

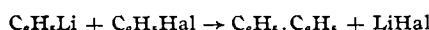
**194. Georg Wittig, Gustav Pieper und Gerhard Fuhrmann:
Über die Bildung von Diphenyl aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium
(IV. Mitteil. über Austauschreaktionen mit Phenyl-lithium*).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1940.)

Nach Ziegler und Colonius¹⁾ bildet *n*-Butyl-jodid mit *n*-Butyl-lithium in ätherischer Lösung augenblicklich Octan, während das Butylbromid zu dieser Reaktion 5 Stdn. benötigt und das Butylchlorid in 40 Stdn. erst zur Hälfte umgesetzt ist. Die halogenierten Kohlenwasserstoffe zeigen also ein stark abgestuftes Verhalten entsprechend der bekannten Reaktionsneigung der Halogenide.

Wir haben in der aromatischen Reihe vergleichsweise die Bildung von Diphenyl aus Phenyl-lithium und den vier Halogenbenzolen untersucht und sind bei dieser anscheinend einfachen Reaktion:



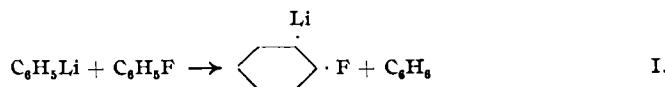
auf komplizierte Verhältnisse gestoßen.

Je 0.05 Mol Jodbenzol, Brombenzol, Chlorbenzol und Fluorbenzol wurden mit der äquivalenten Menge Phenyl-lithium in 100 ccm Äther 20 Stdn. stehen gelassen. Hierauf zersetzte man die vier Ansätze mit Wasser und titrierte den Gehalt des bei der Hydrolyse entstandenen Lithiumhydroxyds, der auf die folgenden Umsätze schließen ließ:

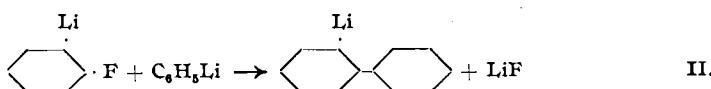
Phenyl-lithium mit	Jodbenzol	Brombenzol	Chlorbenzol	Fluorbenzol
% LiOH zurück	95	93	95	25
% Umsatz	5	7	5	75
% Diphenyl	8	10	8	70

Während sich also Jod-, Brom- und Chlorbenzol nur zu einem geringen Prozentsatz (5—7%) mit Phenyl-lithium umgesetzt haben, hat das Fluorbenzol unter den gleichen Bedingungen zu 75% reagiert. Entsprechend sind die Ausbeuten an dem zu erwartenden Diphenyl, wie die gleiche Tafel zeigt. Das Ergebnis ist überraschend, da das Fluorbenzol gemäß seinem sonstigen Verhalten sehr viel träger als die analogen Halogenbenzole reagieren sollte.

Wir haben uns daher die Frage vorgelegt, ob die auffallende Reaktionsbereitschaft nicht darauf zurückzuführen ist, daß zunächst entsprechend dem Schema:



o-Lithium-fluorbenzol gebildet wird, das mit seinem beweglich gewordenen Halogen nun mit noch vorhandenem Phenyl-lithium nach:

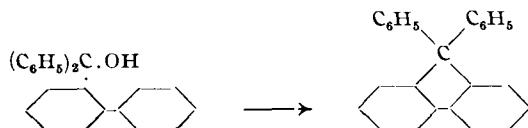


weiterreagiert. Das entstandene *o*-Lithium-diphenyl würde dann bei der Hydrolyse Diphenyl liefern.

*.) III. Mitteil.: G. Wittig u. U. Pockels, B. 72, 884 [1939].

¹⁾ A. 479, 135 [1930].

Daß dem so ist, ließ sich beweisen, als man dem Reaktionsgemisch aus Fluorbenzol und Phenyl-lithium Benzophenon statt Wasser zufügte. Hierbei entstand *o*-Phenyl-tritanol, das beim Umlösen aus Eisessig in das bekannte²⁾ 9,9-Diphenyl-fluoren vom Schmp. 220° überging³⁾:



Die vorgetäuschte größere Reaktionsfähigkeit des Halogens im Fluorbenzol ist darauf zurückzuführen, daß das Fluor als das elektronegativste Element in der Reihe der Halogene die orthoständige C-H-Bindung am stärksten polarisiert und damit den Austausch des elektropositiven Wasserstoffs gegen Lithium erleichtert. Die übrigen Halogenbenzole werden die gleiche Umsetzung erst unter verschärfsten Bedingungen eingehen:



Mit dem Eintritt des Lithiums in die Orthostellung zum Fluor wird rückwirkend die C-F-Bindung weitergehend polarisiert, da das Lithium stärker elektropositiv als der Wasserstoff ist, und damit die Reaktionsfähigkeit des Halogens gesteigert. Die Überführung des sonst so tragen aromatisch gebundenen Fluors in ein reaktionsfreudiges Gebilde gerade auf diesem aufgefundenen Wege erscheint uns ein besonders lehrreiches Beispiel für die Bedeutung der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten⁴⁾ zu sein. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß Anisol nach früheren Beobachtungen⁵⁾ erst bei 100° seinen orthoständigen Wasserstoff gegen Lithium austauscht. Danach ist das Fluor auch dem Methoxyl in der polarisierenden Wirkung überlegen.

Der tatsächliche Vorgang, der sich bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Phenyl-lithium und Fluorbenzol zu Diphenyl abspielt, dürfte noch verwickelter sein, wie die folgenden Überlegungen beweisen. Bei quantitativer Ablauf der Reaktionen I und II wäre das Phenyl-lithium vollständig, das Fluorbenzol aber nur zur Hälfte umgesetzt. Danach müßte das

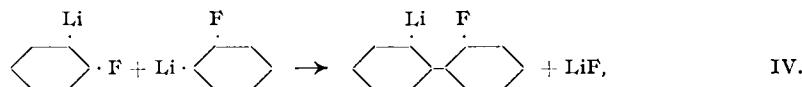
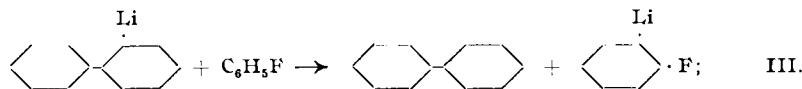
²⁾ Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3287 [1930].

³⁾ Dieses Fluoren-Derivat erwies sich als identisch mit dem schon früher (G. Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1910 [1938]) beschriebenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 220—221° (Mischprobe), dessen Summenformel C₂₅H₁₈ mit der des Diphenyl-fluorens übereinstimmt, dessen Konstitution damals aber nicht aufgeklärt wurde. Er bildete sich beim Erhitzen von Anisol mit Phenyl-lithium und bei der nachfolgenden Umsetzung mit Benzophenon als Nebenprodukt neben dem erwarteten und isolierten *o*-Methoxy-tritanol. Offenbar hat das Diphenyl-fluoren seine Entstehung dem in der Phenyl-lithium-Lösung noch vorhandenen Brombenzol zu verdanken, das entsprechend der Reaktionsfolge I und II über das *o*-Lithium-brombenzol und *o*-Lithium-diphenyl als Zwischenstufen mit Benzophenon in den fraglichen Kohlenwasserstoff übergeht.

⁴⁾ Vergl. dazu die nachstehende Arbeit S. 1203 usw.

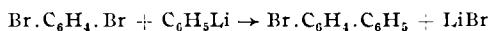
⁵⁾ G. Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1903 [1938].

o-Lithium-diphenyl bei der Hydrolyse 50% Lithiumhydroxyd statt der tatsächlich gefundenen 25% (s. Tafel S. 1193) zurückliefern. Offenbar reagiert das *o*-Lithium-diphenyl mit dem restlichen Fluorbenzol entsprechend den Folgen III und IV weiter:

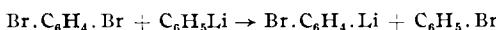


wonach bei quantitativem Verlauf eine Zurückbildung von 25% Lithiumhydroxyd bei anschließender Hydrolyse zu erwarten wäre. Nach diesem Reaktionsschema (I→IV) müßte weiterhin das aufgefundenen Diphenyl (75%, gef. 70%) zu zwei Dritteln aus Diphenyl und einem Drittel aus *o*-Fluor-diphenyl bestehen; eine Frage, die noch geklärt wird. Allerdings ist kaum zu erwarten, daß die Reaktionen I bis IV die angenommene Stufenfolge genau einhalten; vielmehr dürften sich die Vorgänge in der Weise überlagern, daß III schon einsetzt, wenn II noch nicht beendet ist, wobei die Ausbeute an *o*-Fluor-diphenyl sinken muß. Außerdem wird das *o*-Lithium-*o*'-fluor-diphenyl entsprechend den Vorgängen I und II mit sich selbst und mit Phenyl-lithium weiterreagieren, wobei — wenn auch in geringer Menge — Ter- und Tetra-phenyl-Derivate entstehen können. Man ersieht hieraus, daß Fluorbenzol und entsprechend die übrigen Halogenbenzole mit Phenyl-lithium und analog mit anderen Phenyl-metallen niemals quantitativ Diphenyl liefern können⁶⁾.

Wir haben die Reaktionsweise des Phenyl-lithiums auf mehrfach halogenierte Benzole ausgedehnt, die noch kompliziertere Verhältnisse erwarten lassen, deren Ergebnisse aber im Hinblick auf die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten von Bedeutung sein dürfen. Orientierende Versuche am *o*- und *p*-Dibrom-benzol zeigten, daß hier die gefundene Diphenyl-Bildung:



von der Halogen-Metall-Austauschreaktion:



überlagert wird, die wir bereits früher bei der Umsetzung halogenierter Anisole⁷⁾ mit Phenyl-lithium festgestellt haben.

Der Nachweis, daß der Wasserstoff im Fluorbenzol unter der Einwirkung von Phenyl-lithium gegen Metall austauschbar ist, wobei die Reaktionsfähigkeit des Halogens gesteigert wird, liefert eine weitere Stütze für die von uns vertretene Anschauung⁸⁾, wonach die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkyl- und Vinyl-halogeniden mittels alkoholischen Alkalien auf die intermediäre Bildung einer alkaliorganischen Verbindung zurückzuführen ist:



⁶⁾ Vergl. hierzu A. Morton u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 126 [1940].

⁷⁾ Vergl. die nachstehende Arbeit! — ⁸⁾ G. Wittig u. Mitarbb., B. **71**, 1907 [1938].

Auch die Verschiebung von Äthylengruppen durch alkoholisches Alkali, die bislang mit der Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser gedeutet wurde, dürfte ihre zwanglose Erklärung in der intermediären Bildung einer metallorganischen Verbindung finden:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{K}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{K} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$,
die sich nach dem Prinzip der Allyltautomerie zum isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoff alkoholisiert.

Im Zusammenhang damit werden die Untersuchungen in der angegebenen Richtung auch auf die entsprechenden Olefine ausgedehnt.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyl-lithium und anschließende Hydrolyse.

0.05 Mol frisch destilliertes Fluorbenzol (rein von Heyl & Co.) wurden mit 0.05 Mol Phenyl-lithium, das in 85-proz. Ausbeute aus Brombenzol und Lithium in absol. Äther bereitet war⁹⁾, in 100 ccm absol. Äther unter Stickstoff 20 Stdn. in einem Wasserbad von 20° stehen gelassen. Die Lösung nahm nach einiger Zeit eine dunkelbraune Farbe an und schied einen farblosen Niederschlag von Lithiumfluorid ab. Hierauf goß man das Reaktionsgut in Wasser und titrierte einen aliquoten Teil der wässrigen Schicht mit 0.1-n-Salzsäure gegen Methylrot, wobei 25% ($\pm 1\%$) der vor Reaktionsbeginn erhältlichen 0.05 Mol LiOH ermittelt wurden. Die ätherische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verjagt, der einen Teil des noch vorhandenen Fluorbenzols mitführte, und schließlich im Vak. bei 12 mm das restliche Fluorbenzol sowie das aus der Phenyl-lithium-Lösung stammende Brombenzol abdestilliert. Der erstarrende Rückstand (5.4 g = 70% d. Th.) schmolz bei 66—68° und gab mit dem Vergleichspräparat vom Schmp. 69 bis 71° keine Depression¹⁰⁾.

Umsetzung von Fluorbenzol mit Phenyl-lithium und nachfolgend mit Benzophenon.

Bei diesem Ansatz wurde das Phenyl-lithium im Überschuß (0.05 Mol) zum Fluorbenzol (0.022 Mol) zugesetzt, um die Bildung von *o*-Lithium-diphenyl über die S. 1193 beschriebene Reaktionsfolge (I und II) möglichst zu begünstigen. Man ließ die Mischung in 100 ccm absol. Äther 16 Stdn. in einem Wasserbad von 20° stehen. Hierauf fügte man (stets unter Stickstoff) 0.05 Mol Benzophenon in 20 ccm absol. Äther hinzu, wobei eine lebhafte Reaktion zu beobachten war und die ursprünglich dunkelbraune Farbe der Lösung verschwand. Man goß das Reaktionsgut in Wasser und titrierte

⁹⁾ Über die Darstellung des Phenyl-lithiums und über das Apparative s. G. Wittig, Angew. Chem. **53**, 242, 243 [1940].

¹⁰⁾ Die übrigen Ansätze mit je 0.05 Mol Jodbenzol, Brombenzol und Chlorbenzol und der äquivalenten Menge Phenyl-lithium in 100 ccm Äther sowie ein Ansatz mit 0.05 Mol Phenyl-lithium allein in 100 ccm Äther (als Blindprobe zur Bestimmung des bei der Darstellung des Phenyl-lithiums eingeschleppten Brombenzols) wurden zusammen mit dem Fluorbenzol-Ansatz in das gleiche Wasserbad eingestellt. Die Aufbereitung führte zu den S. 1193 tabellarisch angegebenen Mengen an Lithiumhydroxyd und Diphenyl. Außerdem wurden jeweils 95% Jodbenzol vom Sdp.₁₂ 63—64°, 87% Brombenzol vom Sdp.₁₂ 45—47° und 80% Chlorbenzol vom Sdp.₇₀ 129—131° zurückgewonnen.

einen aliquoten Teil der wäßrigen Schicht mit 0.1-n. Salzsäure gegen Methylrot. Es wurden 84% ($\pm 3\%$) Lithiumhydroxyd zurück erhalten.

Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Der erstarrende Rückstand (14.2 g) wurde wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, wobei man farblose Krystalle vom Schmp. 218—220° erhielt. Dieses 9,9-Diphenyl-fluoren gab bei der Mischprobe mit dem von Wittig, Pockels und Dröge¹¹⁾ dargestellten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 220—221° keine Schmelzpunktsdepression. Die dort durchgeföhrte Analyse liefert auf das Diphenyl-fluoren bezogen folgende Werte:

2.740 mg Sbst.: 9.48 mg CO₂, 1.43 mg H₂O.

C₂₅H₁₈. Ber. C 94.3, H 5.7. Gef. C 94.4, H 5.8.

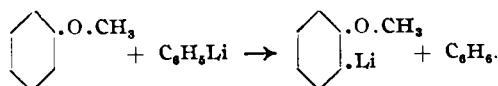
Die Ausbeute betrug 2.5 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 218—220°, also 16% d. Theorie. Das in den Mutterlaugen verbliebene Tritanol wurde nicht aufgearbeitet.

195. Georg Wittig und Gerhard Fuhrmann: Über das Verhalten der halogenierten Anisole gegen Phenyl-lithium (V. Mitteil. über die Reaktionsweise des Phenyl-lithiums*)).

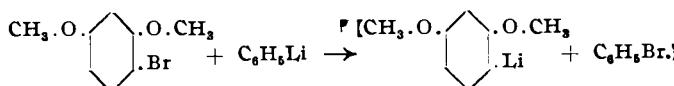
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1940.)

Nach früheren Beobachtungen¹⁾ vermag Anisol bei der Einwirkung einer ätherischen Phenyl-lithium-Lösung bei 100° orthoständigen Wasserstoff gegen Lithium auszutauschen:



Die gleiche Umsetzung — ebenfalls nahezu vollständig, aber bereits in der Kälte — gibt das *p*-Brom-anisol. Ganz anders verhält sich das Halogen in Ortho-Stellung zur Methoxylgruppe. Während im Resorcin-dimethyläther das Metall unter Verdrängung des Wasserstoffs zwischen die beiden Methoxylgruppen tritt, bleibt die erwartete Wasserstoff-Lithium-Austauschreaktion beim 4-Brom-resorcindimethyläther aus, und statt dessen wird das Halogen in augenblicklich und vollständig verlaufender Reaktion durch das Metall ersetzt²⁾:



Es erschien uns der Mühe wert, diesen glatten Austausch eines stark elektro-negativen gegen einen ausgesprochen elektropositiven Substituenten bei den vier möglichen *o*-Halogen-anisolten zu studieren und im Zusammenhang

¹¹⁾ B. 71, 1910 [1938].

^{*}) IV. Mitteil. voranstehend.

¹⁾ Wittig, Pockels u. Dröge, B. 71, 1903 [1938].

²⁾ Wittig u. Pockels, B. 72, 89 [1939].