

HEINZ GÜNTER VIEHE

Heterosubstituierte Acetylene, II<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktionen von Lithium-chloracetylenid in Äther

Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 13. April 1959)

Aus den drei isomeren Dichloräthylenen kann mit Methyl-lithium in Äther Lithium-chloracetylenid (I) dargestellt werden, während Äthylmagnesiumbromid praktisch unwirksam ist. Die metallorganischen Eigenschaften von I werden zur Synthese organischer Chloracetylen-Derivate ausgenutzt.

Die Reaktion von Basen mit Di- und Trichloräthylen in flüssigem Ammoniak oder Äther verläuft anders als zum Beispiel in Alkohol als Lösungsmittel. Während die basisch katalysierte nucleophile Chlor-Substitution durch Thiophenolat in Alkohol zu olefinischen Thioäthern über Acetylen-Zwischenstufen<sup>2)</sup> führt, entstehen mit Amiden in flüssigem Ammoniak aus *cis*- und *trans*-Dichloräthylen in glatter Eliminierungs-Metallisierungsfolge die jeweiligen Alkali- und Erdalkali-Chloracetylenide<sup>1)</sup>.

Die Stabilisierungsmöglichkeit durch Acetylenidbildung und die verhältnismäßig geringe Bereitschaft des Chloracetylen zu nucleophilen Anlagerungen an die Dreifachbindung sind wahrscheinlich für die guten Ausbeuten an Chloracetyleniden verantwortlich. Versucht man nämlich, die analoge Abspaltung in flüssigem Ammoniak aus Trichloräthylen<sup>3)</sup> zum Dichloracetylen<sup>4)</sup> durchzuführen, so ist selbst bei schonenden Reaktionsbedingungen, wie bei Temperaturen von etwa -60°, Kohlenstoff das Reaktionsprodukt. Das sicherlich primär entstehende Dichloracetylen ist gegenüber nucleophilen Angriffen erwartungsgemäß instabil<sup>5)</sup> und polymerisiert zu einer Aktivkohle mit großer Oberfläche.

Wie die interessanten nucleophilen Substitutionen an Aromaten mittels metallorganischer Reagenzien gezeigt haben<sup>6)</sup>, sind besonders lithium-organische Verbindungen zur Arinbildung geeignet<sup>7)</sup>. Es war daher denkbar, daß Lithiumreagenzien auch die isomeren Dichloräthylen unter HCl-Abspaltung in das Chloracetylen überführen würden. Tatsächlich erhält man unter Verwendung von zwei Äquivalenten

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. G. VIEHE, Chem. Ber. **92**, 1270 [1959].

<sup>2)</sup> W. E. TRUCE, M. M. BOUDAKIAN, R. F. HEINE und R. J. McMANIMIE, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2743 [1956].

<sup>3)</sup> W. E. TRUCE und R. KASSINGER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1916 [1958].

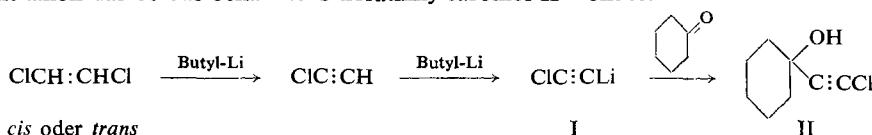
<sup>4)</sup> F. STRAUS, L. KOLLEK und W. HEYN, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1868 [1930]; E. OTT, W. OTTEMAYER und K. PACKENDORFF, ebenda **63**, 1941 [1930].

<sup>5)</sup> E. OTT und G. DITTUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 80 [1943].

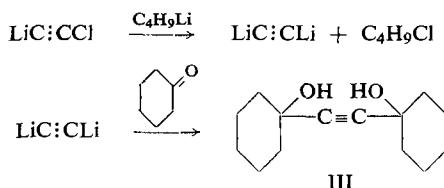
<sup>6)</sup> R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL, Chem. Ber. **91**, 2375 [1958]; G. WITTIG, Experientia [Basel] **14**, 389 [1958]; E. F. JENNY, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, ebenda **14**, 349 [1958].

<sup>7)</sup> G. WITTIG, Angew. Chem. **69**, 245 [1957].

Butyl-lithium pro Mol 1.2-Dichlor-äthylen das gewünschte Acetylid I, das mit Cyclohexanon das bereits bekannte Chloräthinylcarkinol II<sup>8)</sup> bildet:



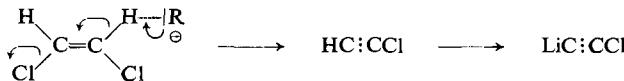
Das Carbinol erhält man jedoch unter diesen Bedingungen nur in 30-proz. Ausb. Wie Versuche mit Dichloracetylen gezeigt haben<sup>9)</sup>, tauscht das primär entstehende I ebenfalls sein Chloratom bei Anwesenheit von n-Butyl-lithium gegen das Metall aus. Dieser Lithium-Chlor-Austausch läßt sich durch die Isolierung von n-Butylchlorid nachweisen, das in über 90-proz. Ausb. durch Umsetzung von Dichloracetylen mit n-Butyl-lithium entsteht. Außerdem liefert die Umsetzung mit Cyclohexanon das bekannte In-Diol III, das über das Dilithium-acetylen entstanden sein muß:



Weniger zur Sekundärreaktion als das n-Butyl-lithium neigt das Phenyl-lithium<sup>10)</sup>, das mit Dichloräthylen in ähnlichen Versuchen hauptsächlich II neben wenig III gibt. Mit dem noch stärker polaren Methyl-lithium gelingt aus *cis*- und *trans*-Dichloräthylen die Chloracetylenid-Bildung glatt, so daß II nach der Kondensation mit Cyclohexanon in über 80-proz. Ausb. erhalten werden konnte.

Diese Reaktionsfolge bietet eine einfache präparative Möglichkeit zur Darstellung des Chloracetylenids, die die Umsetzungen in flüssigem Ammoniak ergänzt und von der Austauschreaktion mit Dichloracetylen unabhängig macht<sup>1,9)</sup>.

Bei der Ausbildung der Dreifachbindung ist die Proton-Ablösung aus den isomeren Dichloräthylenen durch die lithiumorganischen Verbindungen der erste Schritt. Der polare Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung in den lithiumorganischen Verbindungen bewirkt, daß diese sehr viel stärkere Protonenacceptoren sind als die verhältnismäßig kovalenten magnesiumorganischen Verbindungen.



Selbst beim reaktionsfähigsten der drei Dichloräthylen, dem *cis*-1.2-Dichloräthylen, gelingt anders als mit den reaktionsfähigeren Lithiumverbindungen die HCl-Abspaltung mit Äthylmagnesiumbromid nach 2½ stdg. Kochen unter Rückfluß

<sup>8)</sup> Vgl. I. c. <sup>4)</sup> F. STRAUS und Mitarbb., S. 1882.

<sup>9)</sup> E. OTT und W. BOSSALLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 88 [1943]. Vgl. folgende (III.) Mitteilung in dieser Zeitschrift.

<sup>10)</sup> R. G. JONES und H. GILMAN, Org. Reactions, Vol. VI, 339, Verlag John Wiley & Sons, New York 1951.

nur spurenweise. Nach anschließender Kondensation mit Cyclohexanon kann auch spektral kein Chloräthinyllcarbinol nachgewiesen werden.

Auch die Umsetzungen von Methyl-lithium mit Vinylidenchlorid führen zu I, wenn auch wesentlich langsamer<sup>11)</sup> als mit den isomeren 1.2-Dichlor-äthylenen, von denen das *cis*-Dichloräthylen am schnellsten reagiert<sup>12)</sup> wegen der bevorzugt ablaufenden *trans*-HCl-Abspaltung. Gleichzeitig entstehen mit letzterem harzige Nebenprodukte, die beim langsamer reagierenden *trans*-Dichloräthylen nicht auftreten. Daher wurde nur dieses in allen späteren Versuchen für die Darstellung von I benutzt.

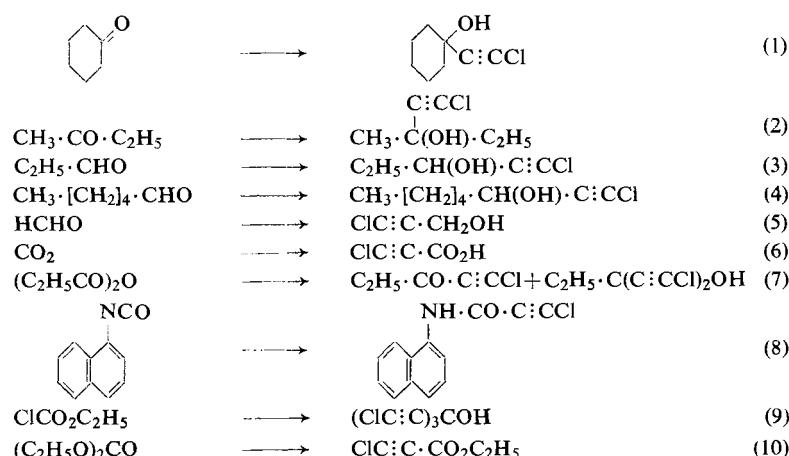
Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der drei Dichloräthylen zeigt sich aus der Umsetzung mit äquivalenten Mengen Methyl-lithium in 0.1 m Ätherlösung bei 0°. Wie die Titration der Chlorionen ergab, waren nach 5 Min. zu I umgesetzt:

<i>cis</i> -1.2-Dichlor-äthylen	<i>trans</i> -1.2-Dichlor-äthylen	Vinylidenchlorid
76.5 %	61 %	7.3 %

Wie auch die Umsetzungen in Alkohol zeigen<sup>11)</sup>, reagiert das Vinylidenchlorid am langsamsten. Der induktive Effekt der beiden geminalen Chloratome auf die β-ständigen Wasserstoffatome ist demnach weniger wirksam als bei den vicinalen Chloratomen, von denen jedes den Wasserstoff am gleichen Kohlenstoffatom offenbar besonders aktiviert.

Die in der folgenden Zusammenstellung angeführten Reaktionsbeispiele zeigen die Synthesemöglichkeiten mit Lithium-chloracetylenid. Bei der Verwendung von Methyl-lithium aus dem billigen Chlormethan treten keine Sekundärreaktionen auf. Das nach Reaktion (7) nur im Gemisch mit dem Bis-chloräthinyll-carbinol erhältliche Keton ist durch Chromschwefelsäure-Oxydation aus dem Alkohol (3) indirekt besser zugänglich. Wie der Propiolsäure-äthylester ist es äußerst tränenerizend.

#### Übersicht über die mit Lithium-chloracetylenid ausgeführten Umsetzungen



<sup>11)</sup> W. E. TRUCE und M. M. BOUNDAKIAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2748 [1956].

<sup>12)</sup> G. CHAVANNE, Bull. Soc. chim. Belgique **26**, 287 [1912]; **28**, 234 [1914]; F. MARTIN und A. BRUYLANTS, ebenda **60**, 259 [1951]; S. J. MILLER und R. M. NOYES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 629 [1952].

Das Ergebnis der Untersuchungen auf physiologische Wirksamkeit eines Teils dieser Verbindungen liegt noch nicht vor.

Herrn Dr. H. REIMLINGER danke ich für anregende Diskussionen. — Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. — Den Direktoren unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

(Mitbearbeitet von PAUL VALANGE und EDGARD FRANCHIMONT)

#### 1. *I-Chloräthinal-cyclohexanol-(I) (II)*

a) Aus *cis*-1,2-Dichlor-äthylen und *n*-Butyl-lithium: 100 ccm einer 1.29 *n* Lösung von *n*-Butyl-lithium, verdünnt mit 150 ccm absol. Äther, versetzte man bei 0° während 1/2 Stde. tropfenweise mit 6.26 g *cis*-Dichloräthylen in 50 ccm Äther, hielt unter Röhren 1 Stde. bei Raumtemperatur und gab dann während 20 Min. 6.3 g *Cyclohexanon* in 30 ccm Äther zu. Dabei trat schwacher Rückfluß auf. Nach 1stdg. Reaktion bei Raumtemperatur zersetzte man nach Abkühlen auf -60° mit 25 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung. Die Ätherlösung wurde mit 2 *n* HCl und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat über eine Vigreux-Kolonne eingedampft. Der Ätherrückstand destillierte nach wenigen Tropfen bei 68° hauptsächlich bei 110°/16 Torr; Ausb. 3.21 g (31% d. Th.). Aus dem harzigen Destillationsrückstand von 2.54 g konnte das *Diol III* vom Schmp. 110° abgetrennt werden<sup>13)</sup>.

b) Aus *trans*-1,2-Dichlor-äthylen und *n*-Butyl-lithium: Wie unter a) angegeben, wurde das *trans*-Dichloräthylen umgesetzt. Der Ätherrückstand ergab nach einem Vorlauf von 2.3 g bei 52-92°/12 Torr das *Carbinol II*; Ausb. 2.8 g (26% d. Th.); Sdp.<sub>12</sub> 92-98°. Aus dem Rückstand von 2.2 g konnte das *Diol III* isoliert werden.

c) Aus *trans*-1,2-Dichlor-äthylen und Phenyl-lithium: Wie unter a) angegeben, wurden 100 ccm einer 1*n* Lösung von Phenyl-lithium, verdünnt mit 120 ccm Äther, mit 4.85 g Dichloräthylen in 50 ccm Äther und anschließend mit 4.9 g *Cyclohexanon* in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach einem geringen Vorlauf destillierten 6.87 g des *Carbinols II* (80% d. Th.) bei 92°/12 Torr.

d) Aus *trans*-Dichloräthylen und lithiumjodidhaltigem Methyl-lithium: Die Umsetzung wurde ausgeführt, wie unter c) angegeben. Der Ätherrückstand destillierte wie oben: Vorlauf 0.3 g, Hauptlauf 6.5 g (88% d. Th.).

e) Aus 1,1-Dichlor-äthylen und Methyl-lithium (aus Chlormethan): Zu 150 ccm einer 2.2 *n* Lösung von Methyl-lithium, verdünnt mit 100 ccm Äther, ließ man bei Raumtemperatur unter Röhren während 30 Min. 16 g Vinylidenchlorid in 50 ccm Äther zutropfen. Zur Vollständigung der Reaktion wurde 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß gehalten, bis keine Methanentwicklung mehr sichtbar war. Danach versetzte man tropfenweise während 25 Min. mit 16.2 g *Cyclohexanon* in 50 ccm Äther, erhitzte anschließend 1/2 Stde. und zersetze bei -60° mit 5 g gesätt. Ammoniumchloridlösung. Nach Filtration über Natriumsulfat wurde die

\*) Alle Versuche wurden wegen der eventuellen Explosionsgefahr mit größter Vorsicht unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden in unserem Institut mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät Modell 21 gemessen.

Die Elementaranalysen wurden ebenfalls in unserem Institut von Fr. GRAF und Hrn. GOES durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden auf dem KOFLER-Tisch gemessen.

<sup>13)</sup> H. RUPE, W. MESSNER und E. KAMBLE, Helv. chim. Acta **11**, 449 [1928].

Ätherlösung über eine Vigreux-Kolonne eingedampft. Der Rückstand ergab einen Vorlauf von 3.5 g bei 60–94°/10 Torr und eine Hauptfraktion von 13.2 g (51% d. Th.) bei 94–98°/9 Torr.

f) *Standardpräparation aus trans-1,2-Dichlor-äthylen und Methyl-lithium* (aus Chlormethan): Zu 200 ccm einer 1.89 n Lösung von Methyl-lithium, verdünnt mit 200 ccm Äther, gab man bei 0° während 1 Stde. 18.5 g *trans*-Dichloräthylen in 50 ccm Äther unter Röhren, ließ 1½ Stdn. bei Raumtemperatur reagieren und versetzte dann tropfenweise während 50 Min. mit 18.7 g Cyclohexanon in 50 ccm Äther, wobei leichter Rückfluß auftrat. Nach 1½stdg. Reaktion bei Raumtemperatur wurde ½ Stde. erhitzt und dann, nach Abkühlen auf –60°, mit 20 ccm gesätt. Ammoniumchlorid zersetzt. Die Ätherlösung wurde mit 2 n HCl und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Vigreux-Kolonne eingedampft und destilliert. Nach einem Vorlauf von 1.0 g bei 86–94°/10 Torr gingen bei 94 bis 98°/10 Torr 24.6 g (Ausb. 82% d. Th.) über.

*Lithium-Chlor-Austausch am Lithium-chloracetylen (I):* Zu 85 ccm *n*-Butyl-lithium (0.95 n) wurden bei –60° 20 ccm *Dichloracetylen* (4.04 m) pipettiert<sup>14)</sup>. Danach wurde die Kühlung unterbrochen und ½ Stde. bei Raumtemperatur gerührt, bevor man 50 ccm absol. *n*-Dibutyläther zugab. Bei 25° wurde in 45 Min. bei 20 Torr im Stickstoffstrom der flüchtige Lösungsmittel-Anteil abgezogen. Danach gab man 50 ccm Äther und 85 ccm *n*-Butyl-lithium (0.95 n) zu dem Rückstand und rührte 70 Min. bei Raumtemperatur, ehe mit 40 ccm Wasser bei –60° vorsichtig zersetzt wurde. Die Ätherlösung wurde mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet. Mit einer Drehbandkolonne (Ernst Haage, Mülheim-Ruhr) wurde fraktioniert. Nach dem Äther wurden bei 78° 7.25 g *n*-Butylchlorid (90% d. Th.) abgetrennt ( $n_D^{20}$  1.4022).

*cis-1,2-Dichlor-äthylen und Äthylmagnesiumbromid:* Aus 2.5 g Magnesium bereitete man mit 11 g Bromäthan in 150 ccm Äther die Grignard-Verbindung, zu der man 4.85 g *cis*-Dichloräthylen in 20 ccm Äther während 10 Min. tropfen ließ. Nach 2½ stdg. Kochen unter Rückfluß wurden insgesamt nur 150 ccm Gas aufgefangen, das mit Kupfer(I)-chlorid einen rotbraunen Niederschlag gab. Aus dem Grignard-Gemisch konnte mit Cyclohexanon keine Acetylenverbindung isoliert werden.

*Vergleichende Reaktion der Dichloräthylen mit Methyl-lithium:* Je 1 g der drei Dichloräthylen wurden in einer Ampulle zu 10 ccm Methyl-lithium (aus Chlormethan) (2.2 n) in 100 ccm Äther bei 0° unter Röhren gegeben. Nach genau 5 Min. wurde mit 10 ccm 7n HNO<sub>3</sub> in 50 ccm Wasser zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach Abtrennen der Wasserphase wurde noch 5 mal mit Wasser gewaschen und der Chlorionengehalt nach VOLHARD titriert. Bei Berücksichtigung des Chloridgehaltes der Methyl-lithium-Lösung wurde folgender Umsatz zu *Lithium-chloracetylen* (I) gefunden: 76.5% *cis*-Dichloräthylen, 61% *trans*-Dichloräthylen, 7.3% Vinylidenchlorid.

2. *I-Chlor-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3):* Aus 200 ccm 1.89 n *Methyl-lithium*, verdünnt mit 200 ccm Äther, und 19 g *trans*-Dichloräthylen in 50 ccm Äther wurde I, wie unter 1f) angegeben, dargestellt. Danach ließ man 14 g *Methyl-äthylketon* in 50 ccm Äther während 80 Min. ohne Kühlung zutropfen, erhitzte nach 15 Min. Röhren ½ Stde. und zersetzte wie angegeben mit Ammoniumchlorid. Nach dem Aufarbeiten ergab die Destillation des Ätherrückstandes bei 86–89°/53 Torr eine einheitliche Fraktion von 22.65 g (88% d. Th.).

$n_D^{20}$  1.4615, IR: C=C 4.47  $\mu$  (2237/cm).

*p-Nitrobenzoat*, Schmp. 82°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub> (281.7) Ber. C 55.43 H 4.29 Gef. C 55.35 H 4.22

<sup>14)</sup> Siehe folgende (III.) Mitteilung in dieser Zeitschrift.

3. *I-Chlor-pentin-(1)-ol-(3)*: Aus 150 ccm 2.90 *n* *Methyl-lithium*, verdünnt mit 300 ccm Äther, und 21.1 g *trans-Dichloräthylen* in 50 ccm Äther wurde I, wie unter 1f) angegeben, dargestellt. Danach ließ man 12.7 g *Propanal* in 50 ccm Äther während 15 Min. ohne Kühlung zutropfen, erhitzte nach 75 Min. Röhren 15 Min. und zersetze wie oben. Die Destillation des Ätherrückstandes ergab bei 62–65°/12 Torr eine einheitliche Fraktion. Ausb. 20.27 g (79 % d. Th.).

$n_D^{20}$  1.4650, IR: C≡C 4.48  $\mu$  (2232/cm).

*p-Nitrobenzoat*, Schmp. 61.5°, identisch mit der Literatur<sup>1)</sup>.

4. *I-Chlor-octin-(1)-ol-(3)*: Wie beim Chlorpentinol angegeben, wurde mit 21.8 g *n-Hexanal* in 50 ccm Äther umgesetzt. Die Destillation des Ätherrückstandes bei 103–106°/14 Torr ergab 27.1 g (78 % d. Th.).

$n_D^{20}$  1.4268, IR: C≡C 4.47  $\mu$  (2237/cm).

3.5-*Dinitrobenzoat*, Schmp. 66.5°, keine Depression mit dem Literaturpräparat<sup>1)</sup>.

5. *I-Chlor-propinol*: Aus 150 ccm 2.77 *n* *Methyl-lithium*, verdünnt mit 300 ccm Äther, wurde I, wie unter 1f) angegeben, dargestellt. In diese Lösung wurde gasförmiger *Formaldehyd* eingeleitet, der aus 28 g *Paraformaldehyd* bei 185° während 2 Stdn. entwickelt wurde. Dabei trat Rückfluß auf, nach dessen Beendigung noch 15 Min. gerührt wurde, ehe man wie oben zersetze. Mit Äther wurde 15 Stdn. kontinuierlich extrahiert. Der Ätherrückstand wurde mit *Methylenchlorid* aufgenommen. Über eine Vigreux-Kolonne wurde azeotrop das Wasser entfernt. Der Rückstand destillierte zwischen 96 und 98°/142 Torr; Ausb. 14.3 g (76 % d. Th.).

$n_D^{15}$  1.4738, IR: C≡C 4.46  $\mu$  (2242/cm).

*p-Nitrobenzoat*, Schmp. 112°.

$C_{10}H_6ClNO_4$  (239.6) Ber. C 50.12 H 2.52 Gef. C 50.16 H 2.53

6. *Chlorpropiolsäure*: Aus gleichen Mengen, wie beim Chlorpentinol angegeben, wurde I dargestellt. Zu etwa 100 g über  $P_2O_5$  destilliertem Kohlensäureschnee wurde bei –80 bis –100° die Ätherlösung von I gegeben. Nach der Reaktion über Nacht wurde bei –60° mit Wasser zersetzt und die Ätherphase abgetrennt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern der wäßr. Phase wurden 9.43 g der Säure (41 % d. Th.) erhalten. Schmp. 69–70°, IR: C≡C 4.50  $\mu$  (2222/cm), C=O 5.84  $\mu$  (1713/cm), identisch mit Literaturangaben<sup>4)</sup>.

7. *I-Chlor-pentin-(1)-on-(3)*: Aus 150 ccm 2.67 *n* *Methyl-lithium*, verdünnt mit 300 ccm Äther, und 19.4 g *trans-Dichloräthylen* in 50 ccm Äther wurde I, wie unter 1f) angegeben, dargestellt. Diese Lösung gab man bei –30° während 2 Stdn. tropfenweise zu 26 g *Propionsäureanhydrid* in 200 ccm Äther. Wie angegeben wurde zersetzt und aus der stark alkalischen Lösung der Neutralanteil mit Äther extrahiert. Mit 2*n* HCl und Wasser wurde gewaschen, dann getrocknet, eingedampft und destilliert. Bei 101 Torr wurden zwischen 64° und 130° vier Fraktionen aufgefangen, die aus Gemischen des Ketons mit dem daraus durch I entstandenen Alkohol bestanden. Eine Fraktion zwischen 70 und 75° enthielt hauptsächlich das Keton:

IR: C≡C 4.57  $\mu$  (2188/cm).

2.4-*Dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 141–143°.

$C_{11}H_9ClN_4O_4$  (296.7) Ber. C 44.53 H 3.06 N 19.71 Gef. C 44.57 H 3.33 N 19.45

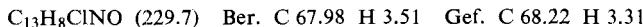
*Chromschwefelsäure-Oxydation von I-Chlor-pentin-(1)-ol-(3) zu I-Chlor-pentin-(1)-on-(3)*: Zu 15 g Chlorpentinol in 50 ccm Aceton gab man bei 0–5° während 1/2 Stde. tropfenweise unter Röhren eine Lösung von 17.5 g Chromtrioxyd und 14.8 ccm konz.  $H_2SO_4$  in 50 ccm Wasser, hielt das Gemisch noch 1/2 Stde. bei 5° und setzte dann 200 ccm Wasser zu. Mit Äther wurde normal aufgearbeitet. Der Rückstand wurde mit *Methylenchlorid*

durch azeotrope Destillation wie oben vom Wasser befreit. Die Destillation ergab nach einem unbedeutenden Vorlauf 12.43 g (83% d. Th.) vom Sdp.<sub>95</sub> 70—78°.

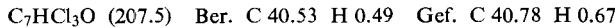
$n_D^{20}$  1.4549, IR: C≡C 4.55  $\mu$  (2198/cm), C=O 5.95  $\mu$  (1669/cm).

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazen war identisch mit dem aus der direkten Synthese nach 7.

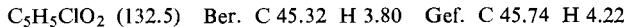
8. *Chlorpropiolsäure-a-naphthylamid*: Aus 75 ccm 2.77 n *Methyl-lithium*, verdünnt mit 150 ccm Äther, und 10 g *trans-Dichloräthylen* in 50 ccm Äther wurde I wie beschrieben dargestellt. Dazu ließ man 17.5 g *a-Naphthylisocyanat* in 100 ccm Äther während 1 Stde. ohne Kühlung zutropfen. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurde noch 15 Min. erhitzt und mit Ammoniumchlorid wie vorher zersetzt und mit Methylenechlorid aufgearbeitet. Als Rückstand blieben 17.67 g (77% d. Th.). Eine kleine Menge wurde aus Methylenechlorid/Äther und dann Methanol umkristallisiert: Schmp. 158°, IR: C≡C 4.51  $\mu$  (2217/cm).



9. *Tris-chloräthynyl-carbinol*: Aus 150 ccm 2.9 n *Methyl-lithium*, verdünnt mit 300 ccm Äther, und 21.1 g *trans-Dichloräthylen* in 50 ccm Äther wurde I wie angegeben dargestellt. Dazu ließ man 7.8 g *Chlorameisensäureester* in 50 ccm Äther während 1 Stde. ohne Kühlung zutropfen und erhitzte dann noch 1 Stde. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit Ammoniumchloridlösung wie oben zersetzt und mit Äther aufgearbeitet. Beim Versuch, eine Probe des Ätherrückstandes zu destillieren, explodierte die Hauptmenge im Kugelrohr bei 85°/0.8 Torr, nachdem ein kristalliner Beschlag schon destilliert war. Mit diesen Kristallen wurde der verbliebene Ätherrückstand angeimpft. Die so abgeschiedenen dunklen Kristalle wurden unter Stickstoff aus Petroläther (40°) umkristallisiert. Schmp. 90°, IR: C≡C 4.47  $\mu$  (2237/cm).



10. *Chlorpropiolsäure-äthylester*: Aus 200 ccm 1.74 n *Methyl-lithium*, verdünnt mit 200 ccm Äther, und 17.1 g *trans-Dichloräthylen* in 50 ccm Äther wurde I wie oben dargestellt. Diese Lösung ließ man in 59 g *Kohlensäure-diäthylester* in 100 ccm Äther bei —30 bis —40° während 40 Min. eintropfen und ohne Kühlung noch 1 Stde. reagieren. Dann zersetzte man mit 2 n HCl bei —60° und arbeitete auf wie oben. Der Ätherrückstand enthielt neben den Reaktionsprodukten noch überschüss. Kohlensäureester, der durch Destillation an der Drehtrommel abgetrennt wurde. Ausb. 2.95 g reines Produkt, Sdp.<sub>95</sub> 82.5°,  $n_D^{23}$  1.4468, IR: C≡C 4.56  $\mu$  (2193/cm).



1.1.2-Trichlor-äthylen und Natriumamid in flüssigem Ammoniak: Aus 24 g Natrium in 500 ccm Ammoniak wurde das Amid dargestellt, zu dem man unter Rühren bei —60° 66 g Trichloräthylen in 50 ccm Äther während 75 Min. tropfen ließ. Jeder Tropfen ergab eine stark exotherme Reaktion. Nach 20 Min. war das Grau des Reaktionsgemisches tiefdunkel geworden; nach 45 Min. war die Masse schwarz und ließ sich nicht mehr rühren. Daraufhin wurden noch 250 ccm Ammoniak zugegeben. Nach der Addition wurden noch 150 ccm Äther und zum Zersetzen 80 ccm Wasser vorsichtig zugesetzt. Die Salz-Kohlemasse wurde vom Lösungsmittel abgesaugt und mit Äther extrahiert. Der minimale Ätherrückstand wurde verworfen. Nach 9 maligem Waschen mit je 1 l kochendem destilliertem Wasser, heißem Methanol und 3mal mit Tetrahydrofuran hinterblieben 48 g Kohle, die nach dem Trocknen nur noch 1.30% Chlorgehalt hatte.