

Carbenoide Umlagerungen und Substitutionen an dilithiierten 1,1-disubstituierten 2,2-Dichloräthanolen¹⁾

Gert Köbrich* und Jutta Grosser

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover,
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

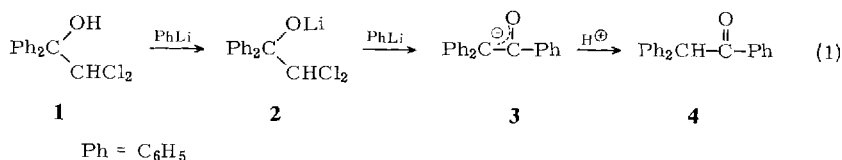
Eingegangen am 27. März 1973

Die Dehydrochlorierung von Li-Alkoxiden 1,1-disubstituierter 2,2-Dichloräthanole (**5**) mit starken Basen (Lithiumorganylen, bevorzugt Lithiumpiperidid) führt unter Aryl- oder Alkylgruppen-Umlagerung in guter Ausbeute zu Li-Enolaten von α -Chlorketonen (**6**). 1,1-Diphenyl- und 1,1-(2,2'-Biphenyl)-2,2-dichloräthanol (**1** bzw. **8**) liefern mit überschüssigem Phenyllithium die Li-Enolate von Benzhydrylphenylketon bzw. 9-Benzoylfluoren. Durch Substituentenmarkierung wird nachgewiesen, daß es sich bei der Umlagerung und der Cl/Phenyl-Substitution um Konkurrenzreaktionen an der gemeinsamen Carbenoid-Zwischenstufe **12** handelt. Als weitere Zwischenstufen werden lithiierte Oxirane **23** postuliert und lithiierte α -Chloroxirane **25** erörtert.

Carbenoid Rearrangements and Substitutions at Dilithiated 1,1-Disubstituted 2,2-Dichloroethanols¹⁾

The dehydrochlorination of the Li alkoxides of 1,1-disubstituted 2,2-dichloroethanols (**5**) with strong bases (lithiumorganyls, preferably lithium piperidide) involves a new rearrangement of aryl and alkyl groups to give the Li enolates of α -chloroketones (**6**) in good yields. The Li enolates of benzhydrylphenylketone and 9-benzoylfluorene are formed from 1,1-diphenyl- and 1,1-(2,2'-biphenylene)-2,2-dichloroethanol (**1** and **8**), respectively, with excess phenyllithium. It is shown by variation of substituents that the rearrangement and the Cl/phenyl substitution compete at the common carbenoid intermediate **12**. The lithiated oxiranes **23** are postulated and the lithiated α -chlorooxiranes **25** are discussed as further intermediates.

Im Zuge der voranstehend beschriebenen Untersuchungen^{1,2)} beobachteten wir, daß 2,2-Dichlor-1,1-diphenyläthanol (**1**) durch überschüssiges Phenyllithium (4 Äquivv.) mit 70proz. Ausbeute in Benzhydrylphenylketon (**4**) übergeführt wird, wenn man die Reaktanden in THF zunächst bei -70°C und anschließend einige Stunden bei Raumtemperatur aufeinander einwirken läßt. Die Umsetzung ist a priori durch mehrere



¹⁾ Stabile Carbenoide, 52; 51. Mitteil.: G. Köbrich, J. Grosser und W. Werner, Chem. Ber. **106**, 2610 (1973).

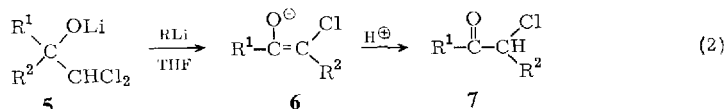
²⁾ G. Köbrich, W. Werner und J. Grosser, Chem. Ber. **106**, 2620 (1973), vorstehend.

plausible Mechanismen deutbar. Läge das Keton **4** bereits in der Reaktionsmischung vor, so sollte es weiteres Phenyllithium aufnehmen und 1,1,2,2-Tetraphenyläthanol bilden, das nicht gefunden wurde. **4** entsteht also erst bei der Protolyse aus dem zugehörigen Enolat **3**.

Weiter lehrt ein Kontrollversuch: Das Substrat **1** wird durch 1 Äquivalent Lithium-organyl bei -70°C lediglich ins Li-Alkoxid **2** übergeführt, aus dem **1** nach Hydrolyse praktisch quantitativ rückgebildet wird. Damit ist **2** als erste und **3** als letzte Zwischenstufe der Gesamtreaktion festgestellt, und die Frage lautet nunmehr: Wie entsteht **3** aus **2**?

(Dichlormethyl)alkoxid- α -Chlorenolat-Umlagerungen

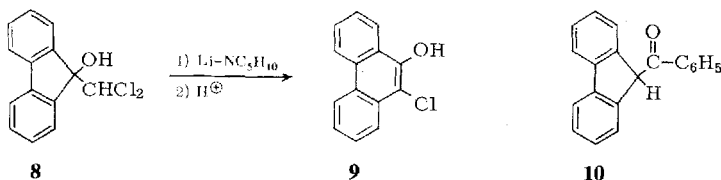
Mit einem geringeren als dem ursprünglich verwendeten Phenyllithium-Überschuß durfte man hoffen, aus **1** ein noch chlorhaltiges Produkt zu fassen. Bei der experimentellen Verifizierung tritt folgende neuartige — wie sich zeigen wird carbenoide — Umlagerung zutage: Läßt man auf **1** 2 Äquivalente Phenyllithium einwirken, so erhält man neben anderen Produkten 31 % (α -Chlorbenzyl)phenylketon (Desylchlorid) (**7a**). Mit gleichem Erfolg ist *n*-Butyllithium anstelle von Phenyllithium verwendbar. Viel besser eignet sich jedoch Lithiumpiperidid. Die mit dieser Base aus verschiedenen (Dichlormethyl)alkoxiden **5** erzielten Ausbeuten am Umlagerungsprodukt **7** sind aus



Tab. 1. Ausbeuten an α -Chlorketonen **7** aus den Alkoholen **5** (H statt Li) mit Lithiumpiperidid

7	a	b	c	d
R ¹	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>c</i> -C ₃ H ₅
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>c</i> -C ₃ H ₅
Ausb. (%)	87	56	93	70

Tab. 1 ersichtlich. Man erkennt, daß sowohl Aryl- als auch Alkylgruppen (Cyclopropyl) wandern. Die Arylwanderung ist bevorzugt, da aus **5b** nur das Keton **7b** (Phenyl-Umlagerung) isoliert wird. Aus dem Fluorenol-Derivat **8** resultiert sinngemäß das Chlorphenanthrol **9** (Ausb. 57%).



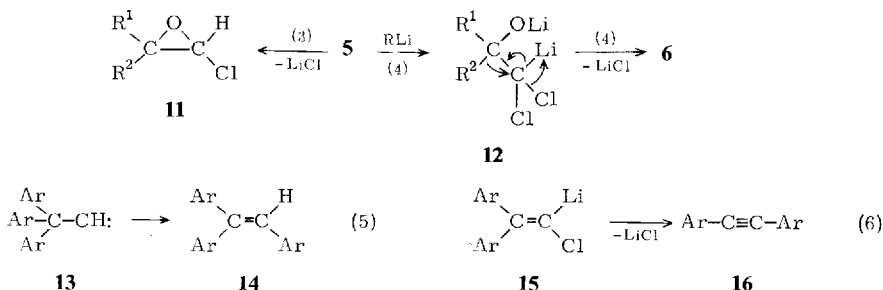
Diese Befunde, über die wir bereits kurz berichteten³⁾, werden ergänzt durch Ergebnisse zweier anderer Arbeitsgruppen^{4,5)}, die mehrere sekundäre Li-Alkoxide **5**

³⁾ G. Köbrich und J. Grosser, Tetrahedron Lett. **1972**, 4117.

⁴⁾ J. Villieras, C. Bacquet und J. F. Normant, J. Organomet. Chem. **40**, C 1 (1972).

($R^2 = H$) mit *n*-Butyllithium überwiegend zu α -Chlorenolaten **6** dehydrochlorierten und ferner bei einigen tertiären Substraten **5**, R^1 und $R^2 = \text{Alkyl}$, eine Alkylgruppenwanderung beobachteten. Es bleibt zu prüfen, ob sich auch in diesen Fällen mit Lithiumpiperidid statt Butyllithium befriedigendere Produktausbeuten erzielen lassen, wie es auf Grund der nachfolgenden Ausführungen denkbar erscheint^{5a)}.

Die in einer vorausgegangenen Arbeit¹⁾ besprochene Cyclisierung von **5** zu α -Chloroxiranen **11** und deren Metallierung zu lithiierten α -Chloroxiranen scheiden zur Erklärung der Umlagerung **5** \rightarrow **6** aus, da sich letztere rasch unter Bedingungen vollzieht, bei denen die Li-Alkoxide **5** langsam oder gar nicht (z. B. **8**) thermolysiert werden; zudem bewirken starke Basen bei α -Chloroxiranen keine Metallierung, sondern eine Cl-Substitution²⁾. Die nucleophile Substitution eines Halogenatoms in **5**, die im Falle von Lithiumpiperidid denkbar wäre, da das Amin bei der Aufarbeitung wieder abgespalten werden könnte²⁾, kommt gleichfalls nicht in Betracht, weil die Umlagerung auch durch Lithiumorganyle ausgelöst wird, deren Einlagerung in **5** mit Sicherheit irreversibel wäre. Es bleibt per exclusionem die Metallierung des α -Wasserstoffs von **5** zum Carbenoid **12** — der auch a priori wahrscheinlichste Weg, da Dichlormethyl-Derivate unter den angewendeten Bedingungen ganz allgemein durch starke Basen metalliert werden⁶⁾. Demnach handelt es sich um eine *carbenoide*, summarisch gemäß (4) zu formulierende Umlagerung. Sie läßt sich in Parallele setzen zur Umlagerung der Carbene **13** (aus Tosylhydrazonen) in die Olefine **14**^{7,8)} und zur Fritsch-



⁵⁾ H. Taguchi, H. Yamamoto und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4661; s. auch I. Kuwajima und Y. Fukuda, ebenda **1973**, 327. — ^{5a)} In einer nach Abfassung des Manuskriptes erschienenen Publikation haben J. Villieras, C. Bacquet und J. F. Normant, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **276**, 433 (1973), die Alkylumlagerung insbesondere zur Ringaufweitung von Cycloalkan-Derivaten verschiedener Ringgrößen herangezogen. Unser Verfahren mit Lithiumpiperidid liefert tatsächlich höhere Ausbeuten als das von den Autoren ursprünglich⁴⁾ verwendete *n*-Butyllithium. Die in der neuen Arbeit postulierte Umlagerungsbereitschaft in der Folge $C_6H_5 > H > CH_3$ halten wir für bislang unbewiesen, da nicht geklärt ist, inwieweit bei Substraten **5** mit $R^2 = H$ eine echte H-Umlagerung im Spiel ist. Als Alternative kommt eine von den Autoren nicht erwogene (durch D-Markierung überprüfbare) Dehydrochlorierung im Sinne einer β -Eliminierung in Betracht, die schon deshalb naheliegt, weil aus **5** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) mit *n*-Butyllithium und mit Lithiumpiperidid die beiden Isomeren aus der Phenyl- bzw. (formalen) H-Umlagerung in ganz unterschiedlichem Verhältnis hervorgehen.

⁶⁾ G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972); *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967).

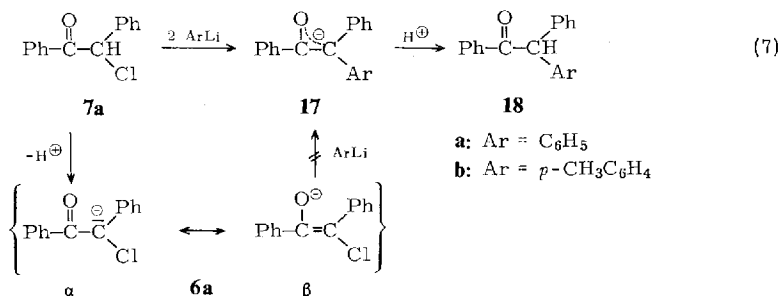
⁷⁾ W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 457 ff., Academic Press, New York und London 1971.

⁸⁾ Vgl. V. Franzen und R. Edens, *Liebigs Ann. Chem.* **729**, 33 (1969).

Buttenberg-Wiechell-Umlagerung **15** → **16** ungesättigter Carbenoide⁶⁾, dürfte aber wegen der Überführung eines Alkoxids in ein mesomeres Enolat-Ion thermodynamisch zusätzlich begünstigt sein.

Umlagerung und Substitution als konkurrierende carbenoide Reaktionen

Zur ursprünglichen Fragestellung — dem Bildungsweg für **3** aus **2** und Phenyllithium — steuert der voranstehende Abschnitt das Carbenoid **12** als die auf das Li-Alkoxid **2** folgende Zwischenstufe bei. Es ist dann die naheliegende — aber, wie sich zeigen wird, irriige — Vermutung zu prüfen, ob der Einbau der dritten Phenylgruppe am α -Chlorenolat **6a** stattfindet, also eine Folgereaktion der Umlagerung **5a** → **6a** darstellt. Ein Cl/Phenyl-Austausch an α -Chlorenolaten ist bislang unbekannt, wäre aber angesichts der Carbenoid-Grenzform **6a α** nicht unplausibel. Tatsächlich setzt sich Desylchlorid (**7a**) mit 2 Äquivalenten Phenyllithium — von denen eines die Deprotonierung zu **6a**, das andere die Halogensubstitution zu **17a** bewirken sollte — mit 29proz. Ausbeute zu **18a** um [Gleichung (7)]. Die vergleichsweise niedrige Ausbeute könnte mit Nebenreaktionen zwischen **7a** und Phenyllithium vor der Enolatbildung gedeutet werden, die bei der zu klärenden Reaktion nicht möglich wären.

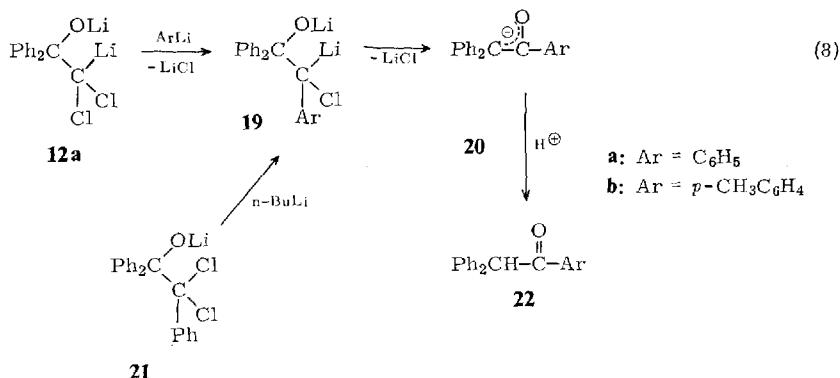


Diese *scheinbare* Bestätigung des Teilschrittes **6a** → **17a**³⁾ wird aber durch folgenden Befund fragwürdig: Erzeugt man das α -Chlorenolat **6a** in situ durch Umlagerung aus dem Li-Alkoxid **5a** mit Lithiumpiperidid [Gleichung (2)], so liefert es selbst mit 5 Äquiv. Phenyllithium kein **18a** (= **4**).

Eine eindeutige Entscheidung bringt die Verwendung von *p*-Tolylolithium anstelle von Phenyllithium: Aus Desylchlorid (**7a**) entsteht ausschließlich das Keton **18b** mit dem neu eingetretenen Arylrest in α -Stellung; hingegen resultiert aus dem Li-Alkoxid **2** das isomere Keton **22b** mit carbonyl-ständiger Tolygruppe [Gleichung (8)]. Beide Isomeren sind bekannt und ¹H-NMR-spektroskopisch zweifelsfrei unterscheidbar (s. exp. Teil).

Damit ist das α -Chlorenolat **6a** als Zwischenstufe der Reaktion **2** → **3** (\equiv **17a**) ausgeschlossen. Die Einlagerung der Arylgruppe vollzieht sich demnach am Carbenoid **12** (oder einer hierzu äquivalenten reaktionsfähigen Zwischenstufe) *vor* — und damit in Konkurrenz zu — dessen Umlagerung in **6a** [Gleichung (8)]. Die Substitution **12a** → **19** steht in Parallele zum Cl/*n*-Butyl-Austausch zwischen Dichlormethylithium und Butyllithium unter ähnlichen Bedingungen⁹⁾. Sie ist verständlicherweise vor allem

⁹⁾ G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. **99**, 1782 (1966); G. Köbrich, Chem.-Ztg., in Vorbereitung.



bei großer Aryllithium-Konzentration vorrangig. Daß sie auch bei stöchiometrischem Reaktanden-Verhältnis zum Zuge kommt, ist wegen der — gemessen an den Ergebnissen mit Lithiumpiperidid — bescheidenen Ausbeuten an Umlagerungsprodukt **6** zu vermuten. In der Tat wird aus 9-(Dichlormethyl)-9-fluorenol (**8**) mit Phenyllithium neben umgelagertem **9** stets auch 9-Benzoylfluoren (**10**) als Substitutionsprodukt isoliert. Ein Kontrollversuch lehrt, daß aus **9** mit 3 Äquivalenten Phenyllithium kein **10** (bzw. dessen Enolat) hervorgeht. Die Bildung von **10** aus **8** [analog zu Gleichung (8)] und der mißlungene Versuch, es aus **9** darzustellen, sind als Bestätigung des vorgestellten mechanistischen Konzeptes zu werten.

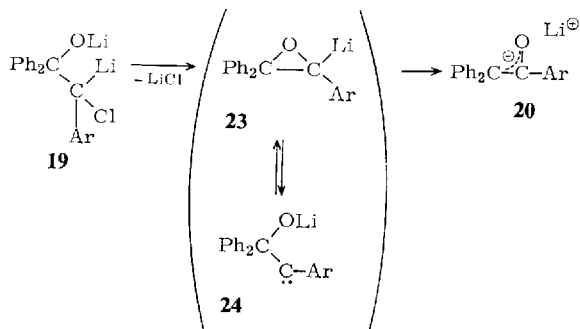
Zur weiteren Absicherung wurde das Addukt **21** aus Benzophenon und α,α -Dichlorbenzylolithium mit 1 Äquivalent *n*-Butyllithium umgesetzt. Es resultierte erwartungsgemäß das Keton **22a** (\equiv **4**), da der Halogen-Metall-Austausch in **21** zu dem als Zwischenprodukt [Gleichung (8)] postulierten Carbenoid **19a** führt.

Lithiierte Oxirane als Zwischenstufen?

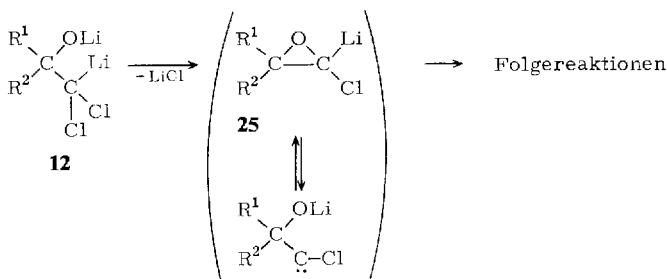
Es bleibt zu beleuchten, inwieweit bei den besprochenen carbenoiden Reaktionen α -lithiierte Oxirane als Zwischenstufen beteiligt sind. Nach *Crandall* und Mitarbb.¹⁰⁾ entstehen verschiedene alkylsubstituierte Vertreter kurzfristig durch Metallierung der zugehörigen Oxirane und unterliegen vielschichtigen carbenoiden Folgereaktionen. Bei offenkettigen Substraten läßt sich ein metalliertes Oxiran am besten dann erkennen, wenn der Sauerstoff eine „aktive“ Rolle übernimmt. Dies ist bei der Carbenoid-Zwischenstufe **19** der Fall. Die Versuche mit *p*-Tolylolithium schließen eine Phenylumlagerung nicht nur *vor*, sondern auch *nach* der Einlagerung des Arylrestes zweifelsfrei aus. Es findet daher eine Übertragung des O-Atoms vom β - auf das α -Kohlenstoffatom statt, die nur über das Li-Oxiran **23** plausibel formuliert werden kann. Es fragt sich lediglich, ob aus dem Carbenoid **19** zunächst das Carben **24** (oder der zugehörige Carben-Salzkomplex) entsteht, das anschließend eine Insertion in die $-\text{O}^-\text{Li}^+$ -Valenz eingeht, oder ob **23** unmittelbar aus **19** durch nucleophile Cl-Substitution gebildet wird¹¹⁾.

¹⁰⁾ J. K. *Crandall* und L. C. *Lin*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4526, 4527 (1967); J. K. *Crandall*, L. C. *Crawley*, D. B. *Banks* und L. C. *Lin*, J. Org. Chem. **36**, 510 (1971).

¹¹⁾ Vgl. G. *Köbrich* und H. *Trapp*, Chem. Ber. **99**, 680 (1966).



Wir halten es für möglich, daß den Folgereaktionen der primären Carbenoide **12** ganz analog eine Cyclisierung zu lithiierten α -Chloroxirane **25** vorangeht:



Dies könnte eine Ursache für die besondere Instabilität der Carbenoide **12** sein, deren direkter Nachweis mittels üblicher⁶⁾ Abfangreaktionen bisher nicht glückte. Lithiierte α -Chloroxirane (**25**) sind auch als Zwischenstufen bislang unbekannt. Die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit wird gegenwärtig von uns geprüft.

Herrn Dr. M. Baumann danken wir für freundliche Hilfe bei der Auswertung von Versuchsergebnissen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG und der Metall-Gesellschaft AG (TA Hans-Heinrich-Hütte) verdanken wir großzügige Sachmittel- und Chemiekalienspenden.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines:* Die Dichlormethylcarbinole wurden nach der allgemeinen Vorschrift von Lit.¹⁾ dargestellt. Metallorganische Reaktionen führte man unter Reinst-Stickstoff in Dreihalskolben aus, die mit mechan. Rührer (mit Anschluß für Inertgas), graduiertem Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Tieftemperaturthermometer bestückt waren. Einzelheiten der Durchführung, Vorbehandlung der Apparaturen und Trocknung der Lösungsmittel entsprachen früheren Angaben¹¹⁾. Falls nicht anders vermerkt, wurden salzhaltige Aryllithium-Verbindungen in äther. Lösung und n-Butyllithium in olefinfreiem Petroläther (60–70°C) verwendet. Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel (Woelm, 0,05–0,2 mm). Petroläther ohne Siedebereichsangabe bezeichnet eine zwischen 50 und 70°C siedende Frak-

tion. IR-Spektren von Festsubstanzen wurden in KBr-Einbettung, Flüssigkeiten als Kapillarfilm am Modell 457 (Perkin-Elmer), die NMR-Spektren, falls nicht anderes vermerkt ist, in CCl_4 mit TMS an einem Gerät A 60 (Varian) gemessen.

2. Umsetzung von 2,2-Dichlor-1,1-diphenyläthanol (**1**) mit Phenyllithium

a) *Mit 4.1 Mol-Äquivv.*: Man löste 1.34 g (5.0 mmol) **1** in 60 ml Trapp-Mischung, ließ bei -100°C innerhalb von 1 h 20.4 mmol äther. Phenyllithium eintropfen, hielt eine weitere h bei -100°C , erwärmte anschließend langsam (im Kühlbad) auf Raumtemp. und rührte über Nacht weiter (insgesamt ca. 13 h). Danach verteilte man zwischen Wasser und Äther und ermittelte im wäßr. Auszug 8.75 mmol LiCl. Aus der organ. Phase resultierten nach Neutralwaschen, Trocknen (Na_2SO_4) und Abdestillieren des Lösungsmittels 1.29 g gelbliches Festprodukt, aus dem man nach Umkristallisieren aus Äthanol 0.90 g (66%, im Kontrollversuch: 1.0 g) Benzhydrylphenylketon (**4**) vom Schmp. 136°C gewann (Lit.-Schmp.¹²⁾: 135 bis 136.5°C). — NMR: Tab. 2.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$ (262.3) Ber. C 88.20 H 5.92 Gef. C 88.47 H 6.07

b) *Mit ca. 3 Mol-Äquivv. Phenyllithium*: Man verfuhr nach 2. a), verwendete jedoch 15.5 mmol Phenyllithium (salzfrei¹³), 1.18 m in Äther). Das ölige organ. Rohprodukt digerierte man mit Petroläther unter Zusatz von etwas Äther und filtrierte 0.4 g (Roh-Schmp. 125°C) auskristallisiertes **4** ab. Den eingedampften Extrakt chromatographierte man mit Petroläther (dem man allmählich 5%, zuletzt 10% Äther beimischte) an Kieselgel (Woelm, neutral, Akt.-St. I). Nach 0.1 g Biphenyl wusch man insgesamt 0.45 g (39%) (α -Chlorbenzyl)phenylketon (**7a**) vom Schmp. 61°C aus (Mischprobe, s. Vers. 3.). Aus einem ähnlichen Versuch mit 15.5 mmol salzhaltigem Phenyllithium isolierte man 0.75 g (55%; im Kontrollversuch 51%) **4** neben 0.20 g (18%) **7a**.

c) *Mit ca. 2 Mol-Äquivv. Phenyllithium*: Man verfuhr nach 2. a), verwendete jedoch 10.5 mmol salzfreies Phenyllithium (1.18 m in Äther). Die bei -100°C vereinigten Reaktanden beließ man 1 h bei dieser Temp., sodann erwärmte man in 1.5 h auf Raumtemp. und rührte bis zur Hydrolyse eine weitere h. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man als organ. Rohprodukt 1.26 g eines Öls, das man an Kieselgel chromatographierte. Petroläther mit 5% Äther eluierte 0.2 g **4**, danach 0.35 g (31%) **7a** und schließlich 0.2 g Diphenylglykolaldehyd (Schmp. 55.5°C), identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektren.

Ein entsprechender Versuch mit salzhaltigem Phenyllithium ergab 19% **4**, 15% **7a**, 12% Diphenylglykolaldehyd und 0.2 g einer nicht aufgekklärten, farblosen Verbindung vom Schmp. 148°C , die auch bei der Chromatographie von reinem α -Chlordiphenylacetaldehyd gebildet wurde.

d) *Kontrollversuche*: 2.67 g (10 mmol) **1** in 60 ml Trapp-Mischung versetzte man bei -100°C mit 21 mmol salzhaltigem Phenyllithium, rührte 1 h nach und versetzte mit Methanol/Eisessig im Überschuß. Als organ. Produkte erhielt man nach gewohnter Aufarbeitung 0.4 g Biphenyl (durch Phenyllithium eingeschleppt) und 2.28 g (89%) rückgebildetes **1** neben geringen Verunreinigungen. Die wäßr. Phase war Chlorid-frei. In einem weiteren Versuch versetzte man 5 mmol **1** in 60 ml Trapp-Mischung bei -74°C mit 5 mmol n-Butyllithium (1.48 m in Petroläther), rührte 15 min nach, erwärmte anschließend auf -50°C und versetzte bei dieser Temp. mit Methanol/Eisessig im Überschuß. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1.25 g (94%) **1** vom Schmp. 95°C zurück.

3. *Umlagerung der Li-Alkoxide 5 mit Lithiumpiperidid (allgemeine Vorschrift)*: 2.67 g (10 mmol) **1** und 1.27 g (15 mmol) trockenes, frisch dest. Piperidin in 60 ml Trapp-Mischung

¹² R. Anschütz und P. Förster, Liebigs Ann. Chem. **368**, 89 (1909).

¹³ M. Schlosser und Ladenberger, J. Organomet. Chem. **8**, 193 (1967).

versetzte man bei -70°C (Dewar-Gefäß mit Methanol/Trockeneis-Kühlung) tropfenweise mit 25 mmol *n*-Butyllithium (1.5 M in olefinfreiem Petroläther) und hielt weitere 30 min bei dieser Temperatur. Dann ließ man das gelbe Gemisch im Kühlbad auf Raumtemp. kommen und rührte noch 3 h, bevor man mit verd. Schwefelsäure versetzte. Die organ. Anteile nahm man in Äther auf, wusch diesen mit Wasser neutral, trocknete mit Na_2SO_4 und entfernte das Solvens am Rotationsabdampfer. Das als Rückstand verbleibende gelbe Öl (2.36 g) erstarrte beim Verreiben mit wenig Petroläther. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man 2.0 g farbloses (α -Chlorbenzyl)phenylketon (**7a**) vom Schmp. 66°C (Lit.¹⁴ $65-66^{\circ}\text{C}$).

IR: 1695 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR: δ 7.9 (m, 2 H arom.), 7.4 (m, 8 H arom.) und 6.15 ppm (s, 1 Methin-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (230.7) Ber. C 72.88 H 4.81 Cl 15.36 Gef. C 72.62 H 4.77 Cl 15.36

Umsetzung von 5b: Das organ. Rohprodukt (1.67 g gelbe Flüssigkeit) chromatographierte man an Kieselgel und eluierte mit Petroläther (+5% Äther) 0.94 g (56%) dünn-schicht-chromatographisch einheitliches (α -Chlorbenzyl)methylketon (**7b**), $n_D^{20} = 1.5360$ (Lit.¹⁵ $n_D^{20} = 1.5373$).

IR: 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ unkonjug.). — NMR: δ 7.35 (s, 5 H arom.), 5.30 (s, 1 Methin-H) und 2.10 ppm (s, CH_3).

Umsetzung von 5c: Man erhielt als organ. Rohprodukt (*p*-Chlorphenyl)(α ,*p*-dichlorbenzyl)-keton (**7c**) in Form eines grünlich-gelben, alsbald erstarrenden Öls (2.86 g, 93%), Schmp. $54-57^{\circ}\text{C}$ (roh) bzw. 59°C (2 mal aus Benzol/Petroläther) (Lit.-Schmp.¹⁶ $60-61^{\circ}\text{C}$).

IR: 1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR (CDCl_3): δ 7.83 (m, 2 H arom.), 7.36 (m, 6 H arom.) und 6.15 ppm (s, 1 Methin-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}$ (299.6) Ber. C 56.12 H 3.02 Cl 35.51 Gef. C 55.96 H 2.91 Cl 35.50

Umsetzung von 5d: Die Reaktionsmischung wurde vor der Solvolyse aus äußeren Gründen 21 h (statt wie üblich 3 h) bei Raumtemp. gehalten. Das organ. Rohprodukt (1.64 g gelbe Flüssigkeit) chromatographierte man an Kieselgel und eluierte mit Petroläther (+5% Äther) 1.1 g (70%) [Chlor(cyclopropyl)methyl]cyclopropylketon (**7d**) als farbloses Öl, $n_D^{20} = 1.4812$.

IR: 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR: δ 3.60 (d, $J = 8\text{ Hz}$, HCCl), 2.2 (m, 1 Cyclopropyl-H neben $\text{C}=\text{O}$), 1.5–0.4 ppm (m, 9 Cyclopropyl-H).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}$ (158.6) Ber. C 60.56 H 6.98 Gef. C 60.60 H 6.89

Umsetzung von 8: Das teilkristalline organ. Rohprodukt (2.50 g) chromatographierte man mit Petroläther unter Zusatz von zunächst 5%, später 10% Äther an Kieselgel. Das eluierte 9-Chlor-10-hydroxyphenanthren (**9**) (Ausb. 1.3 g) schmolz bei 122°C und nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 123°C (Lit.-Schmp. 123°C ; Mischprobe¹⁷).

IR: 3490 cm^{-1} (spitz, OH). — NMR (Aceton-D_6): δ 7.7–6.8 (m, 4 H arom.) und 6.7–6.4 ppm (m, 4 H arom.).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}$ (228.7) Ber. C 73.53 H 3.97 Cl 15.51 Gef. C 73.57 H 3.90 Cl 15.58

4. **Umsetzung von (α -Chlorbenzyl)phenylketon (**7a**) mit Phenyllithium:** In eine Lösung von 1.15 g (5 mmol) **7a** in 30 ml Trapp-Mischung ließ man bei -100°C 10.5 mmol Phenyllithium tropfen, rührte 1 h nach und erwärmte anschließend in 2 h (im Kühlbad) auf Raumtemp. Die Aufarbeitung nach 2. a) ergab als organischen Rückstand 1.53 g braune Flüssigkeit, die beim Anteigen mit Äthanol 0.4 g **4** (= **18a**) vom Schmp. 132°C (Mischprobe) ab-

¹⁴ A. M. Ward, Org. Syn., Coll. Vol. II, 159 (1943).

¹⁵ W. D. Mc Phee und E. Klingsberg, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1132 (1944).

¹⁶ R. E. Lutz und R. S. Murphey, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 478 (1949).

¹⁷ E. Müller, K. Schurr und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. **627**, 132 (1959).

schied. Aus dem Filtrat fiel beim Stehenlassen 1,1,2-Triphenylglykol (0.1 g) aus, Schmp. 165°C (aus Petroläther) (Lit.-Schmp. ¹⁸⁾ 167°C), das IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290.3) Ber. C 82.74 H 6.25 Gef. C 82.85 H 6.34

5. *Umsetzung von 9-(Dichlormethyl)-9-fluorenol (8) mit Phenyllithium*: 2.60 g (10 mmol) **8** in 60 ml Trapp-Mischung setzte man nach 2. a) mit 31 mmol salzhaltigem Phenyllithium (0.98 M) um. Als organ. Rohprodukt erhielt man 2.24 g gelbes Öl, das man in Äthanol/Petroläther aufnahm. Beim Stehenlassen fielen in mehreren Portionen insgesamt 1.05 g (39%) 9-Benzoylfluoren (**10**) aus; Schmp. 131°C (roh) bzw. 137°C (2mal aus Methanol) (Lit.-Schmp.¹⁹⁾ 138°C).

IR: 1680 cm^{-1} (C=O). — NMR: δ 8.0–7.1 (m, 13 H arom.) und 5.58 ppm (s, 1 Methin-H).

$C_{20}H_{14}O$ (270.3) Ber. C 88.86 H 5.22 Gef. C 88.75 H 5.17

Bei einem analogen Versuch (4.1 Mol-Äquiv. Phenyllithium) chromatographierte man den nach der Abtrennung von **10** verbliebenen Rückstand mit Petroläther (+5% Äther) an Kieselgel und eluierte 0.70 g (31%) **9** mit Roh-Schmp. 118°C (identifiziert durch IR-Spektrenvergleich und Mischprobe mit dem aus 3. erhaltenen Produkt).

Kontrollversuch: 1.14 g (5 mmol) **9** in 60 ml Trapp-Mischung vereinigte man bei 100°C mit 15.5 mmol salzhaltigem Phenyllithium, rührte 1 h bei –100°C nach und ließ langsam auf Raumtemp. kommen (4 h). Das IR-Spektrum des organ. Rohproduktes zeigte keine Absorption im C=O-Gebiet, enthielt demnach keine erkennbare Menge **10**. Die Aufarbeitung lieferte mindestens 62% Substrat **9** zurück.

6. Reaktionen mit *p*-Tolylolithium

a) *Umsetzung von (α -Chlorbenzyl)phenylketon (7a)*: Man setzte 1.15 g (5 mmol) **7a** in 60 ml Trapp-Mischung bei –100°C in 1 h (einschließlich Wartezeit) mit 15.5 mmol äther. *p*-Tolylolithium (1.11 M, aus *p*-Bromtoluol) um und erwärmte anschließend in 4 h auf Raumtemp. Die Weiterbehandlung nach 2. a) ergab als organ. Rohprodukt 1.42 g farbloses, beim Stehenlassen erstarrendes Öl, aus dem man nach 2maligem Umlösen aus Petroläther 1.0 g (70%) ω -Phenyl- ω -*p*-tolylacetophenon (**18b**) vom Schmp. 89–90°C gewann (Lit.-Schmp.²⁰⁾ 97–98°C); Misch-Schmp. mit dem in 6. b) beschriebenen Isomeren **22b** 67–70°C; NMR: Tab. 2.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.35 Gef. C 88.17 H 6.34

b) *Umsetzung von 2,2-Dichlor-1,1-diphenyläthanol (1)*:²¹ Man setzte 1.34 g (5.0 mmol) **1** analog zu 2. a) mit 20.5 mmol *p*-Tolylolithium um. Nach gewohnter Aufarbeitung fanden sich in der wäbr. Phase 8.6 mmol Chlorid und als organ. Rückstand 1.35 g hellbraunes, alsbald erstarrendes Öl. Aus diesem resultierten nach Umlösen aus Petroläther 0.70 g (49%) Benzhydryl-*p*-tolylketon (**22b**) vom Schmp. 98–98.5°C, die mit einem aus Diphenylacetylchlorid und Toluol bereiteten Vergleichspräparat²⁰⁾ (Schmp. 99.5°C) ohne Depression schmolzen. NMR: Tab. 2.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.35 Gef. C 88.12 H 6.37

¹H-NMR-Spektrenvergleich der Ketone **4**, **18b** und **22b**: Die chem. Verschiebungen δ (gegen TMS, in $CDCl_3$, 100 MHz) und Zuordnungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Für die Strukturbestätigung sind folgende Befunde wichtig: 1) Bei **22b** bilden die Protonen H^a, die

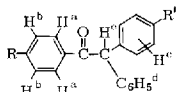
¹⁸⁾ S. F. Acree, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 2753 (1904).

¹⁹⁾ A. Werner, Ber. Deut. Chem. Ges. **39**, 1278 (1906).

²⁰⁾ C. F. Koelsch, J. Amcr. Chem. Soc. **54**, 2049 (1932).

bei allen drei Ketonen unter dem Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe bei besonders niedrigen Feldstärken absorbieren, in erster Näherung den A-Teil eines AB-Systems und damit wegen des Wegfalls der m-Kopplung ein gegenüber den beiden übrigen Verbindungen vereinfachtes Aufspaltungsmuster. 2) Die Protonen H^c und H^d bilden bei **4** und **22b** wegen der Äquivalenz der Phenylgruppen ein gemeinsames Singulett, bei **18b** hingegen nicht. 3) Bei **22b** sind die Protonen H^a, bei **18b** ist hingegen das Singulett der Protonen H^c infolge der Abschirmung durch die Methylgruppe gegenüber dem Grundkörper **4** zu höherem Feld verschoben.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ in ppm) der Ketone **4**, **18b** und **22b**



Verbindung		H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	CH ₃
4	R = H ^b R' = H ^c	8.0–7.9 (m)	7.5–7.2 (m)		7.22 (s)	5.99 (s)	—
18b	R = H ^b R' = CH ₃	8.03–7.9 (m)	7.46–7.0 (m)	7.10 (s)	7.22 (s)	5.97 (s)	2.26 (s)
22b	R = CH ₃ R' = H ^c	7.9–7.8 (scheinb. d)	7.28–7.08 (m)		7.21 (s)	5.96 (s)	2.30 (s)

c) *Versuchte Umsetzung von 6a*: 2.67 g (10 mmol) **1** und 1.27 g (15 mmol) Piperidin in 60 ml Trapp-Mischung versetzte man bei –70°C mit 25 mmol n-BuLi, rührte 3 h bei Raumtemp. weiter, fügte nach erneutem Abkühlen auf –70°C 50 mmol *p*-Tolylolithium (1.08 M in Äther) zu und ließ anschließend über Nacht langsam auf Raumtemp. kommen. Der vorsichtigen Hydrolyse schloß sich die in 3. beschriebene Aufarbeitung an; sie erbrachte 1.90 g (83%) **7a** vom Schmp. 56–58°C (roh) bzw. 63°C (aus Petroläther), identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich; das Keton **18b** war nicht nachweisbar.

7. *Umsetzung von Lithium-2,2-dichlor-1,1,2-triphenyläthylat (21) mit n-Butyllithium*: 1.71 g (5 mmol) **21** (H statt Li) in 60 ml Trapp-Mischung versetzte man bei –70°C tropfenweise mit 10.5 mmol n-Butyllithium (1.61 M), hielt weitere 2 h bei –70°C und erwärmte anschließend auf –50°C, worauf man mit Methanol/Eisessig im Überschuß solvolysierte. Die mit wäbr. NaHCO₃-Lösung extrahierte organ. Phase lieferte nach üblicher Aufarbeitung 1.5 g ölige Kristalle, aus denen man durch 2maliges Umlösen aus Äthanol 0.95 g (70%) reines **4** (–**22a**) vom Schmp. 131–132°C gewann (Mischprobe, IR-Spektrenvergleich).

[112/73]