

Die Anwendung der Fragmentierung von Monohydroxy-Verbindungen mit Bleitetraacetat auf die jetzt leicht zugänglichen 19-Hydroxysteroiden (88) führte zu einer weiteren Eliminierungsreaktion [59a]. Gute Ausbeuten lie-

fert die Reaktionsfolge (88) \rightarrow (101) \rightarrow (102). Thermische Eliminierung aus (101) ergibt unter gleichzeitiger Aromatisierung Östron (1) [60].

Eingegangen am 28. Oktober 1963 [A 357]
Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg

[59a] M. Amorosa, L. Caglioti, G. Cainelli, H. Immer, J. Keller, H. Wehrli, M. Lj. Mihailovic, K. Schaffner, D. Arigoni u. O. Jeger, *Helv. chim. Acta* 45, 2674 (1962).

[60] Neue Aromatisierungsreaktionen an 19-nor-Steroiden: R. Gardi, C. Pedrali u. A. Ercoli, *Gazz. chim. ital.*, im Druck; R. Gardi u. C. Pedrali, *Steroids* 2, 387 (1963).

Natrium- und kalium-organische Verbindungen

Teil II: Darstellung und präparative Anwendung [1]

VON DR. M. SCHLOSSER

UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, BRÜSSEL
UND ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG [*]

Es wird eine Auswahl bewährter Arbeitsvorschriften zur Herstellung der gebräuchlichsten natrium- und kaliumorganischen Verbindungen gegeben. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der alkaliorganischen Verbindungen zu Synthesen werden an Beispielen gezeigt. Im Gegensatz zu Teil I sind im vorliegenden Teil II neben den „echten“ alkaliorganischen Verbindungen auch die salzartigen berücksichtigt, da ihnen, etwa den Natriumacetyleniden oder den Natrium-carbonsäureestern, präparativ erhebliche Bedeutung zukommt.

A. Darstellungsmethoden

1. Aus Metall-Derivaten
 - a) Ummetallierungsmethoden
 - b) Metallierungsmethoden mit Alkaliamiden
 - c) Weitere Darstellungsmethoden
2. Umsetzungen mit Metallen
 - a) Metall-Metall-Direktaustausch
 - b) Direktmetallierung

- c) Halogen-Metall-Direktaustausch
- d) Äther-Spaltung
- e) Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen
- f) Metall-Addition an Mehrfachbindungen

B. Arbeitsvorschriften

1. Alkalimetall-Lösungen
2. Alkaliorganische Verbindungen
3. Synthesen mit alkaliorganischen Verbindungen

A. Darstellungsmethoden

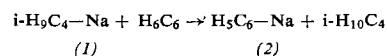
Prinzipiell gilt es zu unterscheiden zwischen Methoden, die durch Einwirkung von elementarem Alkalimetall neue metallorganische Bindungen schaffen und solchen, die nur metallorganische Bindungen von einem organischen Rest auf einen anderen übertragen. Wir wenden uns zunächst dem zweiten Fall zu, in dem eine gut zugängliche metallorganische Verbindung, gelegentlich auch ein Alkaliamid oder Alkali-alkoholat, zur Herstellung eines metallorganischen Reagenses eingesetzt wird.

1. Aus Metall-Derivaten

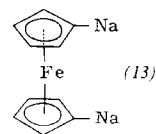
a) Ummetallierung

Im Sinne einer Säure-Base-Reaktion wird die schwächere metallorganische Base aus dem zugehörigen Kohlenwasserstoff durch eine stärker basische metallorganische Verbindung gewonnen. Die erste derartige Ummetallie-

rung beobachtete Schorigin [2] [(1) \rightarrow (2)]. Die Tabellen 1 und 2 fassen Beispiele derartiger Ummetallierungen zusammen.



Ferrocen wird mit (2) oder (3) in 47- bzw. 68-proz. Ausbeute leicht zweifach zu (13) metalliert [30a].



[*] Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Tiergartenstraße.

[1] Teil I: Eigenschaften und Reaktionsweisen. M. Schlosser, *Angew. Chem.* 75, 124 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3 (1964), im Druck.

[2] P. Schorigin, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 41, 2711, 2717, 2723 (1908).

Tabelle 1. Metallierung von Kohlenwasserstoffen.

| zu metallierender Kohlenwasserstoff | Metallierungs-mittel | Lit. | neue Verbindung | Ausb. [%] [a] |
|-------------------------------------|----------------------|-------------|--------------------------------|---------------|
| Athylen | (3) | [3] | Vinylnatrium | [b] |
| Propen | (3) | [4, 5] | Allylnatrium | 69 [c] |
| 1-Buten | (3) | [4, 5] | } Crotylnatrium | 62 [c] |
| 2-Buten | (3) | [4, 5] | | |
| Isobuten | (4) | [6] | 2-Methylallylnatrium | 63 |
| Benzol | (3) | [7] | } Phenylnatrium | 78 [b] |
| Benzol | (5) | [8] | | |
| Benzol | (6) | [9] | } Phenylkalium | 45 |
| Benzol | (7) | [8, 10, 11] | | |
| Cyclohexen | (3) | [12] | Cyclohexen-3-ylnatrium | 38–84 |
| Toluol | (3) | [7] | } Benzylnatrium | 40 |
| Toluol | (2) | [13, 14] | | |
| Toluol | (7) | [8] | } Benzylkalium | 44 |
| Toluol | (4) | [6] | | |
| Inden | (8) | [15] | 2-Indenylnatrium | 50 |
| Acenaphthen | (3) | [16, 17] | 1.5-Dinatrium-acenaphthen | 50 |
| Fluoren | (3) | [16, 18] | } 9-Fluorenylnatrium | 100 |
| Fluoren | (8) | [15] | | |
| Diphenylmethan | (3) | [7, 16] | Diphenylmethylnatrium | 92 |
| Dibenzyl | (3) | [16] | 1.2-Dinatrium-dibenzyl | 70 |
| Triphenylmethan | (3) | [16] | Triphenylmethylnatrium | 93 |
| Triphenylmethan | (4) | [19] | Triphenylmethylkalium | [b] |
| Tri(o-tolyl)methan | (4) | [20] | Tris(o'-kalium-o-tolyl)-methan | 40 |

[a]: Die Ausbeuten sind als untere Grenzwerte zu betrachten, da sie sich fast ausnahmslos auf die Carbonsäuren, die man zur Charakterisierung herstellte, beziehen. [b]: Genaue Angaben fehlen. [c]: Im Anschluß an die Carboxylierung wurden die isomeren Carbonsäuren $R-CH=CH-CH_2-COOH$ und $CH_2=CH-CH(R)-COOH$ isoliert, außerdem geringe Mengen α,β -ungesättigter Säure, $R-CH_2-CH=CH-COOH$, und Dicarbonsäuren.

(3): n-Amylnatrium (6): Äthylkalium
(4): Phenylisopropylkalium (7): n-Butylkalium
(5): n-Butylnatrium (8): Triphenylmethylnatrium

Tabelle 2. Metallierung von Äthern und Thioäthern.

| zu metallierende Verbindung | Metallierungs-mittel | Lit. | neue Verbindung | Ausb. [%] [a] |
|-----------------------------|----------------------|------|---|---------------|
| Furan | (9) | [21] | 2-Furylnatrium | 58 |
| Thiophen | (2) | [22] | 2-Thienylnatrium | 89 |
| Thiophen | (3) | [23] | 2.5-Dinatrium-thiophen | 50 |
| 2.3-Dihydrofuran | (3) | [24] | 2.3-Dihydro-5-furylnatrium | 58 |
| Anisol | (2) | [25] | o-Anisylnatrium | 64 |
| Anisol | (10) | [26] | o-Anisylnatrium(lithium) | 71 |
| Anisol | (11) | [27] | o-Anisylkalium | 60 |
| Dibenzofuran | (9) | [28] | } 4.6-Dinatrium-dibenzofuran | 80 |
| | (12) | [28] | | |
| Dibenzothiophen | (3) | [25] | 4-Natrium-dibenzothiophen | 37 |
| Diphenyläther | (2) | [29] | o-Phenoxy-phenylnatrium | 10 |
| Diphenyläther | (10) | [30] | o-Phenoxy-phenylnatrium (lithium) (daneben o,o'-Dimetallat) | 50 |
| Diphenylsulfid | (2) | [25] | o-Thiophenoxy-phenyl-natrium | 56 |

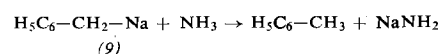
[a]: siehe [a] unter Tabelle 1.

(9): Benzylnatrium (11): Phenylkalium
(10): Diphenyl-lithium-natrium (12): p-Tolylnatrium

[3] A. A. Morton, F. D. Marsh, R. D. Coombs, A. L. Lyons, S. E. Penner, H. E. Ramsden, V. B. Baker, E. L. Little u. R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 72, 3785 (1950).

b) Metallierung mit Alkalamiden

Zur Anionisierung von Ketonen, Nitrilen, Estern, Sulfoxiden und anderen protonenaktiven Substanzen bedarf es keiner echten metallorganischen Verbindungen. Hier besorgen schon verhältnismäßig schwache Protonen-Akzeptoren wie Natrium-Dispersionen, Kaliumhydroxyd, Natriumhydrid, Natriumäthylat oder Kaliumtert.butylat den Wasserstoff-Metall-Austausch. Noch wirksamer sind Natrium- und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Zur Metallierung rein aliphatischer oder mono-phenylierter Kohlenwasserstoffe sind diese Amide jedoch zu schwach basisch [31]. Alkalibenzyle, z. B. (9), werden von flüssigem Ammoniak vielmehr rasch ammonolysiert und dabei entfärbt.



[4] A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger u. E. E. Magat, J. Amer. chem. Soc. 67, 2224 (1945).

[5] A. A. Morton u. M. E. T. Holden, J. Amer. chem. Soc. 69, 1675 (1947).

[6] K. Ziegler u. H. Dislich, Chem. Ber. 90, 1107 (1957).

[7] A. A. Morton u. I. Hechenbleikner, J. Amer. chem. Soc. 58, 2599 (1936).

[8] H. Gilman u. J. C. Bailie, J. org. Chemistry 2, 84 (1937).

[9] H. Gilman u. R. H. Kirby, J. Amer. chem. Soc. 58, 2074 (1936).

[10] H. Gilman, A. L. Jacoby u. H. Ludeman, J. Amer. chem. Soc. 60, 2336 (1938).

[11] D. Bryce-Smith u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1953, 861.

[12] A. A. Morton u. R. A. Finnegan, J. Polymer Sci. 38, 19 (1959).

[13] J. F. Nobis u. L. F. Moormeier, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 46, 539 (1954).

[14] H. Gilman, H. A. Pacevitz u. O. Baine, J. Amer. chem. Soc. 62, 1514 (1940).

[15] J. B. Conant u. G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 54, 1212 (1932).

[16] A. A. Morton u. E. L. Little, J. Amer. chem. Soc. 71, 487 (1949).

[17] A. A. Morton, J. B. Davidson, T. R. P. Gibb, E. L. Little, E. W. Clarke u. A. G. Green, J. Amer. chem. Soc. 64, 2250 (1942).

[18] A. A. Morton u. F. Fallwell, J. Amer. chem. Soc. 60, 1924 (1938).

[19] K. Ziegler, Angew. Chem. 49, 459 (1936).

[20] P. D. Bartlett u. J. E. Jones, J. Amer. chem. Soc. 64, 1837 (1942).

[21] H. Gilman u. F. Breuer, J. Amer. chem. Soc. 56, 1123 (1934).

[22] J. W. Schick u. H. D. Hartough, J. Amer. chem. Soc. 70, 286 (1948).

[23] A. A. Morton u. C. E. Claff, J. Amer. chem. Soc. 76, 4935 (1954).

[24] R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 235, 1226 (1952).

[25] H. Gilman u. R. L. Bebb, J. Amer. chem. Soc. 61, 109 (1939).

[26] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 91, 874 (1958).

[27] A. A. Morton u. E. J. Lanpher, J. org. Chemistry 23, 1639 (1958).

[28] H. Gilman, F. W. Moore u. O. Baine, J. Amer. chem. Soc. 63, 2479 (1941).

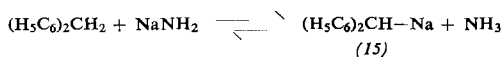
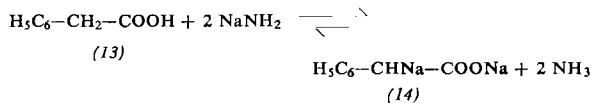
[29] A. Lüttringhaus u. G. v. Sääf, Angew. Chem. 52, 578 (1939); Liebigs Ann. Chem. 542, 241 (1939); 557, 25 (1947).

[30] G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 (1956).

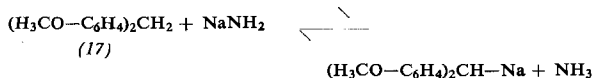
[30a] A. N. Nesmejanow u. E. G. Perewalowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 112, 439 (1957); ibid. 120, 1263 (1958); S. I. Goldberg, D. W. Mayo, M. Vogel, H. Rosenberg u. M. Rausch, J. org. Chemistry 24, 824 (1959); E. O. Fischer u. H. Brunner, Z. Naturforsch. 16b, 406 (1961).

[31] C. B. Wooster u. J. F. Ryan, J. Amer. chem. Soc. 54, 2419 (1932).

Die beweglichen Wasserstoffe in Acetylen [31a] oder Fluoren [32] werden von den Amiden sofort metalliert. Auch Metall-Benzyl-Verbindungen, z. B. (15) und (16), lassen sich mit Amiden im allgemeinen glatt gewinnen, wenn neben dem Arylrest mindestens eine weitere aktivierende Gruppe vorhanden ist, wie die Darstellung von α -Natrium- α -phenyl-natriumacetat (14) [33], Diphenylmethylnatrium (15) [31] und Triphenylmethylkalium (16) [34] zeigt.

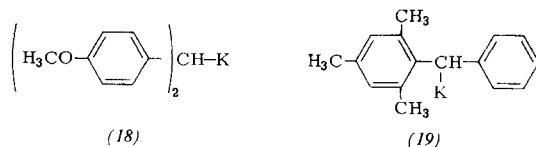


Bei diesen Umwandlungen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Im Falle des Di-*p*-anisylmethans (17) [35] liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite.



Für Diphenyl- und Triphenylmethan scheint das Gleichgewicht nur in ammoniakalischer Lösung ganz auf der Seite der metallorganischen Verbindung zu liegen. Selbst nach vorsichtigem Abpumpen des Ammoniaks aus einer Lösung von Triphenylmethylnatrium bleibt lediglich ein Gemenge aus Triphenylmethan und Natriumamid zurück; auch die Zugabe eines organischen Lösungsmittels vor dem Abpumpen vermag die Ammonolyse nicht zu verhindern [36a, 36b]. Im Gegensatz zu Diphenyl- und Triphenylmethylnatrium lassen sich die entsprechenden Kalium-Derivate ohne Schwierigkeiten aus ihren ammoniakalischen Lösungen isolieren, und zwar unabhängig davon, ob man eindampft oder nach Zusatz einer organischen Phase das Ammoniak verdunstet [36a, 36b]. Daß die Rückbildung der Kohlenwasserstoffe unterbleibt, braucht keine höhere Stabilität der kaliumorganischen Verbindungen zu bedeuten, sondern könnte auf einer zu langsamen Einstellung des Ammonolyse-Gleichgewichts beruhen [37].

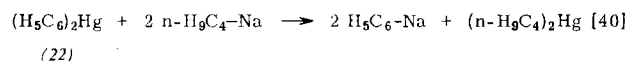
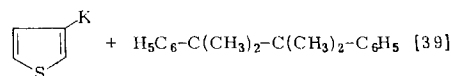
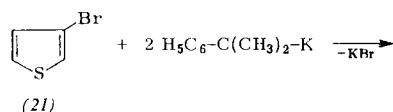
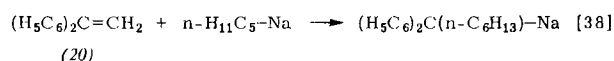
Di-*p*-anisyl-methylkalium (18) und Mesityl-phenylmethylkalium (19), die stärker basisch sind, werden



beim Versuch der Isolierung aus ammoniakalischem Milieu wie die natriumorganischen Verbindungen zu den Kohlenwasserstoffen protoniert [36a, 36b].

c) Weitere Darstellungsmethoden

Zugang zu neuen natrium- und kaliumorganischen Reagentien bieten auch die Umsetzungen von natrium- und kaliumorganischen Verbindungen mit Olefinen (20) (Addition), mit Halogeniden (21) (Halogen-Metall-Austausch) und mit metallorganischen, insbesondere Quecksilber-Verbindungen (22) (Metall-Metall-Austausch). Diese Reaktionen sind alle präparativ von nur geringer Bedeutung.



2. Umsetzungen mit Metallen [*]

a) Metall-Metall-Direktaustausch

Die ersten alkaliorganischen Verbindungen wurden aus quecksilberorganischen Verbindungen [(23) und Tabelle 3] mit Natrium dargestellt [2, 41, 42] und auch isoliert [43].

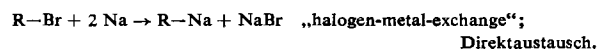
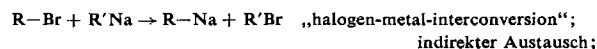


[38] A. A. Morton u. H. C. Wohlers, J. Amer. chem. Soc. 69, 167 (1947).

[39] G. Wittig u. V. Wahl, unveröffentlicht.

[40] H. Gilman, W. Langham u. A. L. Jacoby, J. Amer. chem. Soc. 61, 109 (1939).

[*] Der angelsächsische Sprachgebrauch unterscheidet zwischen Austauschreaktionen, an denen alkaliorganische Verbindungen, und solchen, an denen Alkalimetalle beteiligt sind, z. B.:



Leider hat sich in der deutschsprachigen Literatur keine derartige Begriffstrennung eingebürgert. In dieser Arbeit wird der Austausch eines Substituenten mit freiem Metall als „Direktaustausch“ bezeichnet. Die oben behandelten Austauschreaktionen haben indessen als „indirekt“ zu gelten, weil das Metall über den Umweg einer anderen alkaliorganischen Verbindung eingeführt wird.

[41] F. S. Acree, Amer. Chem. J. 29, 588 (1903).

[42] G. Buckton, Liebigs Ann. Chem. 112, 222 (1859).

[43] W. Schlenk u. J. Holtz, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 262 (1917)

[31a] R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis. Butterworths Sci. Publ., London 1955, S. 192–196.

[32] R. S. Yost u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 69, 2325 (1947).

[33] C. R. Hauser u. M. T. Tetenbaum, J. org. Chemistry 23, 1146 (1958).

[34] C. A. Kraus u. R. Rosen, J. Amer. chem. Soc. 47, 2739 (1925).

[35] C. R. Hauser u. P. J. Hamrick, J. Amer. chem. Soc. 79, 3142 (1957).

[36a] R. Levine, E. Baumgarten u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 66, 1230 (1944).

[36b] C. R. Hauser, D. S. Hoffenberg, W. H. Puterbaugh u. F. C. Frostik, J. org. Chemistry 20, 1531 (1955).

[37] Vgl. G. Wittig, Experientia 14, 392 (1958).

Analog lassen sich Lithium- und Kalium-Derivate gewinnen. Da es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wird das Alkalimetall stets in großem Überschuß eingesetzt. Häufig verzichtet man darauf, die entstandene alkaliorganische Verbindung von unverbrauchtem Alkalimetall und Amalgam abzutrennen, obwohl die Trennung einfach ist [43a].

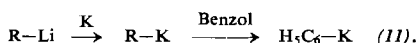
Tabelle 3. Natrium- und kaliumorganische Verbindungen aus den entsprechenden Quecksilber-Derivaten.

| organ. Rest der Hg-Verbindung | Literatur | |
|-------------------------------|--------------------|-------------|
| | Na-Derivat | K-Derivat |
| Methyl | [43, 44] | [43, 45] |
| Äthyl | [2, 9, 43, 45, 46] | [9] |
| n-Propyl | [46] | — |
| n-Butyl | [8] [d] | [8, 14] [d] |
| i-Amyl | [2] [d] | — |
| n-Octyl | [43] | — |
| Phenyl | [14, 43] | [47] |
| o-Tolyl | [14] [d] | — |
| m-Tolyl | [14] [d] | — |
| p-Tolyl | [14] [d] | [14] [d] |

[d] Diese alkaliorganischen Verbindungen treten unter den Reaktionsbedingungen nur intermediär auf.

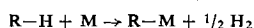
Obwohl viele quecksilberorganische Verbindungen bequem zugänglich sind, hat diese Methode früh an Bedeutung eingebüßt, da sie zur Darstellung großer Mengen alkaliorganischer Verbindungen ungeeignet ist. Als weiterer schwerwiegender Nachteil kommt die heimtückische Giftwirkung flüchtiger Quecksilber-Derivate hinzu. Man greift heute auf den Quecksilber-Alkalimetall-Direktaustausch vor allem dann zurück, wenn natrium- oder kaliumorganische Reagentien schonend und frei von Metallsalzen zu präparieren sind.

Das Verdrängungsverfahren läßt sich auf andere metallorganische Verbindungen anwenden, vorausgesetzt, daß das abzuscheidende Metall elektronegativer als Natrium ist. Alkylkalium-Verbindungen werden so elegant aus Alkylolithium und Kalium in Kohlenwasserstoffen erhalten [48]; aus Benzol gewinnt man durch Ummetallierung direkt Phenylkalium (11) in 86-proz. Ausbeute[11]:



b) Direktmetallierung

Die direkte Substitution von Wasserstoff durch elementares Metall bietet den einfachsten Zugang zu alkaliorganischen Verbindungen:



Entscheidend für das Gelingen der Direktmetallierung sind die Acidität des Kohlenwasserstoffs, die Elektropositivität und der Verteilungsgrad des einwirkenden

[43a] W. Schlenk u. J. Holtz, [43], S. 265 ff.; vgl. H. Gilman u. T. C. Wu, J. org. Chemistry 18, 759 (1953).

[44] W. H. Carothers u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 52, 1254 (1930).

[45] W. H. Carothers u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 51, 588 (1929).

[46] F. C. Whitmore u. H. D. Zook, J. Amer. chem. Soc. 64, 1783 (1942).

[47] A. A. Morton u. R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 172 (1947).

[48] D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. (London) 1954, 1079.

Metalls sowie das Lösungsmittel. Die Umwandlung von Triphenylmethan in einer Kaliumschmelze, welche sich ab 200 °C mit dem Kohlenwasserstoff umsetzt, zu Triphenylmethylkalium verläuft nicht ohne Nebenreaktionen [49]. Die Metallierung läßt sich hingegen ganz leicht mit der blauen Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak [50] oder mit der, allerdings reaktionsträgeren, entsprechenden Lösung von Natrium erzielen [51]. Natrium-Dispersionen (siehe Abschn. B. 1) und Natrium-Aromaten-Komplexe [52] sind bei der Anionisierung von Carbonsäureestern und aliphatischen Nitrilen kompaktem Natrium bei weitem überlegen. Kalium wirkt beispielsweise gegenüber Thiophen [22] energischer als Natrium, metallisches Cäsium substituiert selbst die Wasserstoffe von Paraffinen [53]. Tabelle 4

Tabelle 4. Natrium- und kaliumorganische Verbindungen durch Wasserstoff-Metall-Direktaustausch.

| organ. Rest | Literatur | |
|------------------------------|----------------|--------------|
| | Na-Derivat | K-Derivat |
| Äthynyl | [58, 59a, 59b] | [59a] |
| Äthynylen | [60] | — |
| Phenyl-äthynyl | [61] | [61] |
| Pentaphenyl-cyclopentadienyl | — | [62] |
| Indenyl | [63, 64] | — |
| 9-Fluorenyl | [64] | — |
| 9-Fluorenylen | [e] | [65] [e] |
| Triphenylmethyl | [50] | [49, 50, 55] |
| Diphenylmethylen | — | [66] [e] |
| Benzyl | — | [56] |
| 2-Furyl | — | [21] |
| 5-Methyl-2-furyl | — | [21] |
| 2-Thienyl- | — | [67] |
| 5-Chlor-2-thienyl- | [22] | — |
| 5-Brom-2-thienyl- | [22] | — |
| 5-Jod-2-thienyl- | [22] | — |

[e] Offenbar entstehen die geminalen Dimetall-Derivate.

[49] M. Hanriot u. O. Saint-Pierre, Bull. Soc. chim. France [3], 1, 775 (1889); A. Werner u. A. Grob, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2898 (1904).

[50] C. B. Wooster u. N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 52, 688 (1930).

[51] C. A. Kraus u. T. Kawamura, J. Amer. chem. Soc. 45, 2756 (1923).

[52] L. Horner u. H. Güsten, Liebigs Ann. Chem. 652, 99 (1962).

[53] E. Marcus, unveröffentlicht; zitiert nach W. Schlenk in Houben-Weyl: Die Methoden der organischen Chemie. 2. Aufl., Thieme-Verlag, Leipzig 1924, Bd. IV, S. 946.

[54] R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis. Butterworths Sci. Publ., London 1955, S. 1.

[55] J. J. Eisch u. W. C. Kaska, J. org. Chemistry 27, 3745 (1962).

[56] H. O. House u. V. Kramar, J. org. Chemistry 27, 4146 (1962).

[57] C. E. Claff u. A. A. Morton, J. org. Chemistry 20, 440 (1955).

[58] K. Heß u. M. Munderloh, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 377 (1918).

[59a] T. H. Vaughn, G. F. Hennion, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland, J. org. Chemistry 2, 1 (1937).

[59b] R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis. Butterworths Sci. Publ., London 1955, S. 192–196.

[60] C. Matignon, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 124, 775 (1897).

[61] H. Gilman u. R. V. Young, J. org. Chemistry 1, 315 (1936).

[62] K. Ziegler u. L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. 473, 163 (1929).

[63] R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2913 (1908); 42, 569 (1909).

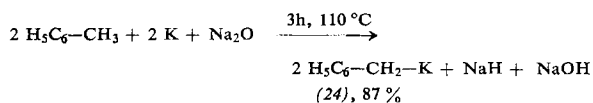
[64] US-Pat. 2171867 (5. Sept. 1939) Erf.: N. D. Scott, J. F. Walker u. V. L. Hansley.

[65] G. W. H. Scherf u. R. K. Brown, Canad. J. Chem. 38, 697 (1960).

[66] O. Saint-Pierre, Bull. Soc. chim. France [3] 5, 292 (1891).

[67] Vgl. K. Ziegler [87], S. 1745 ff.

faßt einige durch Wasserstoff-Metall-Direktaustausch gebildete natrium- und kaliumorganische Verbindungen zusammen. Nicht immer wird der verdrängte Wasserstoff als Gas freigesetzt. Im Falle des Acetylens [54], Fluorens [55] und Triphenylmethans [56] enthält das Reaktionsgemisch neben der metallorganischen Base noch Hydrierungsprodukte. Hervorgehoben sei die merkwürdige Metallierung von Toluol zu Benzylkalium (24) in Gegenwart von Natriumoxyd [57].

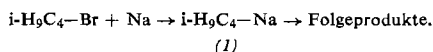


Bemerkenswert leicht lassen sich die an Metalloide gebundenen Wasserstoffe in German GeH_4 , Triphenylgerman $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{GeH}$ und Triphenylstannan $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{SnH}$ durch Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak metallieren, wogegen Natriumamid wirkungslos ist [68–70].

c) Halogen-Metall-Direktaustausch

Entsprechend der Darstellung magnesium- und lithiumorganischer Verbindungen lassen sich auch Derivate der schwereren Alkalimetalle durch Einwirken des Metalls auf organische Halogenide herstellen.

Schon frühzeitig postulierte Schorigin [2] Natriumalkyle (1), die aus einem Halogen-Metall-Direktaustausch hervorgegangen sein sollten, als Intermediärprodukte der Wurtz-Synthese und gewisser Additionsreaktionen:



Dennoch dauerte es lange, bis dieses Prinzip zu dem Standardverfahren wurde, das alle anderen Darstellungen natrium- und kaliumorganischer Verbindungen an Bedeutung übertrifft. Die hohe Reaktivität der metallorganischen Verbindungen vereitelte zunächst ihre Isolierung; diese wurden vielmehr in Folgereaktionen mit dem Lösungsmittel oder noch nicht umgesetztem Halogenid verbraucht. Erst durch die Mortonschen Arbeiten gelang es, Sekundärprozesse wie Ummetallierungen, Eliminierungen und Wurtz-Kondensationen zu unterdrücken. Der Gebrauch feinverteilten Natriums, hochtouriges Rühren und eine wirksame Temperaturkontrolle erlauben die quantitative Darstellung zahlreicher natriumorganischer Substanzen. In einer kontinuierlich arbeitenden Anlage lassen sich pro Stunde mehr als 1 kg Natriumstaub in 75-proz. Ausbeute zu Phenylnatrium umsetzen [71].

Die im Vergleich zu den bisher gebräuchlichen Grignard- und Lithium-Verbindungen gesteigerte Reaktivität der

Natrium- und Kalium-Derivate erweitert die präparativen Möglichkeiten beträchtlich. Zum anderen lassen sich jetzt metallorganische Verbindungen aus Natrium und Alkyl- oder Arylchloriden in billigen Solventien ökonomischer darstellen und empfehlen sich damit für industrielle Anwendung. Während Grignard-Verbindungen meistens aus teuren Bromiden oder Jodiden gewonnen werden, stammen, mit einer einzigen Ausnahme [84], alle in Tabelle 5 zusammengefaßten alkaliorganischen Derivate von Chloriden.

Tabelle 5. Natrium- und kaliumorganische Verbindungen durch Halogen-Metall-Direktaustausch.

| organ. Rest | Na-Derivat | | K-Derivat | |
|------------------|--------------|---------------|-----------|---------------|
| | Lit. | Ausb. [%] [a] | Lit. | Ausb. [%] [a] |
| n-1-Propyl | [72] | 26 | — | — |
| n-1-Butyl | [73] | 42 | — | — |
| n-1-Amyl | [3, 74] | 72–80 | [4] | 35 |
| n-1-Octyl | [75] | 64 | — | — |
| n-1-Decyl | [75] | 31 | — | — |
| n-1-Dodecyl | [76] | 20 | [76] | 10 |
| n-2-Butyl | [73] | 2 | — | — |
| n-2-Amyl | [73] | 2 | — | — |
| Cyclohexyl | [77] | 8 | — | — |
| Triphenylmethyl | [43, 78, 79] | 95–100 | — | — |
| Vinyl | [80] | 90 | [80, 81] | 73 |
| 1-Cyclohexenyl | [80] | 60 | — | — |
| α -Styryl | [80] | 21 | — | — |
| Phenyl | [13, 14, 82] | 100 | [27] | 55 |
| p-Tolyl | [14, 19] | 80 | — | — |
| p-Biphenyl | [77] | 78 | — | — |
| 1-Naphthyl | [83] | 90 | — | — |
| 3-Pyrenyl | [83] | 80 | — | — |
| 9-Anthryl | [83] | 55 | — | — |
| 9-Phenanthryl | [83] | 35 | — | — |
| 2-Furyl | [77] | [b] | — | — |
| 3-Furyl | — | — | [84] | 0,5 |
| 2-Thienyl | [22] | 84 | — | — |

[a], [b]: Siehe Erklärungen unter Tabelle 1.

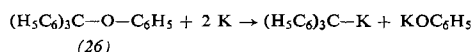
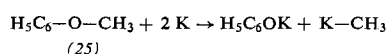
- [72] A. A. Morton, G. M. Richardson u. A. T. Hallowell, J. Amer. chem. Soc. 63, 327 (1941).
 [73] A. A. Morton, J. B. Davidson u. H. A. Newey, J. Amer. chem. Soc. 64, 2240 (1942).
 [74] A. A. Morton u. H. A. Newey, J. Amer. chem. Soc. 64, 2248 (1942).
 [75] A. A. Morton, J. B. Davidson u. R. J. Best, J. Amer. chem. Soc. 64, 2239 (1942).
 [76] R. N. Meals, J. org. Chemistry 9, 211 (1944).
 [77] A. A. Morton, G. H. Patterson, J. J. Donovan u. E. L. Little, J. Amer. chem. Soc. 68, 93 (1946).
 [78] W. B. Renfrow u. C. R. Hauser in Organic Syntheses, Wiley, New York 1943, Coll. Vol. II, S. 607.
 [79] H. E. Zimmermann u. F. J. Smentowski, J. Amer. chem. Soc. 79, 5455 (1957).
 [80] Brit. Pat. 886980 (2. Okt. 1959), Union Carbide Corporation, Erf.: D. J. Foster.
 [81] R. G. Anderson, M. B. Silverman u. D. M. Ritter, J. org. Chemistry 23, 750 (1958).
 [82] US-Pat. 2012372 (27. Aug. 1935), Winthrop Chem. Co., Erf.: M. Bockmühl u. G. Ehrhart.
 [83] Franz. Pat. 1236912 (13. Juni 1960), Union Carbide Corporation, Erf.: D. J. Foster.
 [84] H. Gilman u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 55, 2893 (1933).

- [68] C. A. Kraus u. E. S. Carney, J. Amer. chem. Soc. 56, 765 (1934).
 [69] G. K. Teal u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 72, 4706 (1950).
 [70] C. A. Kraus u. W. H. Kahler, J. Amer. chem. Soc. 55, 3537 (1933).
 [71] H. Ruschig, R. Fugmann u. W. Meixner, Angew. Chem. 70, 71 (1958).

Interessante Austauschreaktionen sind nach *E. Müller* [85] mit dem Dinatrium-Addukt des Tetraphenyläthylens, das sich wie gelöstes Natrium verhält, zu erzielen. o-Brom-fluorbenzol, beispielsweise, führt so in Tetrahydrofuran bei -70°C zum o-Natrium-fluorbenzol, das in 65-proz. Ausbeute mit Benzophenon in o-Fluor-triphenylcarbinol übergeführt werden kann. Unter den gleichen Bedingungen ist o-Natrium-brombenzol, das entsprechend aus o-Dibrombenzol erhalten wird, instabil; Dehydrobenzol läßt sich mit Furan in 15- bis 36-proz. Ausbeute abfangen.

d) Äther-Spaltung

Formal gesehen ist die Äther-Spaltung [86–88] eine Analogie zum Halogen-Metall-Direktaustausch, unterscheidet sich davon aber durch eine wesentliche Einschränkung: Rein aliphatische Äther sind unterhalb 200°C gegen Metalle stabil. Nur Aryl- und Benzyläther werden gespalten, und zwar im Falle eines gemischten Aryläthers so, daß der Sauerstoff am aromatischen Rest bleibt und der Alkyl- oder Benzylrest in der metallorganischen Verbindung erscheint [z.B. (25)]. Benzylaryläther (26) werden in die schwächer basische Benzylalkali-Verbindung und in Alkaliphenolat zerlegt.



Als Metall verwendet man vorteilhaft einen Überschuß flüssiger Na/K-Legierung [87]. Die Spaltung verläuft in den meisten Fällen quantitativ (s. Tabelle 6, K-Derivate). Mit pulverisiertem oder kompaktem Natrium

Tabelle 6. Natrium- und kaliumorganische Verbindungen durch Äther-Spaltung.

| organ. Rest | Literatur | |
|-------------------------------|------------|-----------|
| | Na-Derivat | K-Derivat |
| Phenyl | — | [27] |
| Allyl | [89] | [93] |
| Phenylisopropyl | — | [6, 90] |
| Dibenzyl-phenylmethyl | — | [90] |
| Diphenylmethyl | — | [87] |
| Methyl-diphenylmethyl | — | [90] |
| Benzyl-diphenylmethyl | — | [90] |
| Phenyläthyl-diphenylmethyl | — | [90] |
| Methylen-bis-(diphenylmethyl) | — | [90] |
| Methoxy-diphenylmethyl | [91] | [87, 91] |
| 9-Fluorenyl | [92] | — |
| 9-Phenyl-9-fluorenyl | [57] | — |
| 9-Methoxy-9-fluorenyl | [57] | — |

[85] *E. Müller* u. *G. Röscheisen*, *Chem. Ber.* 90, 543 (1957).

[86] *P. Schorigin*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 56, 176 (1923).

[87] *K. Ziegler* u. *F. Thielmann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 56, 1740 (1923).

[88] *A. Lüttringhaus* in *Houben-Weyl: Die Methoden der Organischen Chemie*. 2. Aufl., Thieme-Verlag, Leipzig 1924, Bd. II, S. 424.

[89] *R. L. Letsinger* u. *J. G. Traynham*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3342 (1948).

[90] *K. Ziegler* u. *B. Schnell*, *Liebigs Ann. Chem.* 437, 227 (1924).

[91] *G. Wittig* u. *W. Happe*, *Liebigs Ann. Chem.* 557, 205 (1947).

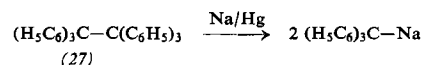
[92] *A. Kliegl*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 62, 1327 (1929).

[93] *A. A. Morton*, *E. E. Magat* u. *R. L. Letsinger*, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 959 (1947).

reagieren bei niederen Temperaturen nur wenige besonders labile Äther (s. Tabelle 6, Na-Derivate). Die Äther-Spaltung ist ein Mittel zum gezielten Abbau komplizierter Äther und Thioäther [88, 94]. Besonders leicht lassen sich Acetale spalten. Die resultierenden α -metallierten Äther erleiden gegebenenfalls eine Wittig-Umlagerung [91].

e) Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen

Nach *Schlenk* [95] werden mehrfach arylierte Äthane (27) an ihrer geschwächten zentralen C—C-Bindung durch Alkalimetall gespalten und liefern zwei Moleküle metallorganischer Verbindung.



Mit Natrium-Pulver wird der größte Teil des Hexaphenyläthans (27) irreversibel zum p-Benzhydrylphenyl-triphenylmethan isomerisiert.

Die Dissoziationstendenz des Äthans läßt sich ungefähr an dem zur Spaltung erforderlichen Metall erkennen: Hexaphenyläthan setzt sich bereits mit 1-proz. Natriumamalgam um, Dimethyldixanthyl erst mit 40-proz. Natriumamalgam [96], während das symmetrische Tetraphenyläthan [87] nur mit flüssiger Na/K-Legierung zu Benzhydrylkalium gespalten wird. Tabelle 7 vermittelt einen Überblick über natrium- und kaliumorganische Verbindungen, die aus symmetrischen Äthanen durch solche Spaltungen gewonnen worden sind. Auch die Spaltung unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe wie Pentaphenyläthan [95] und 1.1.1.2-Triphenyläthan [87] ist möglich und führt jeweils zu einer Mischung zweier metallorganischer Verbindungen.

Bei der Darstellung von Triphenylmethylnatrium [43] aus Triphenylmethylchlorid mit Na/Hg tritt sicherlich

Tabelle 7. Natrium- und kaliumorganische Verbindungen durch Spaltung symmetrischer Äthane.

| organ. Rest | Lit. | |
|--|------------|-----------|
| | Na-Derivat | K-Derivat |
| Triphenylmethyl | [95] | — |
| Di-p-biphenyl- α -naphthylmethyl | [95] | — |
| 9-Xanthyl | [96] | [96] |
| 9-Methyl-9-xanthyl | [96] | [96] |
| Diphenylmethyl | — | [96] |
| $(\text{H}_5\text{C}_6)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{C—}$ | [97] | [97] |
| $(\text{H}_5\text{C}_6)_2(\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}\equiv\text{C})\text{C—}$ | [98] | — |
| p-Biphenyl-methyl | — | [99] |
| $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C=CH—CH}_2\text{—}$ | — | [99] |
| $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C—C}\equiv\text{C—}$ | — | [100] |

[94] *R. L. Burwell*, *Chem. Reviews* 54, 673 (1954); *D. S. Tarbell* u. *D. P. Harnish*, *ibid.* 49, 1 (S. 38 ff.) (1951); *W. E. Truce*, *D. P. Tate* u. *D. N. Burdge*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2872 (1960).

[95] *W. Schlenk* u. *E. Marcus*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 47, 1664 (1914).

[96] *J. B. Conant* u. *B. S. Garvey*, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 2599 (1927).

[97] *G. Wittig* u. *E. Stahnecker*, *Liebigs Ann. Chem.* 605, 69 (1957).

[98] *J. G. Stampfli* u. *C. S. Marvel*, *J. Amer. chem. Soc.* 53, 4057 (1931).

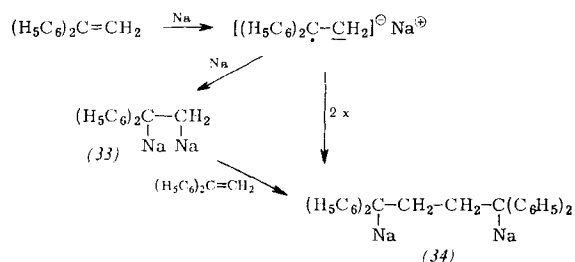
[99] *G. Wittig* u. *M. Leo*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63, 943 (1930).

[100] *P. L. Salzberg* u. *C. S. Marvel*, *J. Amer. chem. Soc.* 50, 1737 (1928).

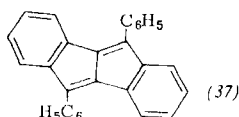
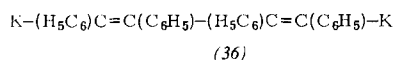
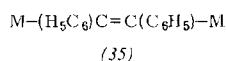
Entsprechend verhalten sich polyarylierte Äthan-Analoga des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis gegen Alkalimetall. Sie werden in Äther, oder bevorzugt in flüssigem Ammoniak, zu „quasi-metallorganischen“ Verbindungen gespalten, beispielsweise Hexaphenyldisilan zu Triphenylsilylnatrium [101] und -kalium [101, 102]. Des weiteren wurden $(\text{H}_3\text{C})_3\text{GeNa}$ [103–106], $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SnNa}$ [107], $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{SnNa}$ [108] und $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PbNa}$ [109] dargestellt. Diese Triaryl-Derivate sind den Triarylmethylalkali-Verbindungen chemisch ähnlich.

Die Mehrzahl dieser ungesättigten Systeme lagert leicht auch metallorganische Reagentien an. Einige aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Naphthalin, scheinen jedoch nur elementares Metall aufzunehmen. Die Neigung zur Addition wächst mit der Zahl der Mehrfachbindungen. So wird Natrium an Anthracen viel rascher als an Naphthalin angelagert – an Benzol (bei 80 °C) aber überhaupt nicht mehr. Eine hohe Elektropositivität des Metalls erleichtert ebenfalls die Reaktion: Benzol bildet unter forcierten Bedingungen mit Kalium

Grundsätzlich anders verläuft die Adduktbildung beim asymmetrischen Diphenyläthylen. Dort schließen sich, formal gesehen, zwei Radikalanionen zu einem in 1- und 4-Stellung metall-substituierten Dimeren zusammen. Dabei scheint das 2:2-Addukt (34) jedoch nicht, wie *Schlenk* [118a, 121] annahm, aus einer Vereinigung zweier Radikale, sondern nach *Ziegler* [122] aus einer metallorganischen Addition des 2:1-Komplexes (33) an un-verbrauchtes Olefin hervorzugehen.

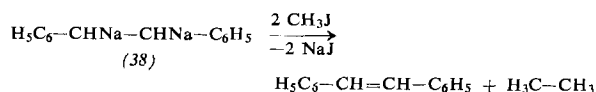


Die natriumorganische Bindung zur Methylengruppe sollte dem Addukt (33) eine besondere Additionsfreudigkeit, die noch durch das Benzhydryl-Anion gesteigert wird, verleihen. Die Reaktivitätserhöhung unmittelbar benachbarter metallorganischer Bindungen [123] dürfte auch verantwortlich sein für die Adduktbildung beim Tolan. Vom Monomeren hergeleitete Derivate (35) erscheinen vermutlich als Zwischenstufen und nehmen sofort ein zweites Molekül Tolan auf. Lithium wird in Äther glatt an Tolan zum Tetraphenyl-1.4-dilithiumbutadien angelagert. Mit Na/K-Legierung entsteht in Dioxan das analoge grünblaue Addukt (36). Nach der Hydrolyse isoliert man neben Tolan (35 %) Diphenyldibenzopentalen (37) in 1-proz., cis-trans-1.2.3.4-Tetraphenylbutadien in 2-proz. und 1-Benzyl-2.3-diphenylindan in 5-proz. Ausbeute [124].



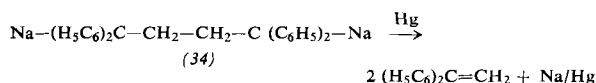
Die 1:1- und 2:1-Addukte, denen der monomere Kohlenwasserstoff zugrunde liegt, verhalten sich chemisch meist wie eine Lösung des Alkalimetalls in einem organi-

schen Solvens. So bildet Stilben-dinatrium (38) bei der Einwirkung von Methyljodid, Benzylchlorid, Arylhalogeniden, Sauerstoff, Schwefel oder Arsenchlorid stets den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zurück [121, 125a–125c].

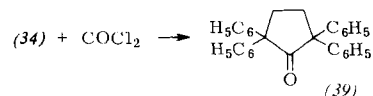


In anderen Fällen setzt sich Stilben-dinatrium (38) wie eine metallorganische Verbindung um, z. B. mit Protonen-Donatoren zu Diphenyläthan, mit Dimethylsulfat zu racemischem und meso-2.3-Diphenylbutan und mit Kohlendioxyd zu meso-2.3-Diphenylbernsteinsäure (neben wenig Racemat) [125a–125c].

Zum Unterschied von den 1:1- und 2:1-Addukten lassen sich die Dimer(2:2)-Addukte präparativ vielfältig anwenden, da sie nur selten den Kohlenwasserstoff zurückbilden. Z. B. wird das Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenylbutan (34) mit Quecksilber [121, 126] und die analoge Dikalium-Verbindung mit Jod, Methylenjodid oder Tetramethyläthylendibromid [127] wieder zu 1.1-Diphenyläthylen gespalten.



Die übrigen Reaktionen der 2:2-Addukte, etwa mit Alkyl- und Acylhalogeniden, Estern, Aldehyden oder Nitrosylchlorid, liefern jedoch die entsprechenden 1.4-disubstituierten Derivate, z. B. (39) [121].



Unter schonenden Bedingungen lassen sich auch 2:2-Addukte von Butadien [128], Styrol [129] und α -Methylstyrol [129] gewinnen. Um eine Polymerisation zu verhindern, wählt man als Lösungsmittel polare Äther wie Dimethyläther, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan, in welchen die Adduktbildung noch bei -30°C hinreichend rasch abläuft. Eine geringe Menge o-Terphenyl dient als Träger für das dispergiert vorliegende Natrium. Von dem zuerst gebildeten Natrium-Aromat-Komplex wird das Metall auf das Olefin übertragen.

Das Dimer-Addukt des Butadiens (40) wird heute großtechnisch hergestellt. Das aus der Carboxylierung von

[121] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928).

[122] K. Ziegler u. O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 479, 150 (1930).

[123] Dieses Prinzip formulierten K. Ziegler et al. [Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934)] zur Erklärung dafür, daß 2.3-Dimethylbutadien unter dem Einfluß von Lithiummetall zwar dimerisiert, aber nicht polymerisiert wird. 1.4-Dilithium-2.3-dimethyl-2-buten, $\text{Li}-\text{CH}_2-(\text{H}_3\text{C})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Li}$, ein Addukt mit zwei vinylog-vicinalen lithiumorganischen Bindungen, wird nämlich viel rascher an 2.3-Dimethylbutadien angelagert als die Folgeprodukte mit isolierter metallorganischer Bindung, $\text{Li}-\text{CH}_2-(\text{H}_3\text{C})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}$.

[124] C. Hoogzand, persönliche Mitteilung.

[125a] G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 61, 2106 (1939).

[125b] G. S. Myers, H. H. Richmond u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 69, 710 (1947).

[125c] A. G. Brook, H. L. Cohen u. G. F. Wright, J. org. Chemistry 18, 447 (1953).

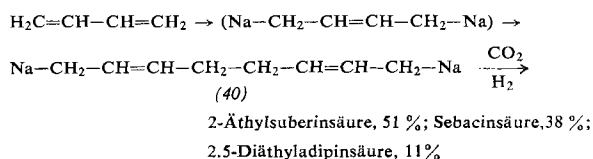
[126] E. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1617 (1930); K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 445 (1931).

[127] G. Wittig u. F. v. Lupin, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1633 (1928).

[128] C. E. Frank u. W. E. Foster, J. org. Chemistry 26, 303 (1961).

[129] C. E. Frank, J. R. Leebrick, L. F. Moormeier, J. A. Scheben u. O. Homberg, J. org. Chemistry 26, 307 (1961).

(40) resultierende Gemisch ungesättigter C₁₀-Dicarbonsäuren gelangt hydriert in den Handel [128, 130].



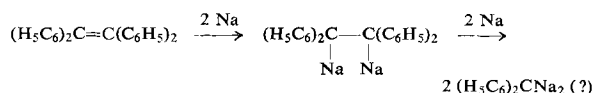
Bedeutung kommt den Alkalimetall-Addukten als nicht isolierbaren Intermediärprodukten in zahlreichen Reaktionen zu. Hier sind vor allem die Birch-Hückel-Ziegler- [131] und Bouveault-Blanc [132, 133]-Reduktionen durch elementares Metall in Gegenwart von Protonen-Donatoren zu erwähnen. Damit verwandt ist eine bequeme Methode zur Darstellung natrium- und kaliumorganischer Reagentien vom Benzhydryl-Typ. Dazu lagert man in flüssigem Ammoniak Metall an Abkömmlinge des asym.Diphenyläthylens an. In den intermediären 2:1-Addukten werden alle an einer Alkyl- oder Benzylgruppe stehenden Alkaliatome sofort durch Wasserstoff ersetzt, während metallorganische Bindungen mit zwei benachbarten Arylgruppen gegen die Ammonolyse beständig sind (s. Beispiele der Tabelle 8).

Tabelle 8. Endprodukte der Reaktion von Olefinen mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

| Olefin | Na-Derivat | Lit. |
|--|---|------------|
| (H ₅ C ₆) ₂ C=CH ₂ | (H ₅ C ₆) ₂ C(CH ₃)-Na | [134, 135] |
| (H ₅ C ₆) ₂ C=CH-CH ₃ | (H ₅ C ₆) ₂ C(C ₂ H ₅)-Na | [135] |
| (H ₅ C ₆) ₂ C=CH-C ₆ H ₅ | (H ₅ C ₆) ₂ C(CH ₂ -C ₆ H ₅)-Na | [135] |
| (H ₅ C ₆) ₂ C=CH-CH(C ₆ H ₅) ₂ | (H ₅ C ₆) ₂ CNa-CH ₂ -CH(C ₆ H ₅) ₂ | [135] |
| (H ₅ C ₆) ₂ C=C=C(C ₆ H ₅) ₂ | (H ₅ C ₆) ₂ CNa-CH ₂ -C(C ₆ H ₅) ₂ -Na | [135] |

Mit der Ammonolyse des intermediären 1.2-Dinatrium-1.1-diphenyläthans konkurriert dessen Addition an nicht umgesetztes 1.1-Diphenyläthylen, die zu 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenylbutan in 10 bis 30-proz. Ausbeute führt [135].

Die ammoniakalische Lösung fördert die Metall-Anlagerung außerordentlich. So reagiert 1.1-Diphenyl-1-propen glatt, obwohl es in ätherischer Lösung kein Natrium-Addukt bildet [121, 125 c]. Ferner scheint in flüssigem Ammoniak das sonst stabile Dinatrium-tetraphenyläthan durch überschüssiges Natrium an der zentralen C-C-Bindung gespalten zu werden [135, 136]:



[130] US.-Pat. 2816916 (17. Dez. 1957), U.S. Industrial Chemical Co., Erf.: C. E. Frank u. W. E. Foster.

[131] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthau u. A. Wenz, Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934); W. Hückel u. H. Bretschneider, ibid. 540, 157 (1939); A. J. Birch, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 69 (1950); G. W. Watt, Chem. Reviews 46, 317 (1950); D. H. R. Barton u. C. H. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1954, 3045; R. A. Benkeser, G. Schroll u. D. M. Sauve, J. Amer. chem. Soc. 77, 3378 (1955); A. J. Birch u. H. Smith, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 17 (1958).

[132] L. Bouveault u. G. Blanc, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 1676 (1903); 137, 60, 328 (1903).

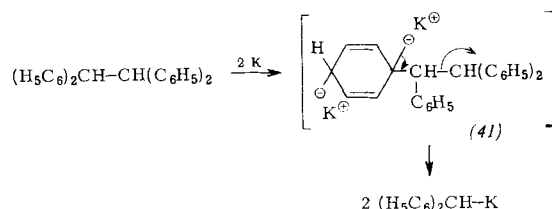
[133] V. L. Hansley, Ind. Engng. Chem. 39, 55 (1947).

[134] K. Ziegler, H. Colonius u. O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 473, 36 (1929).

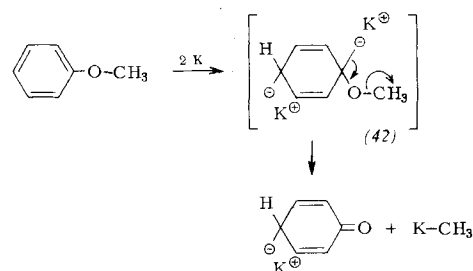
[135] C. B. Wooster u. J. F. Ryan, J. Amer. chem. Soc. 56, 1133 (1934).

[136] Die analoge Spaltung des N-Dinatrium-hydrazobenzols an der NN-Bindung zu N-Dinatrium-anilin ist bekannt [W. Schlenk u. J. Holtz, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 274 (1917)].

Man darf vermuten, daß Alkalimetall-Kohlenwasserstoff-Addukte bei der Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und bei der Äther-Spaltung eine entscheidende Rolle spielen. Allerdings läßt sich die Umwandlung des Hexaphenyläthans mit Natrium zu Triphenylmethylnatrium auch so vorstellen, daß das Dissoziationsgleichgewicht Triphenylmethylradikale liefert, die vom Metall abgefangen werden (vgl. den Nachweis von Methylradikalen durch Paneth [137]). Ein entsprechender Radikalmechanismus läßt sich jedoch nicht für die Spaltung von Tetraphenyläthan oder 1.2-Diphenyläthan rechtfertigen, da keine Anhaltspunkte für Dissoziationsgleichgewichte bei Raumtemperatur vorliegen. Sehr wohl aber könnte im ersten Beispiel ein Kalium-Addukt (41) die Zwischenstufe sein, von der aus die Molekülhälften getrennt werden.



Ebenso ließe sich die Äther-Spaltung durch Alkalimetalle [137a] als Folge einer Adduktbildung (42) verstehen:



Dagegen kann der Direktaustausch von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod gegen Metall durchaus über einen direkten nucleophilen Angriff am Halogen, das zur Decett-Aufweitung fähig ist, zustandekommen, weshalb auch aliphatische Halogenide so umwandelbar sind. Hingegen hätte man bei dem Halogen-Metall-Direktaustausch an fluorierten Aromaten [138], beim Emde-Abbau von Ammoniumsalzen [139] und bei der analogen Spaltung von Phosphoniumsalzen [140] wieder Alkalimetall-Addukte als Zwischenstufen anzunehmen.

B. Arbeitsvorschriften

1. Alkalimetall-Lösungen

Vorteilhaft wird Natrium in ammoniakalischer Lösung als ätherlösliches Aromat-Addukt oder als Dispersion [141, 142] verwendet. 30- oder 50-proz. Natrium-Dispersionen sind haltbare, leichtbewegliche, meist durch Zusätze gegen Sedimentation geschützte Suspensionen. Die Bereitung von Natrium-

[137] J. H. Simons u. M. F. Dull, J. Amer. chem. Soc. 55, 2696 (1933); vgl. F. O. Rice u. K. Rice: The Aliphatic Free Radicals. J. Hopkins Press, Baltimore 1935, S. 58.

[137a] R. L. Burwell, Chem. Reviews 54, 672 (1954).

[138] H. Gilman u. T. S. Soddy, J. org. Chemistry 22, 1121 (1957).

[139] H. Emde, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2590 (1909).

[140] L. Horner, P. Beck u. H. Hoffmann, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).

[141] V. L. Hansley, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 43, 1760 (1951).

[142] Sodium Dispersions, Broschüre der U.S. Industrial Chemical Co., Division of National Distillers and Chemical Corp. (1957).

Dispersionen wird in den Vorschriften 2.β) und 2.δ) beschrieben. Die durchschnittliche Größe der Natrium-Partikel beträgt nach Vorschrift 2.δ) 2 bis 3 μ. Metallisches Kalium wird allgemein als feines Pulver oder in bequem herstellbarer flüssiger Legierung mit Natrium [90, 102, 143] eingesetzt.

2. Alkaliorganische Verbindungen

α) Methylnatrium [43]:

In ein Schlenk-Rohr werden unter Stickstoff 60 ml trockenes Ligroin ($K_p \approx 80^\circ\text{C}$), feine Natriumschnitzel und 3,0 g (13 mMol) Dimethylquecksilber eingebracht. Natrium soll in vierfachem Überschuß vorhanden sein [9], aber noch von Flüssigkeit bedeckt werden. Das abgeschmolzene Schlenk-Rohr wird für mehrere Tage in einen auf 65°C geheizten Trockenschrank gelegt. Anschließend stellt man das Rohr 10 min in eine Eis-Kochsalz-Mischung, um dann durch kräftiges Schütteln die gelblichen Methylnatrium-Krusten als Pulver und Schuppen vom nicht umgesetzten Natrium und Natriumamalgam zu lösen. Die leichten Methylnatrium-Teilchen können mit dem Ligroin abgegossen und mit Petroläther gewaschen werden [144]. Die entsprechende Darstellung von Äthylnatrium, höheren Natriumalkylen und Phenylnatrium verläuft wesentlich rascher und ist bei Raumtemperatur binnen weniger Stunden beendet.

β) n-1-Amylnatrium [3, 5, 73, 145]:

In einem 1-l-Dreihalskolben mit zwei Kerben (Morton-Kolben [146a]) werden unter Stickstoff 23 g (1 Grammatom) Natrium mit etwa 300 ml olefin-freiem n-Octan übergossen. Diese Mischung wird auf 110°C erhitzt und mindestens eine Minute mit 10000 Umdr./min mit einem Propellerrührer gerührt. Nach dem Abkühlen läßt man den „Natriumsand“ (durchschnittliche Partikelgröße 25 μ) absitzen, hebert unter Stickstoffdruck ab und wäscht mehrmals mit trockenem n-Pentan nach. Zu einer solchen Natrium-Dispersion in etwa 200 ml Pentan oder Octan werden unter Rühren (ca. 5000 Umdr./min [146b]) 53,2 g (0,5 Mol) n-1-Amylchlorid bei -10°C im Verlauf einer Stunde zugetropft. Die Mischung wird dabei meist blau. Anschließend rührt man 30 min bei -10°C und gewinnt n-1-Amylnatrium in 80-proz. Ausbeute. Aus Sicherheitsgründen sind Ansätze mit mehr als einem Grammatom Natrium nicht ratsam.

γ) Phenylnatrium-Phenyllithium-Lösung [147]:

0,9 g (2,5 mMol) Diphenylquecksilber in 15 ml absolutem Äther werden mit 1 g (43,5 mMol) Natriumdraht und mit 5 ml 1 N Phenyllithium-Lösung, die aus Diphenylquecksilber und Lithiumschnitzeln in Äther bereitet wurde, unter Zusatz von Glassplittern 3 Std. im verschlossenen Schlenk-Rohr geschüttelt. Von dem grauweißen Niederschlag und der Amalgamkugel dekantiert man die Lösung in eine Vorratsbürette und verdünnt mit 40 ml absolutem Äther. Die Lösung zersetzt sich durch Reaktion mit dem Äther langsam.

[143] H. Lecher, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 527 (1915).

[144] Häufig kann man auf die etwas umständliche Trennung verzichten, da anwesendes Natrium und Natriumamalgam viele Umsetzungen der Natriumalkyle nicht beeinträchtigen.

[145] A. A. Morton u. I. Hechenbleikner, J. Amer. chem. Soc. 58, 1697 (1936).

[146a] A. A. Morton, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 170 (1939); A. A. Morton u. D. M. Knott, ibid. 13, 650 (1939).

[146b] A. A. Morton u. L. M. Redman, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 40, 1190 (1948).

[147] G. Wittig, R. Ludwig u. R. Polster, Chem. Ber. 88, 294 (1955).

Variationen der Methode bestehen in der Einwirkung von Li/Na-Legierung auf Diphenylquecksilber oder der Vereinigung von Phenyllithium mit Phenylnatrium. Auch ätherische Suspensionen mit höheren Molverhältnissen Phenylnatrium/Phenyllithium (z. B. 5:1) werden beschrieben [147].

δ) Phenylnatrium [13, 142]:

Eine Premier-Mill-Labor-Dispersions-Einheit [148, 142] (hochtouriger Rührer mit Dispersator-Kopf) wird mit Stickstoff gefüllt und mit 150 g trockenem Toluol und 27 g (1,17 Grammatom) Natrium beschickt [149]. Beim Erhitzen auf 105°C schmilzt das Natrium. Man bringt den Rührmotor allmählich auf maximale Umdrehung (15000 bis 18000 Umdr./min) und rührt so 5 bis 15 min; die graue Mischung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt [150]. Aus einem Tropftrichter, der mit 56,3 g (0,5 Mol) Chlorbenzol und 50 g Toluol gefüllt ist, läßt man unter langsamem Rühren rasch 10 bis 15 ml einlaufen. Im allgemeinen springt die Reaktion binnen weniger Minuten an, erkennbar am Temperaturanstieg und Auftreten schwarzer Phenylnatrium-Teilchen. Andernfalls läßt sich die Reaktion durch 2 ml Amylalkohol augenblicklich starten. Im Verlauf von 20 bis 30 min kann das restliche Chlorbenzol zugetropft werden, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Innentemperatur zwischen 30° und 35°C bleibt. Die Ausbeute an Phenylnatrium beträgt 99 bis 100 Prozent.

ε) Benzylnatrium [13]:

Eine Suspension von Phenylnatrium in Toluol wird unter Stickstoff 2 Std. unter Rückfluß gekocht und liefert Benzylnatrium in 99- bis 100-proz. Ausbeute. Nach dem gleichen Prinzip wird Benzylnatrium zur n-Butylbenzol-Synthese (s. Vorschrift 3.γ)) hergestellt.

ζ) Triphenylmethylnatrium [78]:

In einem 1-l-Schlenk-Rohr bereitet man unter Stickstoff 1-proz. Natriumamalgam, indem man 5,53 g (0,25 Grammatom) Natrium stückchenweise, an einem Glasstab aufgespießt, in 575 g reines Quecksilber einträgt (Abzug!). Nach dem Erkalten werden 750 ml absolutierter Äther zugegossen und 31,5 g (0,113 Mol) Triphenylmethylchlorid ($F_p = 112$ bis 113°C) [umkristallisiert aus Ligroin (100°C): Acetylchlorid = 10:1] zugefügt. Das abgeschmolzene Schlenk-Rohr wird kräftig geschüttelt, wobei sich die Lösung intensiv orangerot färbt. Zur Dämpfung der exothermen Reaktion kühlt man mit nassen Tüchern oder durch gelegentliches Eintauchen in Eiswasser. Nach viertelstündigem Schütteln ist die Umsetzung größtenteils beendet; zum vollständigen Umsatz wird das Rohr 3 Std. auf einer Horizontalschüttelmaschine geschüttelt. Nach Absitzen des Natriumchlorids öffnet man das Rohr unter Stickstoff und läßt die metallorganische Lösung durch einen Polyäthylenschlauch, in den ein Glaswollepfropfen lose eingeschoben ist, in die Vorratsbürette rinnen. Wie die Titration einer Probe mit $1/10$ N Säure zeigt, ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Falls Quecksilber nicht stört, kann Triphenylmethylnatrium einfacher im Dreihalskolben hergestellt und anschließend direkt weiter umgesetzt werden [79].

[148] Premier Mill Co., Geneva, N.Y., USA. Anstelle der Premier-Mill-Apparatur kann vorteilhaft ein Ultra-Turrax T 45/6 (Janke & Kunkel K.G., Staufen/Br.) verwendet werden.

[149] Oft kann die Dispersion nicht sofort weiterverwendet werden, oder soll nicht in Toluol, sondern in Benzol oder einem Alkan bereit werden. In diesen Fällen empfiehlt es sich, vor dem Dispergieren Ölsäure (1 % bezogen auf Natrium) oder ein anderes Additiv zuzusetzen.

[150] O. D. Frampton u. J. F. Nobis, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 45, 404 (1953).

η) Natrium-acetylenid [59b, 151]:

In einem 1-l-Kolben, der mit einem Glas- oder Hershberg-Rührer (Quecksilber-Verschluß) und einem Trockeneis-Kühler (oder Kältebad bei -35°C) ausgestattet ist, befinden sich 300 ml wasserfreies, flüssiges Ammoniak. Man läßt Acetylen, das eine Kühlfalle (-70°C) und zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure passiert hat, durch die Flüssigkeit perlen. Nun werden 5,5 g (0,24 Grammatom) Natrium in kleinen Stücken nach und nach zugegeben, und zwar so, daß die blaue Farbe verschwunden ist, ehe das nächste Stückchen eingeworfen wird. Sobald alles Natrium zugesetzt und die Lösung entfärbt worden ist, wird sofort der Acetylen-Strom unterbrochen. Unter geringfügigen Abwandlungen lassen sich nach diesem Verfahren auch große Mengen Natrium-acetylenid (13 Mol in 6 l Ammoniak) herstellen [59a, 59b]. Große Mengen lassen sich ebenfalls mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bereiten [152]. Der Acetylen-Überschuß in der Lösung, den man bei dieser Methode in Kauf nehmen muß, stört in den meisten Fällen nicht.

θ) Natrium-phenylacetylenid [61]:

3,06 g (30 mMol) Phenylacetylen, 0,46 g (20 mMol) feingeschnittenes Natrium und 30 ml absolutierter Äther werden bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 8 Std. ist alles Metall verbraucht, wie man am Ausbleiben der Wasserstoff-Entwicklung erkennt, wenn man einige Tropfen der Suspension hydrolysiert. Die entsprechende Umsetzung mit Kalium zu Kalium-phenylacetylenid nimmt im allgemeinen 48 Std. in Anspruch.

κ) p-Tolyalkalium [48]:

Aus einer ätherischen Lösung von p-Tollyllithium (95 mMol) wird das Lösungsmittel im Vakuum, zum Schluß 30 min bei 60°C , restlos vertrieben. Man fügt 45 ml trockenes Benzol und eine Legierung aus 7,8 g (0,2 Grammatom) Kalium und 2 g (0,087 Grammatom) Natrium hinzu; es wird 10 Std. bei 20°C gerührt. Ein aliquoter Teil des dunkelbraunen Gemisches wird entnommen und filtriert. Der geringe Alkaligehalt des Filtrats zeigt, daß die Reaktion praktisch quantitativ abgelaufen ist. Analog lassen sich Äthyl-, n-Propyl-, n-, sek. und tert. Butylkalium und andere Kaliumalkyle gewinnen [11, 48].

λ) α-Phenyl-isopropylkalium [6, 153]:

Man mischt α-Methylstyrol und Methanol im Molverhältnis 1:2, setzt 0,05 % 70-proz. Überchlorsäure zu und läßt 48 Std. bei 50°C stehen. Man versetzt mit Wasser und Natronlauge, wäscht aus der Ölschicht das Methanol vollständig aus und trocknet mit CaCl_2 . Die fraktionierte Destillation im Vakuum liefert 26 % α-Methylstyrol ($K_{p23} = 64$ bis 65°C ; $n_D^{20} = 1,5372$) zurück und 62 % Methyl-α-phenylisopropyläther ($K_{p23} = 83$ bis 84°C ; $n_D^{20} = 1,4956$) [6]. In ein großes Schlenk-Rohr werden unter Stickstoff 5,0 g (33 mMol) Methyl-α-phenylisopropyläther, 6 g Kalium-Natrium-Legierung (5:1) und 400 ml absol. Äther eingebracht. Nach Abschmelzen des Rohres wird kräftig geschüttelt. Nach spätestens zwei Minuten tritt die intensiv rote Farbe der kaliumorganischen Verbindung auf. Nach zweitägigem Schütteln ist die Reaktion be-

endet. Das Rohr wird unter Stickstoff geöffnet und durch einen Polyäthylenschlauch mit Glaswollepfropfen in die Vorratsbürette abgegossen [153]. Phenyl-isopropylkalium läßt sich auch als Suspension in Kohlenwasserstoffen oder, frei von Begleitstoffen, in fester Form gewinnen [6].

μ) Diphenylmethylkalium [154]:

In einen 2-l-Dreihalskolben mit Trockeneis-Rückflußkühler werden 800 ml flüssiges Ammoniak kondensiert. Unter guter Durchmischung mit einem Hershberg-Rührer (Quecksilber-Verschluß) gibt man 21,5 g (0,55 Mol) Kalium in kleinen Stücken zu. Die tiefblaue Lösung wird innerhalb von 2 Std. entfärbt und zeigt damit die Kaliumamid-Bildung [155]. Nun werden 84,0 g (0,5 Mol) Diphenylmethan in 800 ml wasserfreiem Äther zugesetzt und, nachdem der Trockeneiskühler gegen einen Wasserkühler ausgetauscht worden ist, wird das Ammoniak auf dem Wasserbad abgedampft. Man füllt soviel Äther nach, um ein Gesamtvolumen von 800 ml zu gewährleisten, und kocht dann weitere 2 Std. unter Rückfluß. Die Carboxylierung der orangeroten Lösung liefert Diphenyl-essigsäure in 90-proz. Ausbeute. Alkylierungen, Acylierungen und andere Umsetzungen können auch vor Austreiben des Ammoniaks in dem ammoniakalisch-ätherischen Medium ausgeführt werden [154], so wie dies im Falle des Diphenylmethylnatriums [35] unbedingt befolgt werden muß.

3. Synthesen mit alkaliorganischen Verbindungen

α) Vinylessigsäure [156]:

In einem Morton-Kolben werden unter Stickstoff 5,8 g (0,25 Grammatom) „Natriumsand“ (vgl. Vorschrift 2.β)) hergestellt. Das Octan wird anschließend durch Hexan ersetzt. Unter Rühren (5000 Umdr./min) bei einer mittleren Temperatur von 35°C tropft man in einer Stunde 14,7 g (0,15 Mol) Diallyläther, gelöst im gleichen Volumen Hexan, zu. Nach weiterem 30-minütigem Rühren wird das rein weiße und mäßig viskose Reaktionsgut durch ein Steigrohr auf festes Kohlendioxyd gedrückt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser isoliert man durch Ausäthern 8,3 g Vinylessigsäure ($K_{p6} = 61$ bis 62°C ; $n_D^{20} = 1,4220$); das ist, bezogen auf Natrium, eine 77-proz. Ausbeute.

β) Phenylmalonsäure [13]:

Eine Suspension von Benzylnatrium in Toluol, die entsprechend Vorschrift 2.e) [13] aus 112,6 g (1 Mol) Chlorbenzol hergestellt worden ist, wird durch Einblasen von Kohlendioxyd in die 30 bis 60°C warme, gerührte Lösung carboxyliert. Dabei wird in den ersten 10 min ungefähr die Hälfte der theoretischen Gasmenge zugeführt, dann 30 min lang gerührt und darauf in 80 min durch Einleiten von weiterem Kohlendioxyd die Carboxylierung langsam beendet. Nun wird das überschüssige Natrium in einer Hydrolyse-Apparatur durch Wasserdampf zerstört, die wäßrige Phase abgetrennt, mit Tierkohle geklärt und bei 0°C mit Salzsäure neutralisiert [157], worauf große Mengen Phenylmalonsäure ausfallen. Zusammen mit einem durch Ausäthern [157] der Lösung gewonnenen Anteil isoliert man 67 % (bezogen auf Chlorbenzol) der bei 145 bis 148°C schmelzenden Säure. Vorher ist die begleitende Phenylelessigsäure (28 %) mit Benzol extrahiert worden.

[151] A. I. Vogel: Practical Organic Chemistry. 3. Aufl., Longmans, London 1961, S. 898.

[152] K. W. Greenly u. A. L. Henne in Inorganic Syntheses. Wiley, New York 1946, Bd. 2, S. 75, 79, 128; T. L. Jacobs in Organic Syntheses. Wiley, New York 1949, Bd. 5, S. 25–40.

[153] K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 473, 20 (1929).

[154] R. S. Yost u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 69, 2325 (1947).

[155] C. R. Hauser u. T. M. Harris, J. Amer. chem. Soc. 80, 636 (1958).

[156] R. L. Letsinger u. J. G. Traynham, J. Amer. chem. Soc. 70, 3342 (1948).

[157] Oberhalb 30°C droht Decarboxylierung.

γ) n-Butylbenzol [158]:

In einem 1-l-Dreihalskolben befinden sich unter Stickstoff 300 ml Toluol und 27,5 g (1,2 Grammatom) Natriumdraht. Bei 30 bis 35 °C werden unter heftigem Rühren (Flügelrührer, Quecksilber-Verschluß) innerhalb von 2 Std. 68 g (0,6 Mol) Chlorbenzol zuge tropft. Die Reaktion springt rasch an. Später kocht man die Mischung 35 min unter Rückfluß, entfernt das Heizbad und tropft in 20 min 49 g (0,4 Mol) n-Propylbromid bei 103 bis 105 °C zur Benzylnatrium-Suspension zu. Nach dem Abkühlen wird noch vorhandenes Benzylnatrium durch Einblasen von Kohlendioxyd, überschüssiges Natrium durch Wasser zersetzt. In zweimaliger fraktionierter Destillation isoliert man aus der abgetrennten, getrockneten Toluol-Schicht 40 g reines n-Butylbenzol ($K_{p765} = 181$ bis $181,5$ °C; $n_D^{20} = 1,4898$); das ist, bezogen auf n-Propylbromid, eine 74-proz. Ausbeute. Die Kondensation von Phenylnatrium und n-Butylbromid liefert das n-Butylbenzol dagegen nur in 44-proz. Ausbeute.

δ) 1-Chlor-5-nonin [59b]:

Eine ammoniakalische Lösung von Natriumacetylenid, hergestellt aus 5,5 g (0,24 Grammatom) Natrium, versetzt man langsam mit 41 g (0,24 Mol) n-Propyljodid. Nach vierstündigem Rühren wird zu der wirkungsvoll gekühlten Mischung eine Lösung von 0,25 Grammatom Natriumamid (aus 5,8 g Natrium) in 150 ml flüssigem Ammoniak [59b] portionsweise zugegeben. Nach weiterem einstündigem Rühren tropft man 41 g (0,24 Mol) 1-Chlor-4-brombutan langsam zu und rührt das gekühlte Reaktionsgemisch nochmals 12 Std. Dann werden 15 g (0,28 Mol) Ammoniumchlorid zugefügt, das Ammoniak abgedunstet und der Rückstand zwischen Wasser und Äther verteilt. Aus der getrockneten organischen Phase isoliert man durch Destillation 5,3 g (13 %) unverändertes 1-Chlor-4-brombutan und 24,2 g (64 %) 1-Chlor-5-nonin ($K_{p15} = 83$ bis 84 °C; $n_D^{18} = 1,4620$).

e) Cyclotetradeca-1.8-diin [159]:

0,1 Mol Nona- α,ω -diin werden unter Rühren zu einer Lösung von 0,2 Mol Natriumamid [59b] in 1 l flüssigem Ammoniak zugegeben und nach 1 Std. 0,1 Mol α,ω -Dibrompentan. Nach viertägigem Rühren (mit festem Kohlendioxyd beschickter Kühler!) wird das Ammoniak abgedampft. Nach Zugabe von Wasser wird ausgeäthert, die Extrakte werden getrocknet, der Äther wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum (10^{-3} Torr) bei 100 bis 110 °C destilliert. Nach dem Kristallisieren aus Äthanol schmilzt das Diin bei 97 bis 98 °C. Die Ausbeute (56 %) läßt sich beim Arbeiten in verdünnter Lösung auf über 70 % steigern.

[158] D. Bryce-Smith u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1950, 1975.

[159] J. Dale, A. J. Hubert u. G. S. D. King, J. chem. Soc. (London) 1963, 73.

[160] G. S. Fonken u. W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 74, 831 (1952).

ζ) p-Nitrophenyl- β -phenyläthylketon [160]:

Eine Lösung von 1,2 g (4 mMol) Benzylmalon-di-tert.butylester in 25 ml trockenem Benzol wird im Dreihalskolben unter leichtem Rühren und gelindem Sieden mit 0,15 g (6 mMol) Natriumhydrid umgesetzt. Sobald die Gasentwicklung beendet ist (nach etwa $2\frac{1}{2}$ Std.), fügt man 0,75 g (4 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid hinzu, ohne Rühren und Kochen zu unterbrechen. Nach 1 Std. läßt man abkühlen und zersetzt überschüssiges Natriumhydrid mit 0,35 g (2 mMol) wasserfreier p-Toluolsulfonsäure. Nach dem Abfiltrieren der Salze wird das Benzol abdestilliert und das zurückbleibende Öl 1 Std. mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 25 ml Eisessig, der ungefähr 2 Volumprozent Essigsäureanhydrid enthält, am Rückfluß gekocht. Nach etwa 45 min ist die Gasentwicklung beendet. Man gießt auf Eis, neutralisiert mit verdünnter Natronlauge und filtriert den weißen Niederschlag ab (0,83 g; 81-proz. Ausbeute). Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die farblosen Blättchen bei 74,5 bis 75 °C.

η) Diphenylen-phenylphosphin [161]:

21,6 g (83 mMol) Triphenylphosphin werden zusammen mit einer Suspension von Phenylnatrium (aus 8,5 g Chlorbenzol und 3,5 g Natrium) in 40 ml Benzol unter Stickstoff in einem Schlenk-Rohr eingeschmolzen, 10 Std. bei 20 °C und 30 Std. bei 70 °C geschüttelt. Nach Zersetzen mit Methanol und Wasser-Zugabe wird die benzolische Schicht getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert. Bei 0,05 Torr gehen zwischen 155 bis 160 °C 13 g Destillat über. Daraus lassen sich nach dem Pulvern mit wäßriger Salzsäure (2 Tl. konz. HCl, 1 Tl. Wasser) 10,2 g Triphenylphosphin ausziehen. Der Rückstand schmilzt nach dem Kristallisieren aus Methanol bei 93 bis 94 °C. Die Ausbeute schwankt zwischen 8 und 15 %. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich aus Sicherheitsgründen, die Reaktion im Dreihalskolben durchzuführen und auf gutes Durchmischen (Vibrator!) zu achten.

θ) Tetraphenylgerman [162]:

Eine Mischung von 10 g (47 mMol) Germaniumtetrachlorid, 100 ml Toluol, 9 g (39 mMol) Natrium und 30 g (190 mMol) Brombenzol wird vorsichtig erwärmt. Sobald die Umsetzung gestartet ist, muß gekühlt werden. Nach dem Abflauen der Reaktion läßt man das Gemisch noch 1 Std. unter Rückfluß sieden. Die heiße Lösung wird mit Salzsäure hydrolysiert. Nach dem Versetzen mit weiteren 100 ml warmem Toluol wird die Toluolschicht abgehoben, filtriert und auf kleines Volumen eingengt. Aus der dunkel verfärbten Lösung kristallisieren 9,6 g rein weiße Kristalle (53-proz. Ausbeute).

Für Hinweise danke ich den Herren Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig, Dr. V. L. Hansley, Dr. D. C. Foster und Dr. G. Köbrich.

Eingegangen am 25. März 1963 [A 353]

[161] G. Wittig u. G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 50 (1953).

[162] D. E. Worrall, J. Amer. chem. Soc. 62, 3267 (1940).