

## HEINZ GÜNTER VIEHE

Heterosubstituierte Acetylene, III<sup>1)</sup>Nucleophile Substitutionen und  
Halogen-Metall-Austauschreaktionen an Dreifachbindungen

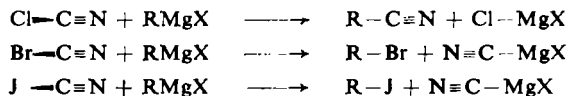
Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 26. Juni 1959)

Organisch substituierte Chloracetylenverbindungen und Chlorcyan haben positiviertes, zum Metallaustausch fähiges Chlor. Bei Reaktion mit metallorganischen Verbindungen von geringer Austauschbereitschaft kann mit aktivierten, elektrophilen, chlosubstituierten Dreifachbindungen über eine Additions-Eliminierungsfolge C—C-Verknüpfung erreicht werden. — Der Halogen-Metall-Austausch am Dichloracetylen führt zum Lithium-chloracetylenid<sup>1)</sup>, von dem weitere Umsetzungen beschrieben werden. — Die Kondensationsmöglichkeit des Dichloracetylens mit Grignard-Reagenzien wird zur stereospezifischen Synthese des 1-Chlor-penten-(3)-ins-(1) und zur Darstellung des Chlorphenyldiacetylens angewendet.

Halogenatome an Kohlenstoff-Einfachbindungen sind im allgemeinen reaktionsfähiger als an Doppel- und Dreifachbindungen, denn sowohl die mit der Ungesättigtheit (und Enthybridisierung) zunehmende Elektronegativität der Kohlenstoffatome als auch die Elektronenresonanz der Halogenatome mit den Mehrfachbindungen wirken der Halogen-Anionbildung entgegen. Entsprechend verlaufen nucleophile Substitutionen von Halogenatomen an Mehrfachbindungen<sup>2)</sup> fast stets als Reaktionsfolge von Addition und Eliminierung oder umgekehrt<sup>3)</sup>.

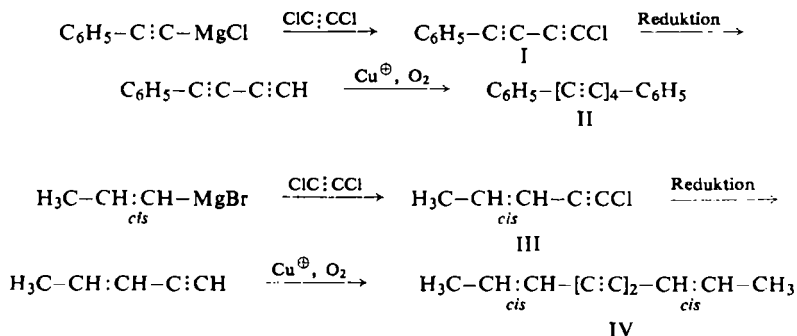
Die am genauesten studierten nucleophilen Substitutionsreaktionen von Halogen an Dreifachbindungen sind Grignard-Kondensationen mit den Halogencyanen<sup>4)</sup>. Während Chlorcyan mit primären und aromatischen magnesiumorganischen Reagenzien im allgemeinen Nitrile bildet, entstehen mit Brom- und Jodcyan hauptsächlich die Halogenkohlenwasserstoffe. Die Gegenüberstellung dieser und anderer Reaktionen

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. G. VIEHE, Chem. Ber. 92, 1950 [1959].<sup>2)</sup> J. F. BUNNET und R. E. ZÄHLER, Chem. Reviews 49, 273, 289 [1951].<sup>3)</sup> G. WITTIG, Experientia [Basel] 14, 389 [1958]; R. HUISGEN, J. SAUER, W. MACK und J. ZIEGLER, Chem. Ber. 92, 441 [1959]; R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. 69, 390 [1957]; W. E. TRUCE und M. M. BOUDAKIAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2748, 2752 [1956]; J. F. BUNNET und T. K. BROTHERTON, ebenda 78, 6265 [1956]; E. F. JENNY, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, Experientia [Basel] 14, 349 [1958]; G. WITTIG und W. BEHNISCH, Chem. Ber. 91, 2358 [1958].<sup>4)</sup> V. GRIGNARD, E. BELLET und C. H. COURTOT, Ann. Chimie [9] 4, 28 [1915]. Übersicht: V. MIGRICHIAN, The Chemistry of Cyanogen Compounds, S. 258, Reinhold Publ. Corp., New York 1947.

könnte zu Formulierungen mit „positivem“ Brom und Jod sowie „negativem“ Chlor an der Cyangruppe führen<sup>5)</sup>.

Trotz der größeren Elektronegativität des Chlors gegenüber Brom und Jod erscheint jedoch eine solche Polarisationsumkehr nach dem Vorausgegangenen als formalistisch und unwahrscheinlich. Die vorliegenden Versuche am Chlorcyan, die in Analogie zu Grignard-Reaktionen am Dichloracetylen<sup>6)</sup> durchgeführt worden sind, erklären nun einfach dieses Reaktionsverhalten.

Der Ausgangspunkt für die Untersuchung ergab sich aus der präparativ bisher ungenutzten Möglichkeit zum Aufbau von konjugierten In-enen und Di-inen aus Olefin- sowie Acetylen-Grignard-Verbindungen und Dichloracetylen. Wie dessen Reaktion mit Phenylacetylen- und *cis*-Propenyl-magnesiumbromid zeigt, gelingt tatsächlich diese Verknüpfung zum empfindlichen Chlor-phenyldiacetylen (I) und dem *cis*-Chlor-pentenin (III). I und III lassen sich nach der unten beschriebenen Methode mit Phenyl- und Butyllithium reduzieren und durch oxydative Kupplung zu den bekannten Kohlenwasserstoffen II<sup>7)</sup> und IV<sup>8)</sup> charakterisieren.



I zeigt das charakteristische UV-Spektrum des Phenyldiacetylens mit bis zu 8  $\mu$  langwellig verschobenen Maxima, die um etwa 2  $\mu$  kürzerwellig liegen als beim schon bekannten Brom-phenyldiacetylen<sup>9)</sup>. Es läßt sich im Hochvakuum nur unter teilweiser Zersetzung destillieren und kristallisiert beim Abkühlen mit fester Kohlensäure.

Das durch analoge Reaktion erhältliche Chlor-pentenin III hat noch die *cis*-Doppelbindung wie das Ausgangsmaterial *cis*-Propenylbromid<sup>10)</sup>, das in Tetrahydrofuran/Äther glatt in die Grignard-Verbindung übergeführt werden kann<sup>11)</sup>. III zeigt wie das *cis*-Propenylbromid als stärkste Absorption im Infrarotspektrum die „*cis*-Bande“ bei

5) J. KLEINBERG, J. chem. Educat. **23**, 559 [1946].

6) E. OTT und W. BOSSALLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 88 [1943].

7) J. B. ARMITAGE, N. ENWISTLE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1954**, 147.

8) T. BRUUN, P. KOCH CHRISTENSEN, C. M. HAUG, J. STENE und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. **5**, 1244 [1951].

9) W. CHODKIEWICZ, Ann. Chimie **13**, 819 [1957].

10) E. A. BRAUDE und J. A. COLES, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2078, 2085.

11) H. NORMANT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 314 [1955]. Vgl. die kryptoradikalische En-in-Synthesemöglichkeit nach B. C. L. WEEDON u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1954**, 1704.

etwa 709/cm (14.1  $\mu$ ). Seine UV-Absorption mit Maximum bei 227m $\mu$  und Inflexion bei 235m $\mu$  liegt gegenüber dem ähnlichen Pentenin selbst um etwa 3m $\mu$  längerwellig<sup>12)</sup>.

Beim analogen Kondensationsversuch mit Propenyllithium<sup>10)</sup> anstelle der Magnesiumverbindung beobachtete man nach Zugabe des Dichloracetylen in Äther wie vorher eine Wärmeentwicklung, die den Ansatz zum Sieden brachte; es konnte jedoch kein Kondensationsprodukt isoliert werden. Auch Phenyllithium ließ sich nicht mit Dichloracetylen kondensieren, vielmehr tauschten äquimolare Mengen fast quantitativ Chlor und Lithium aus, und man erhielt in hoher Ausbeute Chlorbenzol. In einem weiteren Versuch konnte auf diesem Wege das erstmals gefundene Lithiumchloracetylenid mit Cyclohexanon abgefangen werden<sup>13)</sup>.



Sowohl die Auffindung der Austauschreaktion selbst, wie auch der neue Weg zum reaktionsfähigen Chlor-äthynyllithium waren Anlaß zu weiteren Experimenten. Es zeigte sich, daß der bisher wenig bekannte Chlor-Lithium-Austausch<sup>14)</sup> beim Dichloracetylen grundsätzlich mit beiden Chloratomen möglich ist<sup>1,13)</sup>. Wurden molare Mengen Dichloracetylen mit jeweils Phenyl-, Methyl- und Butyllithium vereinigt, so war der Austausch in allen drei Fällen nach wenigen Minuten beendet; er führte nach Kondensation des Lithiumchloracetylenids mit Cyclohexanon zu hohen Ausbeuten an Chloräthynylcyclohexanol<sup>1)</sup>.

Ließ man nun 2 Moll. Lithiumreagenz auf 1 Mol. Dichloracetylen einwirken, so zeigte sich die Austauschaktivität der metallorganischen Verbindung an der Reaktionsfähigkeit<sup>15)</sup> gegenüber dem zweiten Chloratom, das durch die Acetylidbildung auf der anderen Seite der Dreifachbindung viel weniger stark polarisiert ist. Wenn man die Halogen-Metall-Austauschreaktion mit einer Säuretitration vergleichen würde<sup>16)</sup>, so wäre hier entsprechend das Dichloracetylen formal als zweiwertiger quasi-Chlorkation-Donator mit stark unterschiedlichen Dissoziationskonstanten anzusehen.

2 Moll. Phenyllithium ergaben mit 1 Mol. Dichloracetylen nach der Cyclohexanonkondensation etwa gleiche Teile an Chloräthynylcyclohexanol und Phenylcyclohexanol, während nach der gleichen Reaktionsreihe mit n-Butyllithium nur noch das Acetylendiol zu finden war; das Methyllithium nahm dazu eine Mittelstellung ein. Die stufenweise Reaktion von n-Butyllithium mit Dichloracetylen lieferte erst das Lithiumacetylenchlorid, das mit einem zweiten Äquivalent n-Butyllithium praktisch quantitativ zum Acetylen-dilithium und Chlorbutan austauscht, wie die Isolierung des letzteren in 90-proz. Ausbeute nach der Hydrolyse beweist<sup>1,13)</sup>.

Der reizvolle Versuch, äquivalente Mengen n-Butyllithium mit Monochloracetylen reagieren zu lassen, lieferte nach Kondensation mit Cyclohexanon in 93-proz. Ausbeute das 1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1) ohne eine nachweisbare Spur des freien

<sup>12)</sup> J. L. H. ALLAN und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3314; siehe auch l.c.<sup>15)</sup>.

<sup>13)</sup> Vgl. I. Mittel.: H. G. VIEHE, Chem. Ber. **92**, 1270 [1959].

<sup>14)</sup> H. GILMAN, W. LANGHAM und R. OBREWSTER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 545 [1941].

<sup>15)</sup> H. GILMAN und F. W. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1843 [1940]; H. GILMAN, F. W. MOORE und O. BAINE, ebenda **63**, 2479 [1941].

<sup>16)</sup> H. MEERWEIN, P. HOFMANN und F. SCHILL, J. prakt. Chem. [2] **154**, 266 [1940]; H. GILMAN und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1443 [1941].

Äthynyl-derivates, das dann hätte entstehen müssen, wenn kompetitiv mit dem Lithium-Proton-Austausch auch das Chlor reagiert hätte.

Chlor-Austausch gegen Metall und anschließende Hydrolyse ergeben eine Reduktion zum Kohlenwasserstoff. Da weder mit Lithiumaluminiumhydrid noch mit Lithiumhydrid am Modell des Chlor-phenylacetylen eine befriedigende Ausbeute an Phenylacetylen erhalten werden konnte, wurde die Chlor-Metall-Austauschreaktion mit einigen lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen an dieser Substanz systematisch untersucht, die für den Fall des *n*-Butyllithiums schon bekannt ist<sup>17)</sup>. Nach halbquantitativen orientierenden Versuchen, die durch Titration und Infrarotmessung kontrolliert wurden, verwendete man die im Versuchsteil beschriebene Standardmethode. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß nicht nur die organischen Lithiumverbindungen, sondern auch die Grignard-Reagenzien grundsätzlich zum Chloraustausch bereit sind. Wie die Versuche mit wechselnder Menge Grignard-Reagenz im Falle des Phenylmagnesiumbromids zeigen, läßt sich das Gleichgewicht erwartungsgemäß zur Phenylacetylen-Magnesium-Verbindung hin verschieben. Am gleichen Beispiel erwies sich auch die Verdoppelung der Reaktionszeit als unwesentlich für die anscheinend schnell verlaufende Gleichgewichtseinstellung<sup>17)</sup>. Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Austauschaktivität der Grignard-Verbindung vom Halogen-Anion. In Anbetracht der Ausbeuteverdoppelung bei Verwendung des Methylmagnesiumchlorids anstelle des Jodids oder Bromids sollte die oft verwendete Schreibweise der Grignard-Verbindungen als  $R-Mg-X$  ohne Anionangabe mit Vorsicht aufgenommen werden. Die Komplexität der metallorganischen Verbindungen<sup>18)</sup> zeigt sich bei der Gegenüberstellung entsprechender Lithium- und Grignard-Verbindungen, mit *n*-Butyllithium als austauschstärkster Verbindung und *n*-Butylmagnesiumbromid als schwächstem Vertreter dieser Reihe.

Umsetzung von 5 g Chlor-phenylacetylen, gelöst in 150 ccm Äther, mit äquimolaren Mengen metallorganischer Verbindungen und das Hydrolyse-Ergebnis an Phenylacetylen (durchschnittl. Ausbeute von zwei Versuchen)

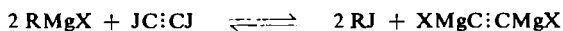
Metallorganische Verbindung	Phenylacetylen, durchschnittl. Ausb.
<i>n</i> -Butyl-lithium	92.75 $\pm$ 0.65
Phenyl-lithium	72.3 $\pm$ 2.7
Methyl-lithium	64.5 $\pm$ 0.7
<i>n</i> -Butyl-MgBr	4.2 $\pm$ 0.2
Methyl-MgBr	13.45 $\pm$ 0.35
Phenyl-MgBr	27.4 $\pm$ 0.55
Phenyl-MgBr	27.1 (Einzelversuch *)
Phenyl-MgBr	47.4 $\pm$ 0.75 **)
Methyl-MgCl	27.65 $\pm$ 0.3
Methyl-MgBr	13.4 $\pm$ 0.15
Methyl-MgJ	14.2 $\pm$ 0.4

\*) Reaktionszeit 90 Min. (sonst immer 45 Min.) \*\*) Umsetzung mit 3 Äquivalenten  $C_6H_5MgBr$

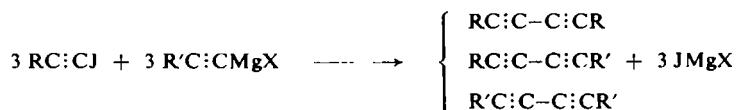
<sup>17)</sup> R. G. JONES und H. GILMAN, *Org. Reactions* VI, 342, John Wiley & Sons, New York.

<sup>18)</sup> H. J. SHINE, *J. chem. Soc. [London]* 1951, 8; G. F. WRIGHT, *Steric Effects in Organic Chemistry* (Newman), S. 394, J. Wiley & Sons Inc. 1956.

Solche Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen an Acetylenverbindungen sind für Chlorverbindungen neu, aber für gebundenes Brom und Jod schon lange bekannt. Erst kürzlich ist sogar das Dijodacetylen als Jodierungsmittel für Grignard-Verbindungen vorgeschlagen worden<sup>19)</sup>. Das Austauschgleichgewicht ist dabei durch die Schwerlöslichkeit der Acetylen-di-Grignard-Verbindung in Äther ganz zur rechten Seite der Gleichung verschoben:



Einer ähnlichen Metathese unterliegt das Monobromacetylen, bei dem nacheinander sowohl der Wasserstoff als auch das Brom gegen die Magnesiumreste ausgetauscht werden<sup>20)</sup>. Ferner geht bei der offenbar kryptoradikalisch verlaufenden Diacetylen-Synthese<sup>21)</sup> nach Grignard<sup>22)</sup> der Verknüpfung ein Austausch voraus, welcher bei der unsymmetrischen Kondensation das Auftreten von Diacetylen-Gemischen verursacht<sup>23)</sup>.



Nach dem gleichen Schema reagieren die Acetylenbromide, während sich die analogen Chloride nicht umsetzen lassen<sup>22)</sup>.

Durch den Nachweis der prinzipiellen Austauschbarkeit des Chlors an Acetylen-Dreifachbindungen gegen Magnesiumreste ist die Ausnahmestellung der Chloracetylen-Verbindungen gegenüber den Brom- und Jodanalogen aufgehoben und zugleich die Frage nach dem entsprechenden *Verhalten des Chlorcyans* interessant.

Schon die ersten Versuche zeigten, daß es sich ähnlich dem Dichloracetylen verhält. Mit den primären aliphatischen und aromatischen Lithium-Verbindungen, deren analoge Magnesiumverbindungen in hohen Ausbeuten zum Nitril kondensieren, dem n-Butyl- und dem Phenyllithium, entstehen neben nur Spuren Nitril als Hauptprodukte n-Butylchlorid und Chlorbenzol. Sowohl beim Dichloracetylen als auch beim Chlorcyan ist demnach die Entscheidung zwischen Halogenierung oder C—C-Verknüpfung des metallorganischen Restes vor allem abhängig von der „Austauschaktivität“ der metallorganischen Verbindung. Selbst diese beiden Verbindungen, die so überaus reaktionsfähig gegenüber allen nucleophilen Reagenzien<sup>4,6)</sup> sind, ersetzen das Chlor gegen Lithium, weil die Austauschreaktion mit einer viel größeren Geschwindigkeit abläuft als die Kondensation<sup>16)</sup>. Sowohl für die Kondensation als auch für den Halogen-Metall-Austausch ist der starke Elektronensog der Dreifachbindung verantwortlich, der beim Chlor, Brom und Jod zu einer Positivierung führt und die Addition von elektronegativen Reaktionspartnern ermöglicht<sup>24)</sup>. Die größere Elektronegativität und die geringere Polarisierbarkeit des Chlors machen es allerdings zu einem stärker akti-

19) V. FRANZEN, Chem. Ber. **87**, 1148 [1954].

20) J. JOSITSCH, Bull. Soc. chim. France [3] **36**, 177 [1906].

21) W. CHODKIEWICZ und P. CADIOT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **241**, 1055 [1955].

22) V. GRIGNARD und H. PERRICHON, Ann. Chimie 6 [10] **5**, 5 [1924].

23) H. K. BLACK, D. H. S. HORN und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1704.

24) S. PETERSEN in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Bd. 8/3, S. 93, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1952.

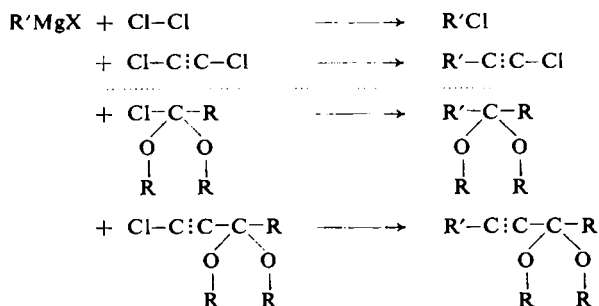
vierenden Substituenten als Brom und Jod für die elektrophilen Reaktionen der Dreifachbindung.

Nicht nur die Polaritätsverhältnisse, Ionengröße und Polarisierbarkeit des Halogens an der Dreifachbindung, sondern auch die Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung im metallorganischen Reagenz sowie alle Eigenschaften des letzteren, die für die Austauschaktivität maßgebend sind, wie Kationgröße, Fähigkeit zur Komplexbildung<sup>25)</sup> und die elektronischen und sterischen Eigenschaften<sup>18)</sup> des organischen Restes am Metall sind für den Reaktionsverlauf gleichzeitig entscheidend.

Wenn beispielsweise sekundäre Grignard-Verbindungen mit Chlorcyan hauptsächlich zu Chlorkohlenwasserstoffen führen<sup>4)</sup>, so ist wahrscheinlich die Erklärung nicht in der Fähigkeit zur Bildung von „echten oder Pseudo-Komplexen“<sup>26)</sup> bzw. in der Isomerisierbarkeit des Halogenacyans<sup>27)</sup> zu suchen, sondern vielmehr neben sterischen Faktoren in der größeren Austauschaktivität solcher Verbindungen durch den Substituenten-Hyperkonjugationseffekt auf die Metall-Kohlenstoff-Bindung. Auch bei Lithium-Verbindungen ist gefunden worden, daß die Austauschaktivität vergleichbarer Verbindungen bei sekundären größer ist als bei primären<sup>15)</sup>. Allerdings sind die Komplexnatur der metallorganischen Verbindungen und der Lösungsmiteleinfluß darauf nur sehr schwer abzuschätzen<sup>18)</sup>.

Wenn nun so erfahrungsgemäß wenig austauschaktive metallorganische Verbindungen mit Chloracetylenen zusammengebracht werden wie die Grignard-Verbindungen, so wird es dann zur Kondensation kommen, wenn die Dreifachbindung genügend elektrophil ist, um die Ladung des angreifenden Anions im Übergangszustand übernehmen zu können. Von L. S. ZACHARKIN ist in Analogie zum Vinylogieprinzip der Begriff äthinylog verwendet worden<sup>28)</sup>, um zu charakterisieren, daß solche Halogenacetylene mit Grignard-Reagenzien kondensieren, deren Substituenten das Halogen auch ohne die zwischengeschobene Acetylengruppe für eine Kondensation aktiviert hätten:

z. Beispiel



<sup>25)</sup> S. V. SUNTHANKAR und H. GILMAN, J. org. Chemistry 16, 8 [1951]; ferner l.c.<sup>15)</sup>; G. WITTIG, Naturwissenschaften 30, 697 [1942]; Angew. Chem. 66, 11 [1954].

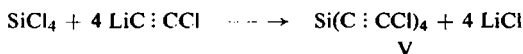
<sup>26)</sup> M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard-Reactions of Nonmetallic Substances, S. 787, Prentice-Hall, New York 1954.

<sup>27)</sup> V. GRIGNARD, E. BELLET und CH. COURTOT, Ann. Chimie XI, 385 [1919].

<sup>28)</sup> Szvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk 7, 846 [1958]; vgl. auch H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 139, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.

Da elektronegative Substituenten die Anlagerungsbereitschaft der Dreifachbindung erhöhen und so die Kondensation begünstigen, ist nach dem Vorausgegangenen der Grund für dieses „Äthynologieprinzip“ leicht einzusehen.

Mit dem durch Chlor-Lithium-Austausch bereiteten Chloräthynyl-lithium ließen sich Kondensationen durchführen, wie sie schon in den vorausgegangenen Mitteilungen beschrieben worden sind<sup>1,21</sup>). Interessanterweise gelang die Darstellung des Tetra-kis-chloräthynyl-silans, einer offenbar recht stabilen, luftbeständigen Substanz, die aus Petroläther kristallisiert:



Sie schmilzt bei 117.5° und ist im Hochvakuum destillierbar. Obwohl V thermisch und in Lösung recht stabil ist, explodiert die Verbindung beim Reiben und auf Schlag heftig. Am Beispiel des analog dargestellten Trimethylchloräthynyl-silans wurde die Reduzierbarkeit zur freien Acetylenverbindung<sup>29)</sup> über den Chlor-Lithium-Austausch mit Butyllithium nachgewiesen; sie konnte wegen Substanzmangels an der interessanteren Verbindung V noch nicht versucht werden.

Herrn Dr. H. REIMLINGER danke ich für anregende Diskussionen, Herrn Dr. J. DALE für die Diskussion der IR-Spektren sowie Herrn Prof. F. BOHLMANN und Herrn Prof. R. B. WOODWARD für die Durchsicht des Manuskriptes. — 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. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, bin ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

(Mitbearbeitet von EDGARD FRANCHIMONT und PAUL VALANGE)

*Dichloracetylen* wurde im wesentlichen nach E. OTT und K. PACKENDORFF<sup>30)</sup> dargestellt. In 6 Stdn. wurde eine Lösung von 120 g 1.1.2-Trichlor-äthylen in 20 ccm Äther in einem Glasrohr bei 130° mit 250 g präpariertem, silikathaltigem KOH nach Vorschrift umgesetzt und das Reaktionsprodukt in 70 ccm Äther bei –70° aufgefangen. Die äther. Lösung wurde über festem KOH in eine gekühlte Vorlage mit 25 ccm Äther destilliert und dann mit Natrium getrocknet. Die Titration erfolgte nach Vorschrift mit Jod und Thiosulfat.

4-Chlor-1-phenyl-butadiin-(1.3) (I): Aus 1 g Phenylacetylen in 10 ccm Äther mit 7.9 ccm äther. *n*-Butyl-magnesiumchlorid-Lösung (1.25 *n*) wurde durch 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß Phenylacetylen-magnesiumchlorid dargestellt. Nach Zusatz von 5 ccm Tetrahydrofuran ließ man noch 1 Stde. kochen und versetzte das anschließend auf –40° abgekühlte Reaktionsgemisch unter gutem Rühren mit 2.6 ccm äther. Dichloracetylen-Lösung (4.2 *m*). Man erwärmte auf Raumtemperatur und ließ noch 45 Min. reagieren, ehe mit 10 ccm 2 *n*

\*) Alle Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Analysen danken wir Fräulein D. GRAF, für die Aufnahme der UV-Spektren Fräulein C. DE MEEUS. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, gemessen, die UV-Spektren mit dem Beckman-Gerät DU. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Tisch bestimmt.

<sup>29)</sup> Privat-Mitteil. von Dr. U. KRÜERKE, Brüssel.

<sup>30)</sup> E. OTT und K. PACKENDORFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1324 [1931].

HCl bei  $-60^\circ$  zersetzt wurde. Das UV-Spektrum der über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurde gemessen, ehe über eine Vigreux-Kolonne eingedampft wurde. Der dunkle Ätherrückstand ließ sich bei 0.02 Torr und  $50-90^\circ$  Badtemperatur im Kugelrohr destillieren; er wog 773 mg. Nach Redestillation entstand ein Öl, das beim Abkühlen mit fester Kohlensäure in groben Nadeln kristallisierte, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu einem dunklen Öl unter Nachlassen eines violetten unlöslichen Polymerisates schmolzen.

UV:  $\lambda_{\max}$  246.5, 260, 275, 292 m $\mu$  ( $\epsilon \times 10^{-3} = 9.5, 15.5, 20.5, 18.0$ ). Bezogen auf das Maximum bei 292 m $\mu$  errechnet sich eine Gesamtausbeute von 33% d. Th. IR: C:C 4.62  $\mu$  (2169/cm).

*Phenyl-butadiin-(1.3)*<sup>7)</sup>: Das UV-Spektrum zeigt folgende Charakteristika:  $\lambda_{\max}$  243, 255, 269, 284 m $\mu$  ( $\epsilon \times 10^{-3} = 6.0, 13.5, 21.5, 18.5$ ).

*Diphenyl-octatetrain (II)*: Zu 0.8 g I in 30 ccm Äther wurden bei Raumtemperatur in einem Strahl 20 ccm äther. 1 n Phenyllithium-Lösung gegeben. Nach 30 Min. langem Rühren bei Raumtemperatur zersetzte man mit Wasser und arbeitete mit Äther auf. Das UV-Spektrum zeigte neben etwas offenbar durch Kondensation gebildetem Diphenyldiacetylen alle Maxima des Phenyldiacetylen<sup>7)</sup>, das über das Kupfersalz durch Versetzen mit Ilosvayscher Lösung<sup>31)</sup> von Begleitstoffen abgetrennt und mit einer Lösung von 10 g Kupfer(I)-chlorid und 30 g Ammoniumchlorid in 75 ccm Wasser und 75 ccm Methanol durch 3stdg. Schütteln in Sauerstoffatmosphäre oxydativ verknüpft wurde. Die Maxima bei 396, 366, 341 und 318.5 m $\mu$  entsprechen den Literaturangaben<sup>7)</sup>.

*4-Brom-1-phenyl-butadiin-(1.3)*<sup>9)</sup>: Die Maxima des qualitativen UV-Spektrums sind  $\lambda_{\max}$  248, 262, 278 und 294 m $\mu$ .

*1-Chlor-penten-(3)-in-(1) (III)*: Zu 3.5 g Magnesium in 20 ccm Tetrahydrofuran wurden 1.5 g *cis*-Propenylbromid<sup>10)</sup> gegeben. Nach vorsichtigem Erwärmen begann die Reaktion, die durch Zugabe von weiteren 15 g *cis*-Propenylbromid in 40 ccm Äther in Gang gehalten wurde. Anschließend ließ man noch 1 Stde. kochen. Die Titration zeigte eine 1.47 n Lösung mit einer Ausbeute von 75%, berechnet auf ein Volumen von etwa 70 ccm. Zu 65 ccm dieser Grignard-Lösung wurden bei  $0^\circ$  unter Rühren während  $\frac{1}{2}$  Stde. 50 ccm einer 2.5 m äther. Dichloracetylen-Lösung gegeben. Nach der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht wurde mit 2 n HCl zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Nach Eindampfen über eine 50 cm lange Füllkörperkolonne wurde der Ätherrückstand bei 12 Torr in eine Kühlfalle ( $-70^\circ$ ) destilliert. Aus einem ähnlichen Vorversuch wurde bei der Drehbandkolonnendestillation ein Siedepunkt von  $92^\circ/760$  Torr gefunden. Da gleichzeitig starke Zersetzung beobachtet worden war, wurde nun bei 100 Torr destilliert:

Sdp.<sub>100</sub>  $35.5-36.5^\circ$ , 2.88 g Gesamtausbeute (31% d. Th., berechnet auf die Grignard-Verbindung),  $n_D^{20}$  1.4782, UV:  $\lambda_{\max}$  227 m $\mu$  (Schulter 235 m $\mu$ ), IR: C:C „cis“ 14.07  $\mu$  (730/cm), C:C 4.54  $\mu$  (2202/cm).

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl (100.6) Ber. C 59.73 H 5.01 Gef. C 60.50 H 5.29

*cis.cis-Decadien-(2.8)-diin-(4.6)*: Zu 2.6 g III in 10 ccm Äther wurden unter Rühren bei  $-30^\circ$  30 ccm 1.5 n Butyllithium (100% Überschuß) in einem Strahl gegeben. Nach 5 Min. bei  $-30^\circ$  zersetzte man mit 2 n HCl und arbeitete wie oben mit Äther auf. Das UV-Spektrum zeigte die Verschiebung der Maxima von 227 (Schulter bei 235) m $\mu$  nach 224 (Schulter bei 230) m $\mu$ , entsprechend den Literaturangaben für das *cis*-Petenin<sup>12)</sup>. Die oxydative Verknüpfung erfolgte mit 15 g Kupfer(I)-chlorid und 45 g Ammoniumchlorid in 350 ccm Wasser/Methanol-Gemisch unter reinem Sauerstoff in 3 Stdn. Nach der Ätherextraktion wurden

31) L. und N. Ilosvay, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2697 [1899].



folgende Maxima im UV-Spektrum gemessen: 311.5, 292, 275.8, 260.8 m $\mu$ , die gut mit den Literaturangaben<sup>8)</sup> übereinstimmen. Den Ätherrückstand destillierte man im Kugelrohr bei Sdp.<sub>0.3</sub> 40° (Badtemperatur). Die stärkste Bande des IR-Spektrums lag bei 13.94  $\mu$  (718/cm). Nach 3stdg. UV-Bestrahlen und Stehenlassen im normalen Lampenlicht über Nacht nach Zusatz eines Körnchens Jod nahm diese Bande ab zugunsten einer stärker werdenden bei 10.56  $\mu$  (946/cm), die der „trans-Doppelbindungsbande“ entsprechen könnte.

*Dichloracetylen und cis-Propenyllithium:* 12.1 g *cis*-Propenylbromid wurden mit 1.4 g Lithium in 200 ccm Äther nach Literaturangaben<sup>11)</sup> zur Reaktion gebracht. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 10 ccm 4 *m* äther. *Dichloracetylen*-Lösung zugegeben. Anschließend rührte man 1/2 Stde., bevor man mit 2 *n* HCl zersetzte und wie üblich aufarbeitete. Die Ätherdestillation über eine Vigreux-Kolonne ergab keinen Rückstand. Das wahrscheinlich aus Propenyllithium gebildete Propenylchlorid hatte offenbar mit seinem Siedepunkt bei 35–36° vom Äther nicht abgetrennt werden können.

*Chlorbenzol aus Phenyllithium und Dichloracetylen:* Zu 41 ccm 1.17 *n* Phenyllithium in 150 ccm Äther wurden 10 ccm 4 *m* äther. *Dichloracetylen*-Lösung gegeben und 1/2 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, ohne daß eine wesentliche Erwärmung auftrat. Danach wurde mit 40 ccm 2 *n* HCl zersetzt und wie üblich mit Äther aufgearbeitet. Die Destillation des Ätherrückstandes im Kugelrohr ergab: Sdp.<sub>30</sub> 40–60° (Badtemperatur), 3.75 g. Redestillation über eine kleine Kolonne zeigte, daß nur eine einheitliche Fraktion destillierte: Sdp.<sub>36</sub> 45–47°. Das IR-Spektrum zeigt reines Chlorbenzol,  $n_D^{20}$  1.5250. Die Austausch-Ausbeute berechnet sich, bezogen auf Dichloracetylen, zu 83 % d. Th.

*Austauschreaktionen mit äquivalenten Mengen Dichloracetylen und lithiumorganischen Verbindungen*

a) *mit Phenyllithium:* Dem bei der Chlorbenzoldarstellung angegebenen Ansatz ließ man nach 1/2stdg. Rühren die Lösung von 3.9 g Cyclohexanon in 50 ccm Äther während 1/2 Stde. zutropfen und erhitze eine weitere 1/2 Stde. unter Rückfluß. Dann ließ man im Kohlensäure-Kältebad abkühlen und zersetzte mit konz. Ammoniumchloridlösung. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierten nach einem Vorlauf aus Chlorbenzol und etwas Cyclohexanon 6.11 g 1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1), Ausb. 97 % d. Th., Sdp.<sub>12</sub> 105–107°, Schmp. 51–52° (aus Petroläther) identisch mit Lit.<sup>1)</sup>.

b) *mit Methyllithium:* Zu 20 ccm 2.2 *n* Methyllithium in 80 ccm Äther wurden bei –60° unter Rühren 10 ccm 4.2 *m* äther. *Dichloracetylen* in 25 ccm Äther gegeben. Nach 10 Min. bei –60° und 20 Min. bei Raumtemperatur ließ man noch 20 Min. unter Rückfluß kochen und gab anschließend 4.2 g Cyclohexanon in 30 ccm Äther während 10 Min. bei Raumtemperatur zu. Nach 1stdg. Reaktion bei Raumtemperatur wurde die oben angegebene Ammoniumchloridlösung zersetzt und mit Äther aufgearbeitet. Ausb. 6.1 g 1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1) (90 % d. Th.).

c) *mit Butyllithium:* Zu 121 ccm 0.83 *n* äther. *n*-Butyllithium gab man bei –60° während 10 Min. unter Rühren tropfenweise 25 ccm 4.3 *m* äther. *Dichloracetylen*. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ließ man 30 Min. reagieren und anschließend 10 g Cyclohexanon in 10 ccm Äther während 10 Min. zutropfen. 90 Min. später wurde wie oben mit Ammoniumchloridlösung zersetzt und mit Äther aufgearbeitet. Es wurden 14.6 g 1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1) isoliert (92 % d. Th.).

d) Nach einer Austauschreaktion, wie unter c) angegeben, wurde nach dem Ätherabdampfen das IR-Spektrum der Suspension des Reaktionsgemisches in Di-*n*-butyläther gemessen: C:C 4.98  $\mu$  (2008/cm). Wegen der Beimengung anderer Reaktionsprodukte wurde auf die Zuordnung anderer Banden verzichtet.

*Austauschreaktionen mit 1 Mol. Dichloracetylen und 2 Moll. lithiumorganischer Verbindung*

a) mit *Phenyllithium*: Zu 165 ccm 1 *n* *Phenyllithium* in Äther gab man unter Rühren bei  $-60^{\circ}$  19.2 ccm 4.3 *m* Äther. *Dichloracetylen* und ließ 30 Min. bei  $-60^{\circ}$  und 1 Stde. bei Raumtemperatur reagieren. Dann wurden 16.5 g *Cyclohexanon* in 30 ccm Äther während 25 Min. zugegeben. Nach 20 Min. bei Raumtemperatur wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, ehe man mit 2 *n* HCl zersetzte und wie oben mit Äther aufarbeitete. Nach einem Vorlauf wurden als Hauptfraktionen aufgefangen:

1. Sdp.<sub>12</sub> 105–107°, 14.32 g *1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1)* (55% d. Th., bezogen auf *Cyclohexanon*).

2. Sdp.<sub>12</sub> 144–148°, 7.39 g *1-Phenyl-cyclohexanol-(1)*<sup>32)</sup> (25% d. Th., bezogen auf *Cyclohexanon*).

b) mit *Methylithium*: Zu 94.2 ccm 2.12 *n* *Methylithium* in 100 ccm Äther gab man unter Rühren bei  $-60^{\circ}$  24.5 ccm 4.09 *n* Äther. *Dichloracetylen* und ließ 30 Min. bei  $-60^{\circ}$  und 1 Stde. bei Raumtemperatur reagieren. Nach der Zugabe von 19.6 g *Cyclohexanon* in 40 ccm Äther behandelte man wie unter a). Nach dem Vorlauf destillierten 9.6 g *1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1)* (30% d. Th.). Der Destillationsrückstand ergab 4.4 g (20% d. Th.) *Acetylen-bis-cyclohexanol*, Schmp. 110°, identisch mit Literaturangaben<sup>33)</sup>.

c) mit *n-Butyllithium*: Zu 150 ccm 1.1 *n* *n-Butyllithium* in Äther gab man bei  $-60^{\circ}$  19.2 ccm 4.3 *n* Äther. *Dichloracetylen* und ließ 30 Min. bei  $-60^{\circ}$  und 1 Stde. bei Raumtemperatur reagieren. Nach Zugabe von 16.5 g *Cyclohexanon* in 25 ccm Äther verfuhr man wie unter a) und b). Nach einem Vorlauf destillierten 8.30 g *1-n-Butyl-cyclohexanol-(1)*, Sdp.<sub>11</sub> 102°<sup>34)</sup>. Die Fraktion zeigte keine Acetylenbande im IR-Spektrum, war also frei von *Chloräthynyl-cyclohexanol*. Aus dem Destillationsrückstand konnten 6.85 g *Acetylen-bis-cyclohexanol*<sup>33)</sup> (80% d. Th., bezogen auf *n-Butyllithium*), Schmp. 110°, isoliert werden.

*Austausch molarer Mengen n-Butyllithium und Monochloracetylen*: Das Monochloracetylen wurde durch Zersetzen von Lithiumchloracetylen dargestellt: Zu dem aus 1.08 *n* *n-Butyllithium* und 20 ccm 4.44 *m* *Dichloracetylen* wie oben dargestellten Lithium-chloracetylenid gab man 50 ccm Di-*n*-butyläther und destillierte bei 25 Torr und 25° Badtemperatur den Äthyläther und das Butylchlorid während 2 Stdn. im Stickstoffstrom. (In einem Blindversuch wurde nachgewiesen, daß alles *n*-Butylchlorid unter diesen Bedingungen quantitativ entfernt wird.) Nach der Zugabe von 45 ccm Äther ließ man bei 0° und Normaldruck eine Lösung von 3 g Wasser in 20 ccm Tetrahydrofuran in 10 Min. zutropfen. Man erhitze das Bad bis 70° und destillierte das Monochloracetylen mit dem Äther in 150 ccm auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Äther. Das Gesamtvolumen dieser Lösung betrug bei Raumtemperatur nach der Destillation 180 ccm und war nach Titration<sup>35)</sup> 0.416 *n* an *Monochloracetylen* (entspr. 85% d. Th.). Während 35 Min. ließ man anschließend zu der auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Lösung 57.5 ccm *n-Butyllithium* (20% Unterschuß) tropfen. Nach Reaktion über Nacht wurden 6 g *Cyclohexanon* in 5 ccm Äther in 5 Min. zugegeben. Nach 45 Min. Reaktionsdauer wurde mit Wasser zersetzt und wie oben aufgearbeitet; es wurden 9.08 g *1-Chloräthynyl-cyclohexanol-(1)* isoliert (93.6% d. Th., ber. auf *Cyclohexanon*).

*LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des Chlor-phenylacetylen*: In 4 Versuchen von je 1 g Chlor-phenylacetylen wurden folgende Mengen Phenylacetylen durch Titration des nach der Hydrolyse im Kugelrohr destillierten Ätherrückstandes bestimmt:

<sup>32)</sup> K. v. AUWERS und W. TREPPMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1207 [1915].

<sup>33)</sup> H. RUPE, W. MESSNER und E. KAMBLI, Helv. chim. Acta 11, 453 [1928].

<sup>34)</sup> F. K. SIGNAIGO und P. L. CRAMER, J. Amer. chem. Soc. 55, 3326 [1933].

<sup>35)</sup> J. G. HANNA und S. SIGGIA, Analytic. Chem. 21, 1469 [1949]. H. ROTH in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 315, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

1. 3 Stdn. Rückfluß mit 400 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm Äther: Ausb. 47% d. Th. Der Äther-rückstand zeigte im IR-Spektrum neben Phenylacetylen noch Styrol und Ausgangsprodukt.

2. 4 Stdn. Rückfluß mit 950 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 60 ccm Äther: Ausb. 42% d. Th. Der Äther-rückstand zeigte im IR-Spektrum kein Ausgangsmaterial mehr, sondern Phenylacetylen und Styrol.

3. 4 Stdn. Rückfluß mit 135 mg  $\text{LiAlH}_4$  und 135 mg Lithiumhydrid in 65 ccm Äther: Ausb. 50% d. Th. Der Äther-rückstand zeigte im IR-Spektrum noch viel unverändertes Ausgangsmaterial neben Styrol und Phenylacetylen.

4. 3. Stdn. Rückfluß mit 75 g  $\text{LiAlH}_4$  und 130 mg Lithiumhydrid in 60 ccm Äther: Ausb. 55% d. Th. Der Äther-rückstand zeigte im IR-Spektrum neben Phenylacetylen Styrol und Ausgangsprodukt.

*Austauschversuche mit Chlor-phenylacetylen* (siehe Tab. S. 3067): Zu 5 g Chlor-phenylacetylen wurde so viel Äther gegeben, daß zusammen mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes genau 150 ccm erhalten wurden. Dessen Zugabe erfolgte unter Rühren aus der Pipette im Stickstoffstrom in einem Strahl bei 0°. Nach 45 Min. langem Kochen unter Rückfluß zersetzte man bei -20° mit je 5 ccm 2*n* NaOH und wusch den Niederschlag gut aus. Die getrocknete Ätherphase wurde über Natriumsulfat filtriert und dann über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert, der Rückstand im 40 cm langen Kugelrohr mit 7 Kugeln, die mit Kohensäureschnee gekühlt waren. Das Destillat spülte man quantitativ mit Methanol in ein Kölbchen für die anschließende Titration<sup>35)</sup>.

#### Reaktionen mit Chlorcyan

a) *Addition von Phenyllithium zu Chlorcyan*: Zu 4.75 g Chlorcyan in 50 ccm Äther wurden bei -60° unter Rühren während 15 Min. 90 ccm 0.88*n* Phenyllithium gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur ließ man über Nacht stehen und zersetzte dann mit 20 ccm Wasser bei -10° und arbeitete wie üblich mit Äther auf. Die wäßrige Phase entfärbte ammoniakalische Kupfer-tetramin-Lösung:  $\text{N:C}\equiv\text{N}$ -Test positiv. Der Äther wurde über eine Kolonne abdestilliert; der Rückstand ließ sich mit einer Drehbandkolonne<sup>36)</sup> fraktionieren. Bei 132° siedeten 3.7 g Chlorbenzol (Ausb. 42% d. Th., ber. auf Chlorcyan). Der schwarze Destillationsrückstand zeigte eine schwache Nitrilbande im IR-Spektrum.

b) *Addition von Chlorcyan zu Phenyllithium*: Bei Raumtemperatur ließ man während 1 Stde. eine Lösung von 4.8 g Chlorcyan in 90 ccm Äther unter Rühren zu 90 ccm 0.88*n* äther. Phenyllithium fließen. Nach Reaktion über Nacht wurde wie unter a) aufgearbeitet. Die Ausbeute an Chlorbenzol war 3.36 g (38% d. Th., ber. auf Chlorcyan).

c) *n-Butylchlorid aus Chlorcyan und n-Butyllithium*: Zu 5.2 g Chlorcyan in 50 ccm Äther wurden bei -60° unter Rühren während 15 Min. 125 ccm 0.88*n* äther. *n*-Butyllithium gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur ließ man über Nacht stehen und zersetzte dann mit 5 ccm Wasser bei -10°. Man arbeitete mit Äther wie üblich auf und trennte über eine Drehbandkolonne<sup>36)</sup> mit 4 ccm Toluol als Trägersubstanz. Bei 77-78° wurden 3.23 g *n*-Butylchlorid (Ausb. 41.5% d. Th., ber. auf Chlorcyan) gefunden,  $n_D^{25}$  1.4031.

*Tetrakis-chloräthynyl-silan (V)*: Zu 72 ccm 1.14*n* äther. Phenyllithium gab man während 30 Min. vorsichtig unter Rühren 25 ccm 3.8*m* Dichloracetylen. Nach 30 Min. bei Raumtemperatur ließ man 3.5 g Siliciumtetrachlorid in 30 ccm Äther während 15 Min. zutropfen. Man ließ 30 Min. bei Raumtemperatur und 90 Min. unter Rückfluß reagieren und filtrierte unter Feuchtigkeitsausschluß. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen. Der Rückstand destillierte im Kugelrohr: Sdp.<sub>0.001</sub> 120° (Badtemperatur), Rohausbeute 5.47 g (73.5% d. Th.). Dieses Destillat kristallisierte teilweise. Nach Umkristallisation aus Petroläther wurden große, farb-

<sup>36)</sup> Fa. Ernst Haage, Mülheim (Ruhr).

lose Kristalle erhalten, Schmp. 117.5°. Beim Vermahlen mit KBr und auf Schlag explodierten die trockenen Kristalle heftig. Das bandenarme IR-Spektrum zeigte in CS<sub>2</sub>-Lösung nur folgende Banden: C≡C 4.66 μ (2147/cm) und Nebenbande 4.73 μ (2363/cm), Si—C 10.64 μ (940/cm) und eine sehr schwache Bande bei 13.2 μ (758/cm), die möglicherweise der C—Cl-Schwingung entspricht. Mit dem Cäsiumbromid-Prisma wurde ferner ein krist. Ätherrückstand direkt gemessen: eine schwache Bande bei 16 μ (625/cm) und eine starke bei 19.2 μ (521/cm).

*Trimethyl-chloräthynyl-silan*: Zu 56 ccm 1.17 *n* äther. *Phenyllithium* gab man wie oben tropfenweise 20 ccm 3.47 *m* *Dichloracetylen*. Nach 1/2 stdg. Rühren gab man vorsichtig 6.1 g *Trimethyl-chlorsilan* in 30 ccm Äther so zu, daß der Ansatz im Sieden blieb, und rührte noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur und eine weitere 1/2 Stde. unter Rückfluß. Unter Feuchtheitsausschluß wurde vom Salzbrei mit Äther abfiltriert. Über eine 40 cm lange Glasfüllkörperkolonne destillierte man nach Zusatz von 12 ccm Toluol als Trägersubstanz den Äther ab. Die folgenden unscharfen Fraktionen bis 105° wurden kombiniert und über eine Drehbandkolonne<sup>36)</sup> destilliert. Keine Fraktion bis 98° zeigte im IR eine Acetylenabsorptionsbande. Von 98—105° destillierten 4.024 g, die nach dem Spektrum aus ziemlich reinem *Trimethyl-chloräthynyl-silan* bestanden (Rohausbeute 54% d. Th.). Die Redestillation dieser Fraktion mit Toluol als Trägersubstanz ergab: Sdp.<sub>762</sub> 101.5°, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4312, IR: C≡C 4.66 μ (2147/cm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ClSi (132.7) Ber. C 45.40 H 6.86 Gef. C 45.82 H 6.77

*Reduktion zum Trimethyl-äthynyl-silan*: Zu 2 g *Trimethyl-chloräthynyl-silan* in 10 ccm Äther ließ man in einem Strahl bei Raumtemperatur unter Rühren 20 ccm 1.1 *n* äther. *Phenyllithium* (50% Überschuß) fließen. Nach 15 Min. bei Raumtemperatur zersetzte man mit 6 ccm Wasser und arbeitete wie oben mit Äther auf, der nach dem Trocknen über eine Drehbandkolonne von dem Trimethyl-äthynyl-silan abgetrennt wurde. Etwa 1 ccm siedete bei 53°, in Übereinstimmung mit den Angaben<sup>29)</sup>. IR: C≡C 4.9 μ (2041/cm) H—C: 3.04 μ (3289/cm).