trans*) und XXX zur Wahl standen. Da sie mit Lithiumamalgam in das Kumulen XXIV übergeht, scheidet die Struktur XXIX aus.

Für die Verbindung XXX kann das Carbenoid XXVIII verantwortlich sein, welches entweder direkt aus XXVII, wahrscheinlich aber aus dem zunächst gebildeten XXII durch nachträglichen Chlor-Jod-Tausch hervorgeht^{28,29} und sich einerseits mit Quecksilber zu XXXI, zum anderen mit dem Substrat XXVII unter Ummetallierung zu XXX und XXII umsetzen kann (Schema 2). Da sich die Reaktionen auf oder in der Nähe der Metalloberfläche abspielen, wobei man bei der Bildung von Grignard- oder Lithiumverbindungen häufig Radikalreaktionen beobachtet,³⁰ bietet sich als Alternativerklärung eine Reaktionsfolge über Radikale (z.B. XXXII) anstelle von Carbanionen an.

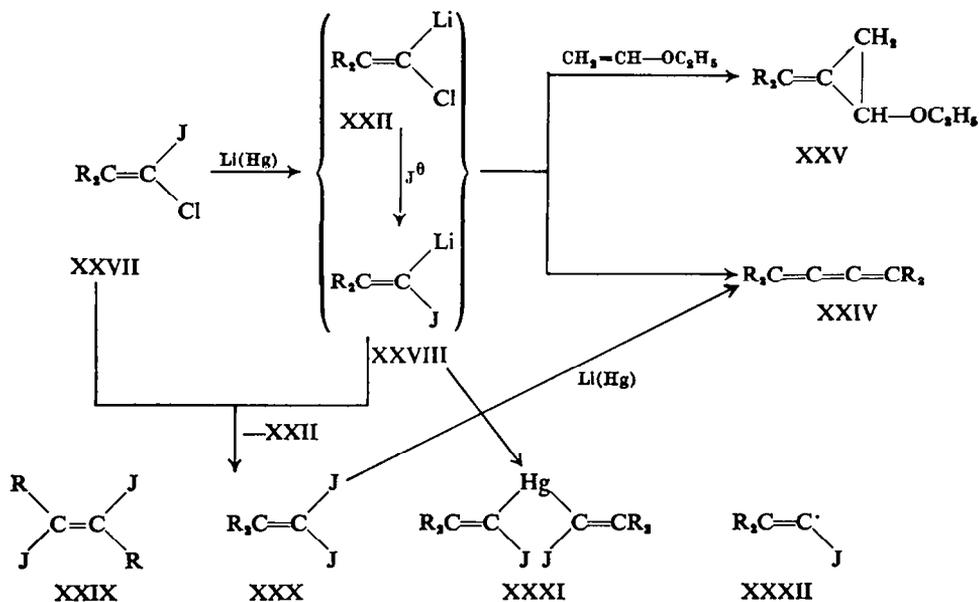
Aus den Beobachtungen schält sich die von obigen mechanistischen Erwägungen unabhängige Gesetzmässigkeit heraus, dass beim langsamen Zerfall des Carbenoids XXII (in THF bei tiefer Temperatur) vor allem die dimerisierende α -Eliminierung

²⁸ W. Kirmse und B. Graf v. Wedel, *Liebigs Ann.* **676**, 1 (1964).

²⁹ F. Ansari, unveröffentlichte Versuche.

³⁰ Ch. Rüchardt und H. Trautwein, *Chem. Ber.* **95**, 1197 (1962); H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.* **4**, 418 (1965).

Schema 2



realisiert wird, während unter Bedingungen, bei denen XXII nur kurzfristig existenzfähig ist und daher in nur geringer Stationärkonzentration vorliegt (z.B. bei höherer Temperatur in Äther) die Cyclopropanbildung mit Olefinen in den Vordergrund tritt. Die Kombination beider Reaktionsweisen beim Carbenoid VIII ermöglicht die Gewinnung von Tris-isopropylidencyclopropan.³¹

Eigenschaften von Tetrabenzylbutatrien

Das farblose, bei 121–122·5° schmelzende XXIV ist thermisch bis über 250° stabil. Anders als das schon länger bekannte,³² seit kurzem auf mehreren Wegen zugängliche Tetramethylbutatrien^{31,33–35} wird es in festem Zustand durch Luftsauerstoff nicht angegriffen. Dies dürfte auf die Abschirmung der kumulierten Doppelbindungen durch die sperrigen Phenylgruppen zurückgehen.³⁶ In Lösung polymerisiert XXIV recht leicht unter Aufnahme eines Moles O₂. Die sich mit Raney-Nickel in Essigester unter Normalbedingungen zögernd vollziehende Hydrierung liefert neben einem Öl das bei 154–154·5° schmelzende 1,1,4,4-Tetrabenzylbutadien-1,3 (XXVI).

Beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure wird XXIV nur geringfügig, durch Basen dagegen rasch angegriffen. Nach längerem Kochen mit Kalium-*t*-butylat in Butanol erhält man u.a. zwei farblose, zu XXIV isomere Verbindungen mit den Schmp. 107–107·5 und 143°, deren Konstitutionsaufklärung noch nicht abgeschlossen ist.

³¹ G. Köbrich und H. Heinemann, *Angew. Chem.* **77**, 590 (1965); *Ibid.* (internat. Edit.) **4**, 594 (1965).

³² W. Krestinski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1930 (1926).

³³ G. Maier, *Tetrahedron Letters* 3599 (1965).

³⁴ L. Skattebøl, *Tetrahedron* **21**, 1357 (1965).

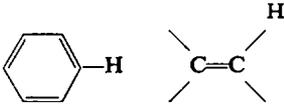
³⁵ F. T. Bond und D. E. Bradway, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4977 (1965).

³⁶ F. Bohlmann und K. Kieslich, *Chem. Ber.* **87**, 1363 (1954).

Spektren

Die Strukturen der isolierten Verbindungen bewiesen wir durch ihre physikalischen Eigenschaften. In den NMR-Spektren (Tab. 1) geben sich die Benzylgruppen durch Banden um 2·8 und 6·5 τ im geforderten Intensitätsverhältnis von 5:2 zu erkennen. Die Absorption der Benzyl-Allyl-Protonen wird in ihrer Lage durch die Substituenten an der Vinylgruppierung beeinflusst und ist erwartungsgemäss in zwei gleichstarke Signale aufgespalten, wenn der α -Kohlenstoff zwei unterschiedliche Valenzen betätigt (dies ist bei allen Verbindungen ausser bei XXIV und XXX der Fall). Der Cyclopropyläther XXV zeigt im gleichen Bereich die Absorptionen der drei zum Äthersauerstoff benachbarten Protonen; ein weiteres Multipllett um 9 τ rührt von der Methylengruppe des Dreiringes und der Methylgruppe her. Die Methylencyclopropanstruktur tut sich in der $\nu_{C=C}$ -Schwingung des IR-Spektrums bei 1780 cm^{-1} kund.¹¹

TABELLE 1. NMR-SPEKTREN SUBSTITUIERTER DIBENZYLÄTHYLENE
(τ -Werte, in CCl_4)

Verbindung	(Schwerpunkt)		—CH ₂ —	andere
XXI	~2·9	4·15	6·87 (d: J ~ 1 Hz) 6·58	—
XXIII	2·8	—	6·36 6·14	OH: -2·4
XXIV	~2·9	—	6·80	—
XXVI	2·89	3·65	6·73 6·60	—
XXVII	~2·8	—	6·50 6·41	—
XXX	~2·8	—	6·45	—
XXXI	2·76	—	6·57 6·26	—

Die Elektronenanregungsspektren zeigen die schwachen Banden nicht-konjugierter Phenylgruppen. Bei XXIV und XXVI finden sich Absorptionen hoher molarer Extinktion (Abb. 1).

Arylkumulene absorbieren infolge des verkürzten Abstandes der zentralen C—C-Bindung stets bei längeren Wellen als die entsprechenden Arylpolyene.^{87a} Ebenso verhält es sich bei den wenigen bisher bekannten alkylsubstituierten Vertretern: Die bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums von XXIV gegenüber XXVI beträgt 21·5 μ ; sie ist etwa gleich gross wie die von Butatrien und Tetramethylbutatrien

^{87a} Literatur und theoretische Behandlung bei H. Fischer in S. Patai (Herausgeber) *The Chemistry of Alkenes* S. 1025. Interscience, London-New York-Sydney (1964); ^b H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* S. 241. Wiley, New York-London (1964).

gegenüber Butadien bzw. Tetramethylbutadien (Tab. 2). Die Butatriene besitzen niedrigere Extinktionskoeffizienten als die zugehörigen Butadiene; die wahre Hypochromie ist möglicherweise geringer, da die ϵ -Werte der Kumulene wegen deren Zersetzlichkeit Minimalwerte darstellen dürften. Die Maxima der Benzylderivate

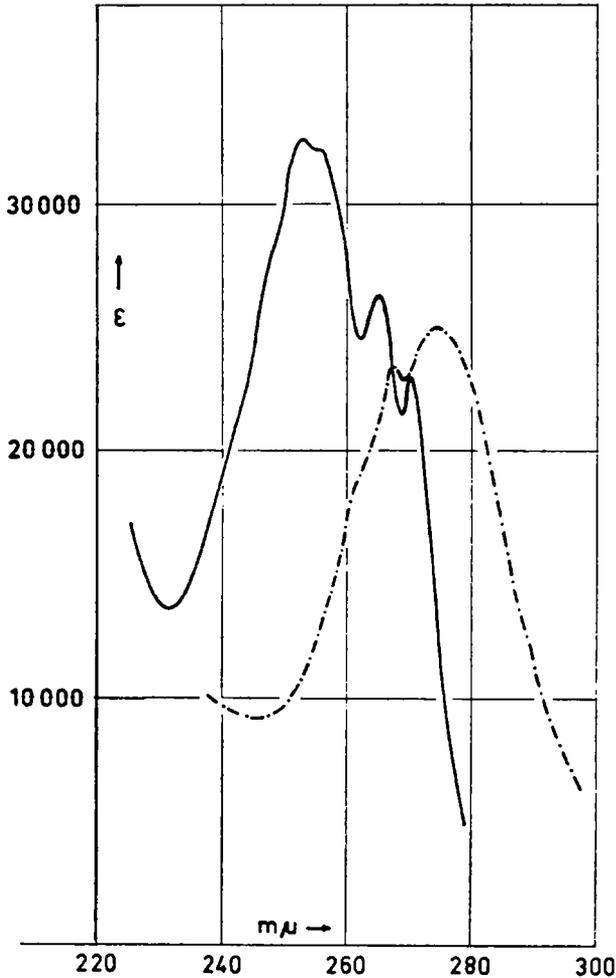


Abb. 1. UV-Spektren (in Cyclohexan) von Tetrabenzylbutatrien (---) und Tetrabenzylbutadien (—).

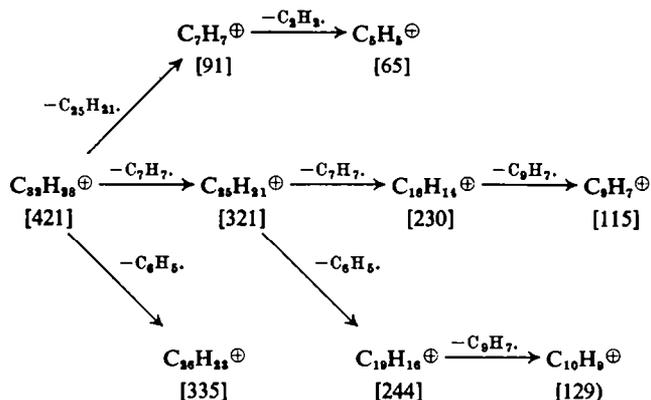
XXIV und XXVI sind verglichen mit denen der Methylverbindungen um 12 bzw. 9 $m\mu$, pro zusätzlicher Phenylgruppe demnach um etwa 2–3 $m\mu$, bathochrom verlagert.

Das Massenspektrum von XXIV zeigt das Molekülion bei $m/e = 412$ und einen vom Tropyliumion verursachten Hauptpeak bei $m/e = 91$. An Spaltstücken treten ausser $C_7H_7^+$ und $C_6H_5^+$ auch $C_6H_7^+$ -Fragmente (Cyclopropenyliumionen?) auf. Aus dem Spektrum ergibt sich die aus Schema 3 ersichtliche, mit der Butatrienstruktur im Einklang stehende Fragmentierungsfolge.

TABELLE 2. UV-MAXIMA ($m\mu$) UND ϵ -WERTE VON ALKYLSUBSTITUIERTEN BUTATRIENEN UND BUTADIENEN

R,R	$R_1C=C-C=CR_2$	$R_1C=CH-CH=CR_2$
H	241(20300) ^{97b}	217(21000) ^{97b}
CH ₃	262·5(17000) ^{94†}	244(24000) ^{98*}
C ₂ H ₅ -CH ₃	274·5(25000)*, 28000‡	253(32500)*
-C(CH ₃) ₃ -(CH ₃) ₃ -C(CH ₃) ₃ -	271·5(34900)‡ ⁹⁶	—

* in Cyclohexan † in Hexan ‡ in Äther.

Schema 3 Fragmentierung von Tetrabenzylbutatrien (Zahlenwerte in m/e)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte sind korrigiert. Alle Operationen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Reinst-Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die hierfür verwendeten Lösungsmittel reinigte man wie folgt: Petroläther (Sdp. 50–70°) wurde zur Entfernung von Olefinen mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, neutral gewaschen und nach gründlicher Vortrocknung mit Calciumchlorid über Natriumdraht destilliert. Diäthyläther wurde über Natriumdraht bis zur Blaufärbung von Benzophenon gekocht und destilliert. Tetrahydrofuran destillierte man nach Stehen mit KOH-Plätzchen von Lithiumalanat über einen graduierten Tropftrichter direkt in das Reaktionsgefäß ein. Butyllithium wurde in 1–2·5 m Lösung von Petroläther (Sdp. 50–70°) verwendet. Tieftemperatur-Reaktionen führte man in einem Ultrakryomaten UK 120 der Firma Messgerätewerk Lauda, Lauda (Tauber), oder in einem Dewar-Gefäß mit Petroläther als Badflüssigkeit und flüss. Stickstoff als Kühlmittel aus; Temperaturkonstanz: $\pm 2^\circ$. Zur Säulenchromatographie verwendete man neutrales Aluminiumoxid (Woelm), ggf. in desaktivierter Form. IR- und UV-Spektren registrierte man mit dem Perkin-Elmer Gerät Modell 21 bzw. 350, NMR-Spektren mit einem Gerät Varian A 60 (in CCl₄ mit TMS als innerem Standard).

1. 1-Chlor-2,2-dibenzyläthylen (XXI)

In einem 500 ccm Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler suspendiert man 69·2 g Triphenylchloromethylphosphoniumchlorid (0·2 Mol) in 17·2 g wasserfreiem Piperidin und 100 ccm absol. Äther und tropft innerhalb von 1 Stde. bei Raumtemp. 200 mMol n-Butyllithium-Lösung zu. Nach einer weiteren Stde. werden 42 g (0·2 Mol) Dibenzylketon in 100 ccm Äther zuge tropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt, der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterlassen beim Eindampfen ein braunes Öl, welches in Petroläther (bis 40°) aufgenommen, einige Stdn. im Kühlschrank belassen, anschliessend filtriert und danach an Al₂O₃ chromatographiert wird. Die Elution mit Petroläther erbringt zartgelbes, nach der

⁹⁸ W. F. Forbes, R. Shilton und A. Balasubramanian, *J. Org. Chem.* **29**, 3527 (1964).

Destillation farbloses XXI, Sdp. 0.2 135–137°, n_D^{20} 1.5722. Ausbeute 50–55%. XXI gibt keinen Niederschlag mit alkohol. Silbernitratlösung. IR (Kapillar-Film): 1645⁻¹ (m) (C=C). (C₁₆H₁₆Cl (242.7) Ber: C, 79.16; H, 6.23; Cl, 14.61. Gef: C, 79.18; H, 6.41; Cl, 14.80%.)

2. Darstellung von 1-Chlor-2,2-dibenzylvinylithium (XXII)

(a) Verbindung XXI (4.86 g; 20 mMol) löst man in 48 ccm Trapp-Mischung (32 ccm THF, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther) und versetzt bei –108° innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit 20 mMol n-Butyllithium. Man rührt weitere 8 Std. und gibt danach in möglichst kurzer Zeit einen grossen Überschuss trockenes, sorgfältig gepulvertes und mit flüss. Stickstoff vorgekühltes Trockeneis zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. versetzt man bis zur Lösung des gesamten Niederschlages mit verd. Sodalösung und trennt die beiden klaren Phasen. Die wässr. Phase wird nach Ausäthern mit konz. Salzsäure angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Der Extrakt hinterlässt nach dem Neutralwaschen, Trocknen (CaCl₂) und Einengen 5.3 g (93%) 2-Chlor-3,3-dibenzylacrylsäure (XXIII) vom Schmp. 107–108°. Nach zweimaliger Kristallisation aus Petroläther erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 111°. IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (ss) (C=O); 1623 cm⁻¹ (m) (C=C). (C₁₇H₁₆ClO₂ (286.8) Ber: C, 71.20; H, 5.27; Cl, 12.36, Gef: C, 71.21; H, 5.46; Cl, 12.61%.)

(b) Wenn man den gleichen Ansatz bereits nach 60 Min. carboxyliert, so erhält man im Säureanteil nach Abdestillieren von Valeriansäure im Vak. 1.7 g (30%) XXIII vom Schmp. 110° und im Neutralteil 3.1 g (64%) XXI (identifiziert durch IR-Spektrum).

(c) Führt man die gleiche Reaktion bei –68° aus und carboxyliert nach insges. 1-stdg. Reaktionszeit durch Eingiessen der Mischung in eine Aufschlammung von gepulvertem Trockeneis und trockenem Äther, so erhält man im Säureanteil 0.4 g (7.0%) XXIII vom Schmp. 108–109° und im Neutralteil 4.6 g eines nicht näher untersuchten gelbbraunen, hochviskosen Öles.

3. Versuchte Umsetzung von XXII mit Silberchlorid

In einem bis zum Hals in ein Kältebad von –108° eintauchenden Doppel-Schlenkrohr, dessen Schenkel mit je einem geraden NS 29 und schrägen NS 14.5 (für KPG-Rührer bzw. Tropftrichter) versehen sind, werden 4.86 g (20 mMol) XXI nach 2a. metalliert und nach 4a. mit 2.94 g AgCl behandelt. Nach 10.5 Std. wird das Rühren unterbrochen. Man lässt den Niederschlag vollständig absitzen und dekantiert die überstehende Lösung in den zweiten, bis dahin leeren Schenkel des Gefässes, digeriert den Rückstand mit 15 ccm Äther und überführt das Gelöste ebenfalls in den zweiten Schenkel. Nach Zugabe von vorgekühltem Trockeneis rührt man weitere 15 Min. bei –110°, fügt danach 15 ccm MeOH zu und lässt über Nacht auftauen. Man erhält aus dem einen Schenkel 2.94 g (100%) AgCl und aus dem zweiten bei der nach 2a. vorgenommenen Aufarbeitung 4.73 g (83%) XXIII vom Schmp. 110–111° (Mischprobe).

Der gleiche Ansatz liefert bei der Ausführung im normalen Dreihalskolben ohne Dekantierungsoperationen 5.0 g (87%) der Säure XXIII.

4. Thermische Zersetzung von XXII

(a) In Gegenwart von Silberchlorid. Das nach 2a. hergestellte XXII (100 mMol) versetzt man mit 14.4 g (100 mMol) frisch gefälltem, über P₂O₅ getrocknetem AgCl, rührt weitere 14 Std. bei –108°, lässt danach im Kältebad langsam (ca. 20 Std.) auf Raumtemp. erwärmen und kocht anschliessend mit aufgesetztem Kühler 3 Std. unter Rückfluss. Nach der Hydrolyse dekantiert man vom AgCl, welches mit Äther gewaschen wird, trennt die organische Phase ab und wäscht die wässr. Lösung ebenfalls mit Äther nach. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser neutral gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und nach Filtration zur Trockne gebracht. Der Rückstand (21.9 g gelbbraunes, grösstenteils erstarrendes Öl) wird mit 100 ccm absol. Äther digeriert und das ungelöste *Tetra-benzylbutatrien* (XIV) filtriert. Nach Einengen des Filtrates und Stehen im Kühlschrank wird der ausgefallene Niederschlag abgetrennt. Diese Operation wird wiederholt. Man erhält farbloses, pulveriges XXIV vom Schmp. 120–122°. Ausbeute 14.3 g (69%). Eine unter O₂-Ausschluss aus Cyclohexan umkristallisierte Probe schmilzt bei 121–122.5°. IR (in CCl₄ oder KBr): 1642 cm⁻¹ (w) (C=C). (C₂₁H₂₀ (412.5) Ber: C, 93.16; H, 6.84. Gef: C, 93.23; H, 6.79% Mol-Gewicht: 412.1; 410.6, osmom. in Benzol.)

Verbindung XXIV polymerisiert in Lösung bei O₂-Zutritt zu farblosen, in Benzol grösstenteils unlöslichen Flocken der ungefähren Zusammensetzung (C₂₁H₂₀O₂)_x (Ber: C, 86.4; H, 6.3; Gef: C,

85·4; H, 6·6%), die sich zwischen 180 und 186° verflüssigen. Ein geringer Polymerengehalt des Rohproduktes kann an der Trübung beim Lösen in heissem Cyclohexan erkannt werden.

Nach Abtrennung von XXIV werden Filtrat und Waschlaugen vom Solvens befreit. Vom Rückstand hydriert man 1·15 g in der Schüttelzelle mit Raney-Nickel in EtOH bei Raumtemp. Es werden 152 ccm Wasserstoff (normiert) bis zur Sättigung verbraucht. Der nach Filtration und Destillation des EtOH verbleibende Rückstand wird in Petroläther (60–70°) gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Petroläther wird nichts eluiert, mit Cyclohexan–Benzol (1:1) erhält man 0·33 g zähflüssiges gelbes Öl.

Weitere 1·15 g des ursprünglichen Öles löst in man 10 ccm CCl_4 und versetzt bis zur bleibenden Bräunung mit einer Mischung von 5 g Brom in 50 ccm CCl_4 ; Verbrauch 2·5 ccm. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird ebenfalls mit Petroläther an Al_2O_3 chromatographiert. Durch Petroläther wird nichts eluiert; mit Cyclohexan–Benzol (1:1) erhält man 0·34 g eines gelbbraunen Öles ohne kristalline Anteile.

(b) *Ohne Silberchlorid.* Das nach 2a. dargestellte XXII (20 mMol) erwärmt man im Verlauf von etwa 15 Stdn. auf 0°, hydrolysiert und arbeitet nach 4a. auf. Man erhält aus 4·44 g des rohen Rückstandes 2·0 g (49%) XXIV vom Schmp. 120–121°.

(c) *In Gegenwart von Äthylvinyläther.* Das aus 4·86 g (20 mMol) XXI nach 2a. hergestellte XXII wird mit 4 g AgCl 12 Stdn. bei -108° gerührt. Anschliessend tropft man 50 ccm absol. Äthylvinyläther zu. Die weitere Behandlung nach 4a. liefert 4·80 g eines gelben Öles, aus dem sich durch Digerieren mit Äther 1·8 g (44%) XXIV vom Schmp. 119–122° gewinnen lassen (Mischprobe). Der nach Verjagen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge verbleibende Rückstand (3·0 g) ergibt bei der Chromatographie (Akt. -St. III) mit Cyclohexan–Benzol (9:1) zunächst 560 mg einer farblosen Flüssigkeit, die laut IR-Spektrum etwa 350 mg XXI (7%) enthalten; die weiteren Fraktionen liefern insges. 1·14 g eines gelblichen Öles; nach Destillation 0·81 g (15%) 1-Äthoxy-2-dibenzylmethylen-cyclopropan (XXV), Sdp._{0·4} 150–151°. Ein analysenreines Präparat, n_D^{20} 1·5580, erhält man durch präparative Schichtchromatographie (Silicagel PF₁₀₀, Merck, Darmstadt) mit Cyclohexan–Benzol (9:1). IR (Kapillarfilm): 1780 cm^{-1} (C=C); 1160 und 1105 cm^{-1} (C—O—C); 752 und 697 cm^{-1} (C—H_{arom.}). UV (Cyclohexan): λ_{max} 268 (log ϵ 2·72), 264·5 (2·75), 261 (2·81), 259 (2·82), 253 (2·79) und 248 $m\mu$ (2·76). ($C_{10}H_{14}O$ (278·4) Ber: C, 86·29; H, 7·97; Gef: C, 86·04; H, 7·88% Mol.-Gewicht: 278, Massenspektrum.)

5. Reaktionen von XXIV

(a) *Katalytische Hydrierung.* Verbindung XXIV (0·5 g) wird in 60 ccm Essigester mit einer Spatelspitze Raney-Ni 24 Stdn. bei Normaldruck und Raumtemp. geschüttelt, wobei 8·6 ccm H_2 (normiert) absorbiert werden. Das nach Filtration des Katalysators und Einengen des Rückstandes verbleibende gelbliche Öl scheidet beim Stehen 0·12 g (24%) Tetrabenzylbutadien (XXVI) in farblosen Stäbchen ab, welches aus Essigester bei 154–154·5° schmilzt. ($C_{22}H_{30}$ (414·6) Ber: C, 92·70; H, 7·30; Gef: C, 92·79; H, 7·30%).

(b) *Versuchte Umsetzung mit konz. H_2SO_4 .* Beim Verrühren von XXIV (0·6 g) mit 10 ccm eiskalter, konz. H_2SO_4 in einer Reibschale bildet sich eine braunorangefarbene Suspension. Giesst man nach 10 Min. auf 70 g zerstoßenes Eis und extrahiert mehrfach mit Äther, so erhält man neben zuvor filtriertem farblosem XXIV aus der organischen Phase nach üblicher Aufarbeitung gelb gefärbtes XXIV vom Schmp. 120° (Mischprobe); insges. 0·55 g (92%).

(c) *Umsetzung mit Kalium-t-butylat.* Verbindung XXIV (0·82 g; 2 mMol) löst man in 20 ccm heissem t-Butanol, gibt 10 ccm einer ca. 1 n-Kalium-t-butylat-Lösung im gleichen Solvens zu, kocht die blassgelbe Mischung 12 Stdn. unter Rückfluss und belässt weitere 48 Stdn. bei Raumtemp. Man giesst auf einen grossen Überschuss verd. wässr. NH_4Cl -Lösung und extrahiert dreimal mit Äther. Nach Neutralwaschen der organischen Phase mit verd. NH_4Cl -Lösung, Trocknen mit $CaCl_2$ und Einengen verbleibt ein gelbes Öl, welches man mit Cyclohexan an Al_2O_3 (h 25 cm, ϕ 3 cm) chromatographiert. Man eluiert die folgenden Fraktionen: mit Cyclohexan: 250 mg eines Öles von terpenartigem Geruch, aus dem sich beim Stehen über Nacht Kristalle absetzen. Sie bilden beim Umlösen aus wenig Petroläther farblose Würfel vom Schmp. 107·5°. Ausbeute 110 mg (Verbindung A). Mit Cyclohexan–Benzol (9:1): 220 mg eines farblosen, geruchlosen Öles, welches beim Stehen einige Kristalle ausscheidet. Mit Cyclohexan–Benzol (4:1): 235 mg eines in Lösung blaugrün fluoreszierenden Öles, aus dem sich 25 mg rhombische Blättchen vom Schmp. 143° gewinnen lassen

(Verbindung B). Mit Cyclohexan-Benzol (7:3): 40 mg eines nicht untersuchten Öles. Mit Cyclohexan-Benzol (1:1): 25 mg gelbgrün fluoreszierende Kristalle, die sich zwischen 105 und 160° verflüssigen.

Verbindung A. IR: 1662 cm^{-1} (m) (C=C); UV: λ_{max} 278 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.91), starke Endabsorption (in Cyclohexan).

Verbindung B. IR: 1955 cm^{-1} (C=C=C oder Benzolfinger); UV: λ_{max} 327.5 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 4.49) in Cyclohexan. ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}$ (412.5) Ber: C, 93.16; H, 6.84; Verbindung A. Gef: C, 92.94; H, 7.00; Verbindung B. Gef: C, 93.10; H, 6.91% Mol.-Gew. Gef: 412, Massenspektrum.)

6. Darstellung von 1-Chlor-1-jod-2,2-dibenzyläthylen (XXVII)

(a) In Gegenwart von Silberchlorid. Das aus 7.3 g (30 mMol) XXI nach 2a. hergestellte XXII wird 13 Stdn. mit 4.4 g (30 mMol) AgCl Pulver bei -108° gerührt und anschliessend innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 7.62 g (30 mMol) Jod in 25 ccm absol. THF versetzt. Man rührt eine weitere Stde. bei der gleichen Temp., hydrolysiert, nachdem man durch Entfernung des Kältebades auf Raumtemp. erwärmt hat, und trennt die beiden Phasen im Scheidetrichter. Die rotbraune, organische Phase wird bis zur Entfärbung mit verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung geschüttelt, neutralgewaschen und nach Trocknen (CaCl_2) eingengt. Ein Tropfen des verbleibenden Öles (11.7 g) wird auf dem Uhrglas mit Petroläther verrieben und die nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Kristalle zum Animpfen der Gesamtmenge verwendet, welche alsbald erstarrt. Zur Reinigung digeriert man mit 15 ccm heissem EtOH und filtriert die nach Erkalten verbleibenden farblosen Blättchen (5.88 g; Schmp. 52.5–53°). Das eingedampfte Filtrat nimmt man in Petroläther auf, chromatographiert an Al_2O_3 zunächst mit Petroläther, dann mit Benzol. Es resultieren weitere 4.75 g XXVII vom Schmp. 47–50°. Ausbeute: 10.63 g (97%). Eine aus EtOH umkristallisierte Probe ergibt farblose Stäbchen vom Schmp. 54°. ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClJ}$ (368.7) Ber: C, 52.13; H, 3.83; Halogen, 44.05; Gef: C, 52.19; H, 4.13; Halogen, 44.50%.)

(b) Ohne Silberchlorid. Das nach 2a. aus 7.3 g (30 mMol) XXI hergestellte XXII wird nach 8-stdg. Metallierungszeit innerhalb von 45 Min. tropfenweise mit 8.0 g Jod in 30 ccm THF versetzt und nach 6a. aufgearbeitet. Man erhält 9.5 g (86%) XXVII vom Schmp. 47–49°.

7. Umsetzung von XXVII mit Lithiumamalgam

(a) In Äther. Verbindung XXVII (3.0 g; 8.15 mMol) in 60 ccm absol. Äther werden unter N_2 im verschmolzenen Schlenk-Rohr mit LiHg (aus 200 mg Li und 50 g Hg) 14 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Nach Öffnen des Rohres giesst man auf 200 g zerstoßenes Eis, trennt nach Auftauen die ätherische Phase ab, wäscht sie mit Wasser neutral und engt nach Trocknen mit Na_2SO_4 im Rotationsverdampfer ein. Das verbleibende Öl (1.38 g) enthält nach UV-spektroskopischer Analyse 0.92 g (55%) XXIV. Durch Digerieren mit Petroläther lassen sich 0.74 g (44%) XXIV vom Schmp. 117–120° gewinnen (Mischprobe). Beim Versuch, das eingedampfte Filtrate erneut in heissem Petroläther zu lösen, scheiden sich 200 mg (11%) des unter 4a. beschriebenen polymeren Oxids ab.

(b) In Äthylvinyläther. Verbindung XXVII (5.53 g; 15 mMol) werden in 100 ccm absol. Äthylvinyläther mit LiHg (aus 0.5 g Li und 125 g Hg) 24 Stdn. geschüttelt und analog 7a. aufgearbeitet. Die aus dem Rohprodukt (4.62 g) mit Petroläther extrahierten 3.85 g leicht bewegliches Öl ergeben nach der Destillation (unter teilweiser Zersetzung) insges. 2.04 g (49%) einer zartgelben Flüssigkeit (XXV) vom Sdp._{0.1} 125–127°, n_D^{20} 1.5650. Im Kühler und in der Vorlage scheiden sich feine Hg-tröpfchen ab. Durch wiederholte Destillation und Chromatographie an Al_2O_3 mit Cyclohexan-Benzol (9:1) lässt sich in beschiedener Ausbeute ein nur noch geringfügig verunreinigtes Produkt, n_D^{20} 1.5603, gewinnen, welches mit dem aus 3c. erhaltenen XXV identische Spektren liefert.

(c) In Tetrahydrofuran. Obiger Ansatz in 60 ccm absol. THF liefert eine tiefdunkelblaue Lösung, die sich bei der Hydrolyse entfärbt und nach der Aufarbeitung 1.84 g eines gelben zähen Harzes ergibt, das keine säulenchromatographisch mit Benzol eluierbaren Anteile enthält.

(d) In Äthylvinyläther-Äther mit Li Hg im Unterschuss. Verbindung XXVII (5.53 g; 15 mMol) wird mit LiHg (aus 150 mg Li und 37.5 g Hg) in 50 ccm Äthylvinyläther und 25 ccm Diäthyläther im verschmolzenen Schlenk-Rohr 10 Stdn. geschüttelt. Nach 7-stdg. Stehen wird nach 7a. aufgearbeitet. Das resultierende zartgelbe Öl (5.07 g) wird mit Petroläther (60–70°) chromatographiert (Akt.-St. II). Man eluiert 2.05 g eines Gemisches von Substrat XXVII und XXX in Form schmieriger Kristalle, aus denen sich durch Digerieren mit Petroläther (bis 40°) und mehrfaches Umlösen des hierbei verbleibenden Rückstandes aus Petroläther (60–70°) 0.86 g (12%) reines 1,1-Dijod-2,2-dibenzyläthylen (XXX),

Schmp. 84·5–85°, gewinnen lassen. Die gesammelten, vom Solvens befreiten Rückstände (1·2 g) bestehen nach IR-Analyse (in CS₂) aus einem etwa hälftigen Gemisch von XXVII und XXX. Die Fraktion enthält demnach 0·6 g (11%) XXVII und 1·46 g (21%) XXX. (C₁₈H₁₆J₂ (460·1) Ber: C, 41·76; H, 3·07; J, 55·17; Gef: C, 41·88; H, 3·19; J, 55·13%.)

Die weitere Elution mit Petroläther erbringt 250 mg (8%) eines Gemisches von XXIV und dessen polymerem Oxyd, welches sich zwischen 120 und 180° verflüssigt (identifiziert durch IR-Spektrum). Die nachfolgenden Fraktionen liefern 1·06 g eines mit Kristallnadeln durchsetzten, farblosen Öles. Die beim Digerieren mit Petroläther (bis 40°) verbleibenden Kristalle von *Bis-1-joa-2,2-dibenzylvinyl-quecksilber* (XXXI; 100 mg, 1·5%) vom Schmp. 169–170° schmelzen nach Umkristallisieren aus Cyclohexan unter teilweiser Zersetzung bei 170–171°. Bei 280° tritt Verkohlung unter Sublimation einer roten Festsubstanz, vermutlich HgJ₂, ein.

UV: starke Endabsorption mit schwachem Maximum bei 258 mμ (log ε 4·14), Cyclohexan. C₂₃H₂₈HgJ₂ (867·0) Ber: C, 44·33; H, 3·25; J, 29·28; Gef: C, 44·26; H, 3·30; J, 29·27%.)

Das nach Abtrennen der Kristalle verbleibende Öl (0·96 g, 23%), n_D^{20} 1·5682, erweist sich durch IR-Spektrum als identisch mit XXV und enthält geringe Mengen XXXI.

8. Umsetzung von XXX mit LiHg

Verbindung XXX (0·69 g; 1·5 mMol) wird im Schlenk-Rohr mit LiHg (aus 40 mg Li und 10 g Hg) und 20 ccm Äther 6 Stdn. lang geschüttelt. Die übliche Aufarbeitung erbringt 0·41 g Rohprodukt, das beim Stehen im Kühlschrank über Nacht Kristalle abscheidet. Beim Digerieren mit Äther erhält man insges. 170 mg (25%) XXIV als polymeres Oxid (identifiziert durch IR-Spektrum).

Dank—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.