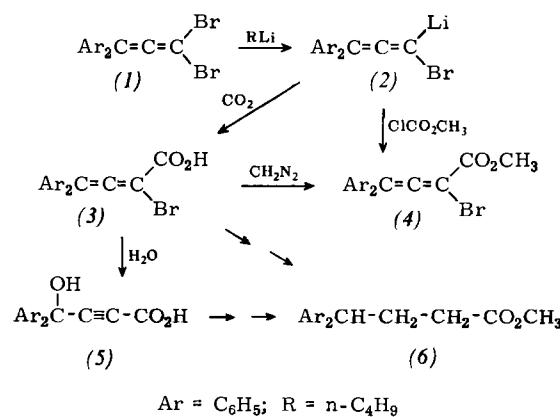


Neue Allene aus 1-Brom-3,3-diphenyl-allenyllithium^[**]

Von Gert Köbrich und Ernst Wagner^[*]

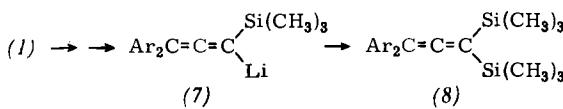
Das als erstes metalliertes Halogenallen dargestellte^[1], tief-violette Trichlor-allenyllithium gibt — mit Ausnahme der Carboxylierung — sehr komplexe Folgereaktionen. Übersichtlicher verhält sich das strukturverwandte, aber noch thermolabilere, schwarzrote 1-Brom-3,3-diphenyl-allenyllithium (2), das wir beim exothermen Br/Li-Tausch zwischen äquimolaren Mengen 1,1-Dibrom-3,3-diphenyl-allen (1)^[2] und n-Butyllithium in α -Methyltetrahydrofuran bei -125°C gewannen. Zur Charakterisierung eignet sich die Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester, aus der neben 15–25% unumgesetztem (1) in guter Ausbeute der thermisch recht beständige Ester (4) vom $\text{Fp} = 125\text{--}126^{\circ}\text{C}$ hervorgeht^[3].



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$

Die Carboxylierung von (2) ergibt die erwartete Carbonsäure (3) [$\text{Fp} = 143\text{--}145^{\circ}\text{C}$; (3) bildet mit Diazomethan (4)], daneben überraschend die Hydroxypropionsäure (5) [$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$]. Nach Kontrollversuchen entsteht (5) wahrscheinlich bei der Aufarbeitung aus (3), welches demnach sehr leicht solvolysiert wird^[4]. (3) und (5) ließen sich in ein gemeinsames Folgeprodukt überführen: 1 mol (3) bildet mit 2 mol n-Butyllithium bei -110°C eine schwarz-grüne Organolithiumverbindung^[5,6], die wir durch Protonolyse, katalytische Hydrierung und Diazomethan-Veresterung zum Buttersäureester (6)^[7] abwandeln; (5) geht, ebenso wie ein aus α -Äthinylbenzhydrol mit n-Butyllithium (Molverhältnis 1 : 2) und Carboxylierung bereitetes, identisches Vergleichspräparat vom Zers.-P. $79\text{--}81^{\circ}\text{C}$, bei katalytischer Hydrierung in γ,γ -Diphenylbutyrolacton^[8] und durch dessen teilweise Hydrogenolyse in (6) (nach Veresterung) über.

Aus 1 mol (1) entsteht mit zunächst 2 mol n-Butyllithium und anschließend 2 mol Trimethylchlorsilan 86% Disilan (8) [$\text{Kp} = 124\text{--}127^{\circ}\text{C}/0.2 \text{ Torr}$ (Zers.)]. Als Zwischenstufe muß das α -metallierte Silan (7) auftreten.



Die Thermolyse von (2) liefert [wie die Umsetzung von (1) mit n-Butyllithium bei $+20^{\circ}\text{C}$ in Äther^[2]] neben Harzen $\approx 10\%$ Tetraphenylhexapentaen.

2-Brom-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure-methylester (4)

1.75 g (5.0 mmol) (1) in 60 ml wasserfreiem α -Methyltetrahydrofuran und 10 ml Petroläther (bis 40°C) versetzt man bei -125°C unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in 40 bis 50 min mit 5.0 mmol n-C₄H₉Li und röhrt 2 Std. bei gleicher Temperatur nach. Zum schwarzroten (2) fügt man tropfenweise 4.0 g Chlorameisensäure-methylester in 15 ml Petroläther, erwärmt in weiteren 3 Std. auf -105°C und entfernt danach das Kühlbad. Übliche Aufarbeitung ergibt

2.04 g rotes Öl, das beim Digerieren mit Äthanol (zuletzt bei -20°C) insgesamt 0.85 g (52%) (4) hinterläßt, $\text{Fp} = 125$ bis 126°C (nach Umkristallisieren aus Äthanol).

Eingegangen am 20. April 1970 [Z 213]

[*] Prof. Dr. G. Köbrich und Dr. E. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Stabile Carbene, 43. Mitteilung. — 42. Mitteilung: G. Köbrich u. I. Stöber, Chem. Ber., im Druck. — Die Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
[1] G. Köbrich u. E. Wagner, Angew. Chem. 80, 481 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 470 (1968); Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Kollmar u. H. Fischer, Tetrahedron Letters 1968, 4291.
[3] Die Strukturen der isolierten Verbindungen sind durch Spektren und/oder Analysen belegt.

[4] Ob ein Nachbargruppeneffekt der Carboxylgruppe im Spiel ist, wird noch überprüft. Die ähnlich glatte Solvolyse eines Triaryl-halogenalls wurde soeben mitgeteilt von M. D. Schiavelli, S. C. Hixon u. H. W. Moran, J. Amer. chem. Soc. 92, 1082 (1970).

[5] Vgl. G. Köbrich, H. Trapp u. A. Akhtar, Chem. Ber. 101, 2644 (1968).

[6] Wie Trichlor-allenyllithium haben vermutlich auch (2) und die angenommenen Zwischenprodukte $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})-\text{CO}_2\text{Li}$ und (7) Ionenpaar-Strukturen [1].

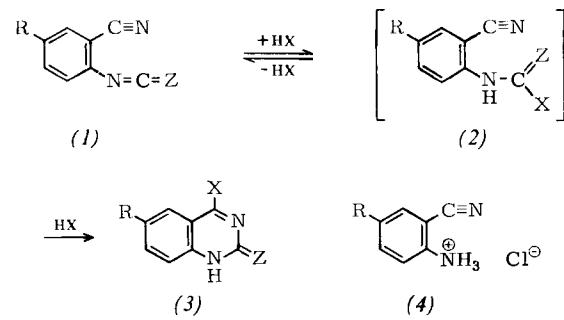
[7] G. Wittig, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 437 (1931).

[8] W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 (1936).

Neue Synthese des Chinazolinsystems

Von Gerhard Simchen, Günther Entenmann und
Rolf Zondler^[*]

Wir berichteten über die Synthese von Aza- und 1,3-Thiazaheterocyclen durch cyclisierende Acylierung von ω -Cyan- und ω -Thiocyanatcarbonsäurehalogeniden^[1]. Wie wir nun fanden, sind auch 1,3-Diazaheterocyclen mit diesem Syntheseprinzip zugänglich. Setzt man *o*-Cyanphenylisocyanate (1), Z = O, oder *o*-Cyanphenylisothiocyanate (1), Z = S, mit Halogenwasserstoff bei Raumtemperatur in Di-n-butyläther um, so erhält man zunächst Carbamid- bzw. Thiocarbamidsäurehalogenide (2), Z = O bzw. S^[2], die bei etwa 70°C in Gegenwart überschüssigen Halogenwasserstoffs zu den bisher nicht beschriebenen 4-Halogen-2-chinazolonen (3a)—(3c) bzw. 4-Halogen-2-chinazolin-thionen (3d) cyclisieren.



	R	X	Z	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3a)	H	Cl	O	213	87
(3b)	H	Br	O	348–350	78
(3c)	Br	Cl	O	> 350	77
(3d)	H	Cl	S	295–296	70

Der Ringschluß beruht auf dem nucleophilen Angriff intermedial entstehender Nitrit-Halogenwasserstoff-Addukte auf das Carbamid- oder Thiocarbamidsäurehalogenid (2). Die Synthese der 4-Chlor-2-chinazolone (3a) und (3c) läßt sich