

ÜBER 1,ω-DI-H-PERCHLORPOLYENE AUS TRANS-DICHLORÄTHYLEN DURCH OXYDATIVE KUPPLUNG*

G. KÖBRICH und H. BÜTTNER

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 1 October 1968; Received in the UK for publication 7 October 1968)

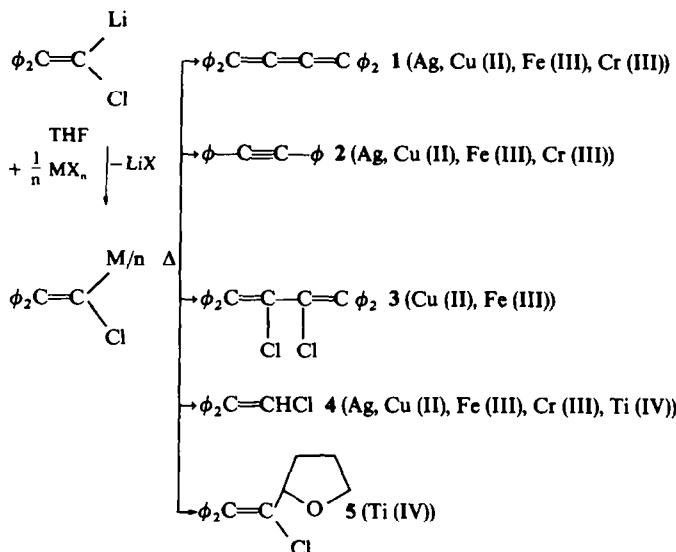
Zusammenfassung—Eine stereospezifische Synthese von *trans*-1,ω-Di-H-perchlorpolyenen $H_2(CCl)_n$ ($n = 4, 6, 8, 12$ und 16) aus *trans*-Dichloräthylen durch wiederholte oxydative Kupplung wird beschrieben. Die Dimerisierung fußt auf der Bildung stabiler *trans*-Dichlorvinyllithium-Abkömmlinge bei der Tief-temperaturmetallierung zugehöriger Chlorolefine und ihrer Kupplung mit überschüssigem $FeCl_3$. Auch die Verknüpfung von Substraten ungleicher Kettenlängen ist so möglich. Die oxydative Oligomerisierung nutzt die leicht zugänglichen 1,ω-Di-Li-perchlorpolyene, wie $Li_2(CCl)_4$, und deren beidseitige Kupplung in Gegenwart der zugehörigen monometallierten Spezies. Physikalische Eigenschaften der Polychlorpolyene werden beschrieben und Bildungsmechanismen erörtert.

Abstract—A stereospecific synthesis of *trans*-1,ω-di-H-perchloro polyenes $H_2(CCl)_n$ ($n = 4, 6, 8, 12$, and 16) from *trans*-dichloro ethylene by repeated oxidative couplings is reported. The dimerization entails a low-temperature metalation of chloro olefinic substrates to give stable *trans*-dichloro-vinylolithium compounds, which are coupled by excess $FeCl_3$. Mixed dimerization products are available from lithium organyls of different chain lengths. An oxidative oligomerization has been realized by the both-end coupling of 1,ω-di-Li-organyls, the preparation of which is given. Physical properties of the polychloro-polyenes are described and the mechanism of their formation is discussed.

EINLEITUNG

α -HALOGENVINYLLITHIUM-VERBINDUNGEN bilden mit Schwermetallsalzen in THF tiefer Temperatur die zugehörigen Schwermetallorganyle, deren spontane oder thermische Zersetzung zu zahlreichen Produkten führen kann.² Das Wechselspiel zwischen Art und Menge des Metalls und der Natur des organischen Restes stellt sich als reizvolles, von uns seit mehreren Jahren verfolgtes^{3,4} mechanistisches Problem. Zwei grundsätzliche Reaktionsweisen, im nachstehenden Schema am Beispiel des 1-Chlor-2,2-diphenylvinyllithiums skizziert,⁴⁻⁶ unterscheiden sich durch die Rolle des α -Halogens: Es wird entweder mit dem Metall abgelöst, dann entstehen Produkte (1, 2), die für carbenoide Reaktionen typisch sind;² oder das Halogen verbleibt als Substituent, und es resultieren Verbindungen (3, 4, 5), wie sie entsprechend aus anderen Vinylmetall-Substraten denkbar, bei Silber^{4,7} und Kupfer-Derivaten^{8,9} teilweise auch nachweisbar sind. Zum letztgenannten Typ gehört die nachfolgend beschriebene Kupplungsreaktion des *trans*-Dichlorvinyllithiums und seiner Dichlorvinylogen mit Eisen(III)chlorid. Sie ist zur gezielten Synthese bislang unbekannter Polychlorpolyene von präparativem Interesse. Das Prinzip² und wesentliche Einzelheiten¹⁰ wurden schon früher kurz mitgeteilt.

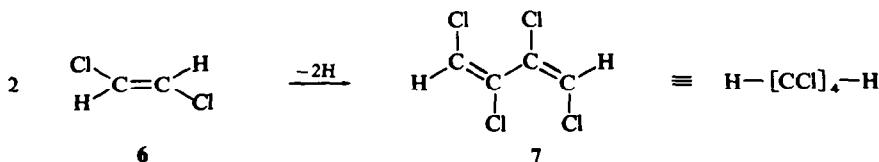
* Stabile Carbenoide XXXVI.—XXXV. Mitteilung: Lit.¹



Kupplung zu Dimeren

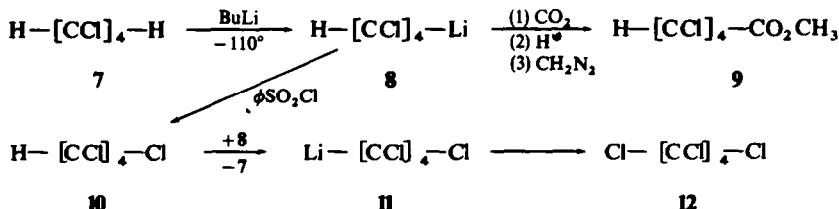
1,2,3,4-Tetrachlor-butadien (7). Beim Einbringen ätherischen Eisen(III)chlorids in THF-gelöstes *trans*-Dichlorvinyllithium, dargestellt durch Tieftemperatur-Metallierung von *trans*-Dichloräthylen (**6**),¹¹ bildet sich bei -110° unter Wärmeentwicklung eine tiefdunkelrote Lösung. Ihre Erwärmung auf Raumtemperatur erbringt das flüssige, nach gaschromatographischer Prüfung einheitliche 1,2,3,4-Tetrachlorbutadien-Isomere **7** (Ausb. bis zu 85%). Die Verbindung wurde kürzlich auch von russischen Autoren erwähnt;¹² ein strukturell unspezifiziertes flüssiges Isomeres¹³ und ein festes 1,4-Di-H-perchlorbutadien^{13,14} sind schon länger bekannt.

Die Bildung von **7** aus **6** ist summarisch—ähnlich etwa der Glaser-Kupplung von Acetylenen—eine oxydative, genauer dehydrierende Kupplung:

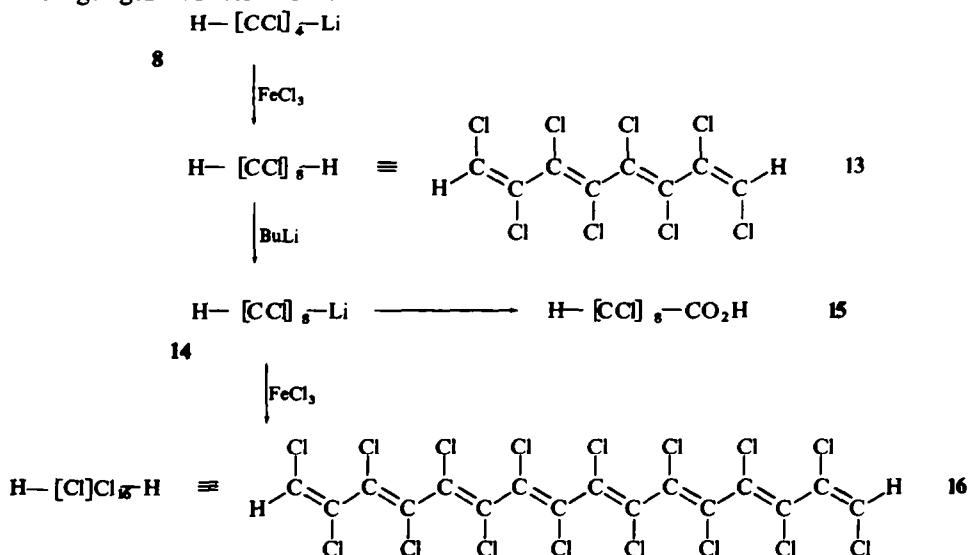


Wegen der Symmetrie des Dichloräthylen-Moleküls enthält auch das Produkt beidendig die Gruppierung $=\text{CHCl}$ und lässt sich deshalb durch Tieftemperatur-Metallierung mit *n*-Butyllithium (BuLi) in die zugehörige Lithium-Verbindung **8** überführen.* Nachfolgende Carboxylierung und Veresterung liefert 92% eines einheitlichen Esters der erwarteten Zusammensetzung **9**. Mit Benzolsulfochlorid als Chlorüberträger¹⁶ entsteht aus **8** 1-H-Perchlor-butadien (**10**)¹⁴—jedoch nur im Falle rascher Vereinigung der Reaktanten. Bei langsamer Zugabe von Absangreagenz bleibt schon gebildetem **10** hinreichend Zeit, um mit noch vorliegender Lithium-Verbindung **8** unter Ummetallierung Perchlor-butadienyl-lithium (**11**) zu formieren, das nachfolgend zu Perchlor-butadien^{14,17} (**12**) chloriert wird.

* Zur Bildung stabiler α -halogenierter Lithium-polyene s. Lit.¹⁵

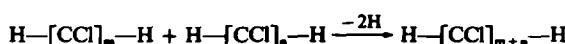


Höhere 1,ω-Di-H-perchlorpolyene. Die genannten Befunde gestatten die weitere schrittweise Verdoppelung der Kohlenstoffkette: Eisen(III)chlorid kuppelt Tetrachlor-butadienyllithium (8) zum kristallinen 1,8-Di-H-perchlor-octatetraen (13) (Ausb. 67%). Dieses wird gleichfalls durch BuLi zur Lithium-Verbindung 14 metalliert, deren Carboxylierung zur Säure 15 und deren Eisensalz-Kupplung zum farblosen 1,16-Di-H-perchlor-hexadecaoctaen (16) führt. Der gescheiterte Versuch zur weiteren Reduplikation ist vermutlich der Schwerlöslichkeit von 16 unter den Metallierungsbedingungen zuzuschreiben.

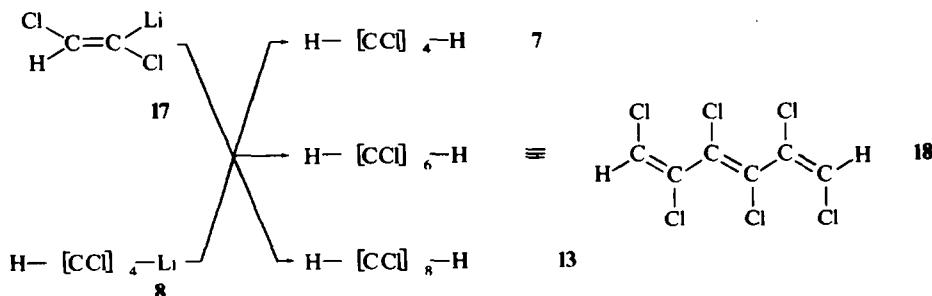


Nach gaschromatographischer und spektroskopischer Analyse treten keine zu 13 und 16 strukturisomeren Verbindungen auf; die Kupplung verläuft also stereospezifisch. Neben dem Dimerisierungsprodukt findet sich rückgewonnenes Substrat, auch wenn sich die zugehörigen Lithiumorganyle annähernd quantitativ bilden. Offensichtlich konkurriert mit der Kettenverknüpfung eine Absättigung der intermediären Metallorganyle durch Wasserstoff.

Kupplung von Substraten unterschiedlicher Kettenlänge. Zwischenglieder der voranstehend beschriebenen Polyvinylen sind durch Kupplung zweier Substrate mit unterschiedlicher Kettenlänge erhältlich:



So resultiert aus äquimolaren Mischungen von trans-Dichlorvinyllithium (17) und Tetrachlor-butadienyllithium (8) das bei 44–45° schmelzende 1,6-Di-H-perchlor-hexatrien (18)* neben dem Octatetraen 13 (aus der Kupplung von 8 allein) und dem Butadien 7.



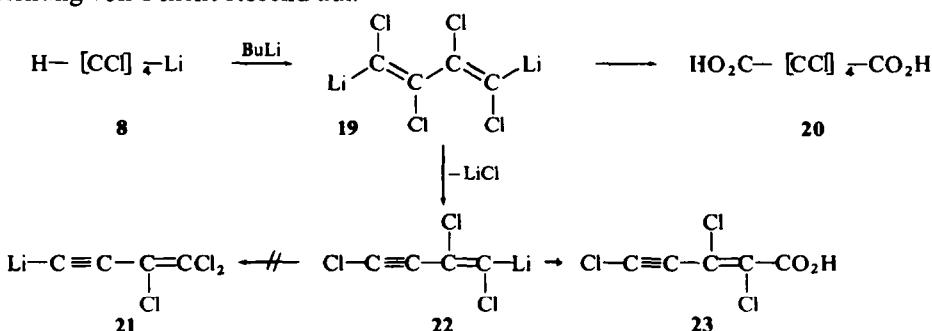
Die drei Verbindungen—säulenchromatographisch leicht trennbar—entstehen nicht im statistisch erwarteten Verhältnis (Tabelle 1). Es überwiegt das Butadien 7, das sowohl aus zwei C₂-Bausteinen als auch durch H-Absättigung der C₄-Einheit gebildet wird.

TABELLE 1. KUPPLUNGS-AUSBEUTEN AUS ÄQUIMOLAREN MISCHUNGEN VON 8 + 17 (REL.-%)

	H- $[\text{CCl}]_4$ -H	H- $[\text{CCl}]_6$ -H	H- $[\text{CCl}]_8$ -H
berechnet:	25	50	25
gefunden:	39	35	26
	40	33	27

Kupplung zu Oligomeren

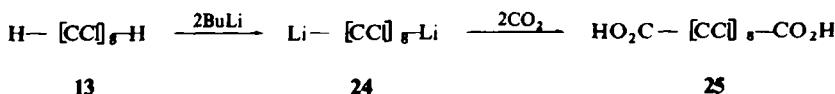
Dimetallierte Intermediate. Eine andere Variante der Kupplung basiert auf der glatten Zweitmetallierung von Lithiumorganylen durch ein zweites Mol BuLi. So entsteht aus 8 das Di-Li-butadien 19, dessen Carboxylierungsprodukt die einheitliche Dicarbonsäure 20 darstellt (Ausb. 91%). Die Zweitmetallierung verläuft rasch aber deutlich langsamer als der erste Metallierungsschritt und tritt deshalb bei der Darstellung von 8 nicht störend auf.



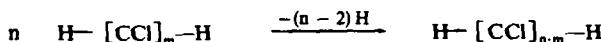
* Ein flüssiges, mittelständig *cis*-verknüpftes¹⁸ und ein festes, möglicherweise mit 18 identisches Isomeres¹⁹ sind beschrieben.

Aus der Umsetzung von 7 mit 2 Mol BuLi bei -82° entsteht eine instabile Mono-carbonsäure $C_5HCl_3O_2$ vom Zers.-P. 114° mit einer für disubstituierte Acetylene charakteristischen IR-Absorption bei 2210 cm^{-1} . Ihr dürfte die Struktur 23 als Folgeprodukt des interessanten Perchlor-2-äthinyllithiums (22) zukommen, welches seinerseits durch LiCl-Abspaltung aus 19 hervorgeht. Dieser Bildungsweg macht verständlich, warum die negative Ladung des potentiellen Carbanions am Vinyl-und nicht am Acetylen-Kohlenstoff erscheint. Eine denkbare Ummetallierung von 22 zum Perchlorvinyl-äthinyllithium (21) lässt sich ausschliessen: die dann zu erwartende Carbonsäure 21 (CO_2H statt Li) schmilzt bei $90-92^\circ$.²⁰

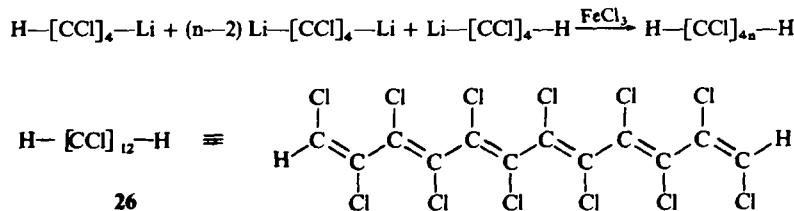
Aus dem Octatetraen 13 bereitet man gleichsinnig das Di-Li-organyl 24 und hieraus mit CO_2 die Dicarbonsäure 25.



Kupplung des Di-Li-organyls 19. Kuppeln die 1,ω-Di-Li-organyle beideng mit Eisensalz, so lässt sich eine Variante der Kettenknüpfung konzipieren, die eine "dehydrierende Oligomerisierung" des Ausgangsolefins vorstellt:



Aus Mischungen von mono- und dimetallierter Spezies—sie sind aus den Polyen-Substraten und x Mol BuLi ($1 < x \times 2$) in jedem beliebigen Verhältnis erhältlich—sollten Oligomere hervorgehen, deren durchschnittliche Kettenlänge vom Mischungsverhältnis der beiden Metallverbindungen gesteuert wird, also mit wachsendem Anteil an Mono-Li-organyl absinkt. Die zuvor beschriebene Dimerisierung ist der eine Grenzfall, der andere die Kupplung von ausschliesslich dimetalliertem Substrat zu Polymeren.



Das Experiment bestätigt: Die gemeinsame Kupplung von Mono- und Di-Li-butadien (8 und 19) ergibt die Oligomeren, darunter 1,12-Di-H-perchlor-dodecahexaen (26). Ihre Ausbeuten mindern sich mit wachsendem Anteil an Di-Li-organyl zugunsten sehr schwerlöslicher Verbindungen, wahrscheinlich Mischungen langerkettiger Homologer. Diese verhalten sich wie Polymere und widersetzen sich gängigen Trennmethoden zur Zerlegung in einheitliche Substanzen (Tabelle 2).

TABELLE 2. PRODUKTE AUS DER KUPPLUNG VON 8 + 19

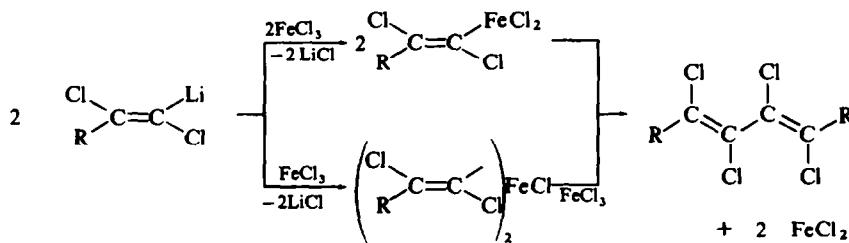
Mol-Verh. 8:19	Ausbeute an H-[CCl] _{4n} -H (% d.Th., bez. auf Substrat 7)				
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	Polymere
2	15	43	13	11	8
1	6	26	10	9	20
0.5	6	21	8	6	37

Die erwähnte Absättigung der C-Metallvalenzen durch Wasserstoff besorgt eine teilweise Überführung von Di- in Monometallorganyl. Daher entstehen die Oligomeren nicht im statistischen Verhältnis, wie es sich aus der Zusammensetzung des Substratgemisches errechnet, sondern es überwiegt das Dimerisat (Tabelle 2).

Es sei angemerkt, dass die Darstellung reiner Polychlorpolyene der Anwendung überschüssigen Eisensalzes bedarf. Mit weniger als äquimolaren Mengen FeCl_3 ist die Kupplung von einer Dechlorierung begleitet, und es entstehen Produkte mit einer Dreifachbindung. Über diese ebenfalls synthetisch brauchbare Variante wird später berichtet.²¹

Bildungsmechanismus, Stereochemie und physikalische Eigenschaften der Polychlorpolyene

Zum Kupplungsmechanismus. Eisen(III)chlorid bildet aus *trans*-Dichlorvinyllithium und seinen Dichlorvinylogen bei tiefer Temperatur stabile σ -Vinyleisen-Verbindungen;²¹ sie kuppeln beim Erwärmen zu Dimeren bzw. Oligomeren. Je nachdem Metallorganyle RFeCl_2 oder/und R_2FeCl vorliegen, wird die Reaktion summarisch durch die nachstehenden Gleichungen beschrieben. Das resultierende Eisen(II)-Salz ist im Produkt quantitativ nachweisbar.

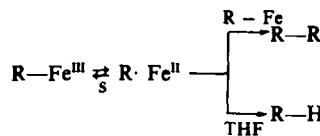


Die relativ unpolaren C-Schwermetall-Valenzen tendieren in aprotischen Medien zu homolytischer Spaltung; ob freie Radikale auftreten, ist ein altes Problem.^{4, 22-28} Die meist leichte Isomerisierung von Alkenyl-Radikalen²⁹⁻³² bietet der Untersuchung von Vinyl-Metall-Verbindungen ein zusätzliches, stereochemisches Kriterium. So sprechen stereospezifische Dimerisierungen von Silber- und Kupfer-Derivaten gegen freie Radikal-Intermediate. Über Vinyl-eisen-Verbindungen gibt es bislang keine, über andere σ -Eisenorganyle nur spärliche, auf zweiwertiges Eisen beschränkte Angaben.^{33, 34} Für die hier diskutierte Kupplung ist die beobachtete Stereospezifität notwendige, doch nicht hinreichende Bedingung zum Ausschluss freier Vinylradikale: Das schwere α -Halogen dürfte ihre Stereoisomerisierung um

Größenordnungen verlangsamen, wie die stereoselektiven Folgereaktionen der aus α -Bromzimtsäure-perestern gebildeten Radikale bestätigen.³⁵

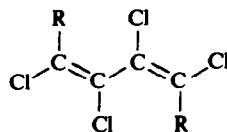
Gegen freie Radikale sprechen aber die hohen Dimeren-Ausbeuten in Gegenwart von THF als potentem H-Donator. Sie vermindern sich durch zusätzlich angebotenes Cumol nicht zugunsten des H-Absangproduktes (s. Versuchsteil). In die gleiche Richtung weisen die in Qualität und Quantität wechselnden Produkte bei vorgegebenem Substrat und Variation des Schwermetalls (s. Einleitung).

Wir nehmen an, dass die kupplenden Vinylreste den Wirkungsbereich des Metalls nicht verlassen. Eine—möglicherweise reversibel—aus dem Eisenorganyl gebildete Spezies 27 mit moderierter Radikalaktivität erklärt befriedigend die Konkurrenz zwischen Dimerisierung und H-Absättigung.

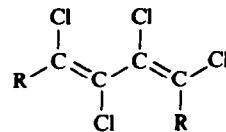


27

Zur Stereochemie der Kupplung. Die bisherige Betrachtung setzte stillschweigend eine Dimeren-Knüpfung unter Konfigurationserhalt an beiden beteiligten Kohlenstoffen voraus. Weniger plausibel, aber denkbar wäre eine Konfigurationsinversion entweder an beiden (Formel 28) oder an nur einem der beiden Zentren (Formel 29). Der letztgenannte Fall ergäbe Polyene mit ungleichwertigen endständigen Wasserstoffen. Er lässt sich ausschliessen, weil die Polyene nur ein NMR-Signal zeigen (Tabelle 3) und nach der Metallierung einheitliche Carbonsäuren ergeben. Zudem müsste die Kupplung der 1,4-Di-Li-Verbindung 19, entgegen der Beobachtung, von jedem Oligomeren mehr als ein Isomeres liefern.



28



29

TABELLE 3. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER POLYCHLORPOLYENE $\text{H}-[\text{CCl}]_n-\text{H}$

n	Schmp. (°C)	NMR-Signal (τ ; in CCl_4)	UV-Absorptionen (in Hexan)	
			[in $\text{m}\mu$; (ϵ)]	
4	-41 bis -39	3.53	211 (16,400)	235 (4000)
6	44-45	3.51	213.5 (22,300)	243 (6200)
8	60-61 (54.5-55.5) ^a	3.51	214 (27,000)	248 (9000)
12	180.5-181.5	3.48	214 (38,000)	252 (14,300)
16	253.5-255 (Z.)	3.07 ^b	215 (51,400)	255 (21,000)

^a Dimorphie.^b In THF.

Auch die Inversion an beiden beteiligten Kohlenstoffen ist nicht haltbar: Aus den Kupplungsprodukten (im einfachsten Fall: 28, R = H) könnten keine oberhalb -100° beständigen Lithiumorganyle entstehen, wie sie tatsächlich auftreten, da sich Verbindungen mit *trans*-Anordnung von Li und Cl schon unterhalb -100° unter LiCl-Abspaltung zersetzen.¹¹

Die Kupplungsprodukte sind also sicher all-*trans*-konfiguriert. Ihre endständigen Chloratome sind *cis*-ständig zur Kohlenstoffkette angeordnet; dies ist nach Molekülmodellen die Konfiguration grösstmöglicher sterischer Hinderung.* Die Koplana-rität benachbarter Doppelbindungen ist weder in *cisoider* noch in *transoider* Orientie- rung realisierbar (Abb. 1), nur windschiefe Konformationen sind möglich. Diese

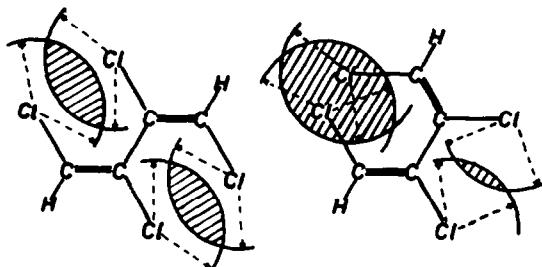


ABB. 1 Überlappung der van der Waals-Radien von all-*trans*-Polychlorpolyenen in *cisoider* und *transoider* Anordnung (Kovalenzradien nach Pauling³⁷).

Situation ist bei nur zwei Doppelbindungen als einfachstem Fall, so für Perchlorbutadien,^{14, 36} wohlbekannt. Der Winkel zwischen beiden Doppelbindungs-Ebenen wird vom Ausmass der sterischen Substituentenhinderung bestimmt und beträgt maximal 90° . Für die höheren Polychlorpolyene ist eine windschiefe Konformation mit hohem Ordnungsgrad vorstellbar, bei der sich die dritte fünfte usw. Doppel- bindung planparallel zur ersten, die vierte, sechste usw. Doppelbindung planparallel zur zweiten einstellt. Auf diese Weise entstehen zwei verzahnte Treppen mit hori- zontal versetzten Stufen (Abb. 2). Diese, aber auch jede andere denkbare Kon- formation gestattet keine durchlaufende Konjugation. Daher sind auch die länger- kettigen Verbindungen farblos.

UV-Spektren spiegeln diese Modellbetrachtung sehr eindrucksvoll (Tabelle 3; Abb. 3). Alle Homologen ergeben den gleichen Kurvenzug mit einem fast lagekon- stanten Maximum im $210\text{ m}\mu$ -Bereich und einer längerwelligen Schulter, die sich von $235\text{ m}\mu$ beim Butadien 7 pro zusätzlicher Doppelbindung nur um wenige $\text{m}\mu$ bathochrom verschiebt und für unendlich lange Ketten einem Grenzwert um $260\text{ m}\mu$ zustrebt (Tabelle 3). Der Vergleich mit der UV-Kurve des *trans*-Dichloräthylens lässt keinen Zweifel an der Wechselbeziehung benachbarter Polyenddoppelbindungen im angeregten Zustand. Gemeinsamer Chromophor ist offenbar die windschiefe Butadien-Einheit, die weiteren Alkenylreste fungieren, wie die Halogene,^{14, 38} als Auxochrome.

Die molaren Extinktionskoeffizienten ε wachsen erwartungsgemäss mit steigender Zahl chromophorer Gruppen pro Molekül. Bei doppelter Zahl von π -Bindungen werden die ε -Werte der Maxima weniger und die der Schultern mehr als verdoppelt (Tabelle 3).

* Ähnlich der in Perchlor-polyenen, für die die nachfolgende Überlegung daher ebenfalls gilt.

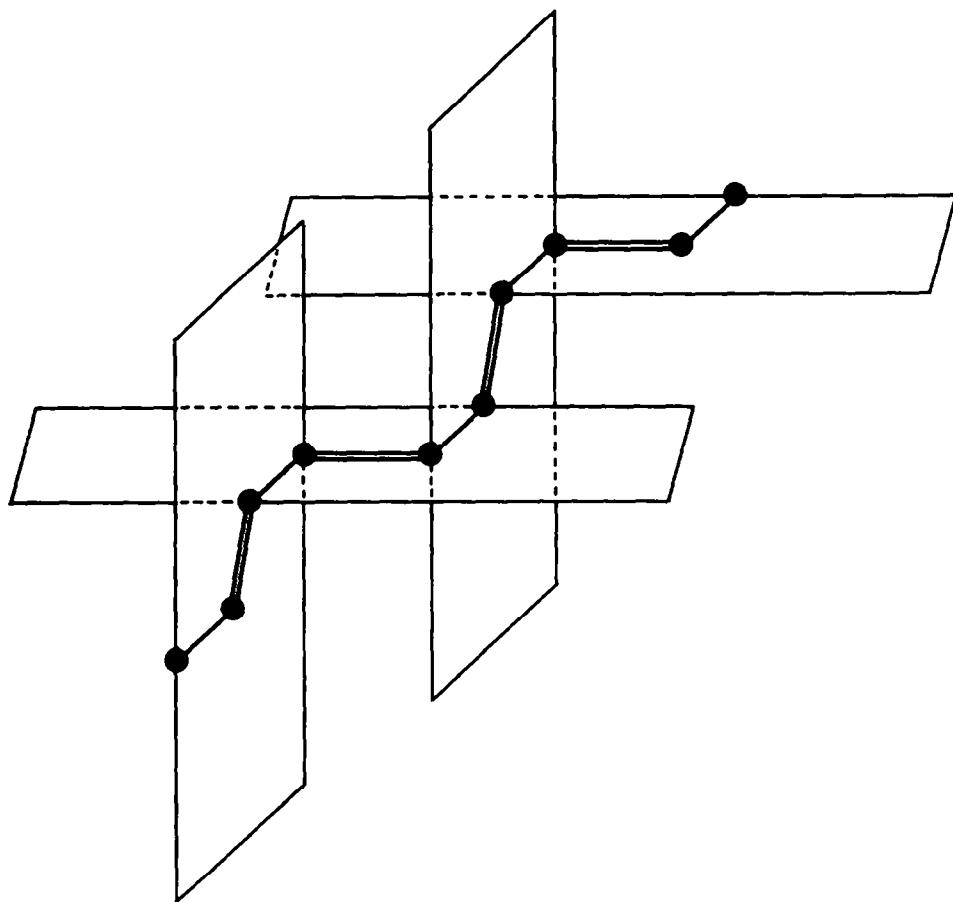
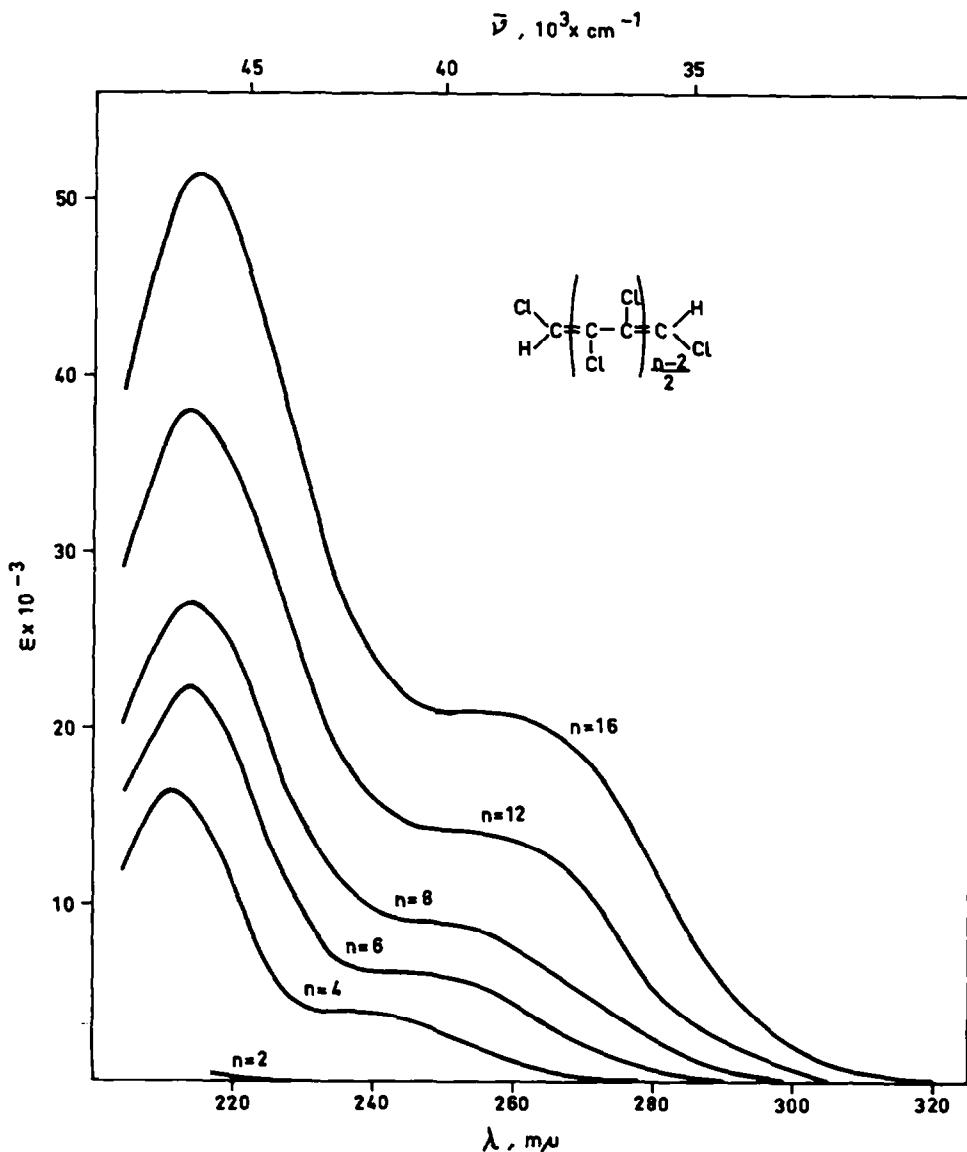


ABB. 2 Windschiefe Zwei-Treppen-Konformation von Polychlorpolyenen (die Winkelung zwischen beiden Treppen-Ebenen ist willkürlich mit 90° angenommen).

TABELLE 4. MASSENSPEKTREN DER MOLEKÜLIONEN VON POLYCHLORPOLYENE N H—[CCl]_n—H

n	M (m/e)	Relative Intensitäten (oben: berechnet, darunter: gefunden)									
		M	M + 2	M + 4	M + 6	M + 8	M + 10	M + 12	M + 14	M + 16	M + 18
4	190	75.0	≡ 100	50.0	11.1						
		78.8	≡ 100	47.7	9.2						
6	284	50.0	≡ 100	83.3	37.0	9.3					
		51.7	≡ 100	78.2	31.3	5.1					
8	378	31.7	86.0	≡ 100	66.7	27.7	7.5				
		33.9	91.3	≡ 100	63.2	24.6	4.7				
16	754	4.5	23.7	59.3	92.3	≡ 100	80.0	48.9	23.4	8.7	2.6
		5.5	23.3	64.0	96.5	≡ 100	74.2	41.0	16.6	6.7	2.7

ABB. 3 UV-Spektren der Polychlorpolyene $H-[CCl]_n-H$ (in n-Hexan)

Massenspektren. Wegen der ähnlichen analytischen Daten der Polyene bilden die Molekelpeaks ihrer komplizierten Massenspektren eine wertvolle Sicherung der Bruttoformeln. Allein für das Molekülion des Hexadecaoctaens 16 mit 16 Halogenen sind, wenn man nur die beiden Chlorisotope, nicht aber die C-Isotope berücksichtigt, theoretisch 17 Linien zu erwarten. Die zehn intensivsten—mit dem schwachen Molekelpunkt M , $m/e = 754$ ($H-[^{12}C^{35}Cl]_{16}-H$), und der stärksten Absorption $m/e = 762$ ($M + 8$)—sind tatsächlich zu beobachten. Ihr Intensitätsverhältnis ergibt sich³⁹ aufgrund der relativen Isotopenhäufigkeit $^{35}Cl/^{37}Cl \cong 3$ aus dem

Binom (3 + 1).¹⁶ Die so berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein. Sie sind zusammen mit entsprechenden Daten für einige niedere Homologe in Tabelle 4 zusammengestellt.*

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Allgemeines

Die Schmpp. sind korrigiert. Tieftemperaturmetallierungen (mit ca. 2 m petrolätherischem BuLi) in Trapp-Mischung (THF/Äther/Petroläther im Verh. 4:1:1) und Carboxylierungen geschahen unter N₂ oder Argon als Schutzgas nach früheren Angaben⁴⁰ in Dreihalskolben (0·1–1·0 l), die mit Tropftrichter, mechan. Rührer und Tieftemperaturthermometer bestückt waren. Eisen(III)chlorid wurde bei 220–300° im Chlorstrom umsublimiert,⁴¹ *trans*-Dichloräthylen fraktioniert destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Zur Säulenchromatographie diente Al₂O₃ (Woelm, neutral) der Akt. Stufe I. Gaschromatographische Analysen führte man an einem Gerät 1520 B (Varian-Aerograph) mit Flammenionisations-Detektor aus; die quantitative Auswertung geschah nach Eichkurven, die man aus Testlösungen mit definierten Mengen an innerem Standard gewonnen hatte. Ein Autoprep A 700 (Aerograph) wurde für präparative Trennungen eingesetzt; IR: Modell 21 oder 221 (Perkin-Elmer); NMR (soweit nicht anders vermerkt in CCl₄ mit TMS als innerem Standard): A-60 (Varian); Massenspektren: CH4 (Atlas); UV: Modell 350 (Perkin-Elmer) oder SP 800 (Leitz-Unicam). Die Mikroanalysen führte die analytische Abteilung unseres Institutes aus.

(2) Darstellung von 1,4-Di-H-perchlor-butadien (7)

trans-Dichloräthylen (19·4 g; 0·2 Mol) in 360 ccm Trapp-Mischung versetzte man bei –110° (±3°) in 1 Stde. mit 0·2 Mol BuLi und hielt weitere 75 Min. bei der gleichen Temp. In anderen 135 Min. liess man 53·5 g (0·33 Mol) FeCl₃, gelöst in 200 ccm Äther, eintropfen und erwärmt die tiefdunkelrote Mischung nach weiteren 90 Min. bei –110° durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemp. Dann versetzte man mit 100 ccm verd. HCl, wusch die abgetrennte organ. Phase nochmals mit verd., wässr. HCl, neutralisierte sie durch Schütteln mit NaHCO₃-Lösung und Wasser und zog nach dem Trocknen (MgSO₄) das Solvens ab. Der flüss. Rückstand ergab bei der fraktion. Destillation an einer Füllkörper-(mit V2A-Wendeln) oder Mikrodrehbandkolonne gaschromatographisch reines Butadien 7 vom Sdp.₇₆₀ 172–173°, Sdp.₁₆ 63–64°, n_D^{20} 1·5272; Schmp. –41 bis –39°; Ausb. 76% (isoliert) bzw. 85% (nach gaschromatogr. Analyse des Rohproduktes an einer 1·5 m-Säule SE 30, 80–275° mit 10°/Min und Diphenyl als innerem Standard). IR (Kapillarfilm): 3080 (C—H), 1630 cm^{–1} (C=C); übrige Spektren: Tabellen 3 und 4. [C₄H₄Cl₄ (191·9) Ber: C, 25·04; H, 1·05; Cl, 73·91; Gef: C, 25·29; H, 1·33; Cl, 73·45%].

In der wässr. Phase wurden mit n/10 KMnO₄ nach Reinhardt-Zimmermann 182 mMol (91%) Fe⁺ ermittelt.

(3) 1-Li-4-H-perchlor-butadien (8)

(a) *Darstellung.* 3·84 g (20 mMol) des Butadiens 7 in 90 ccm Trapp-Mischung versetzte man bei –110° in 10 Min. mit 20 mMol BuLi und führte die Lösung weitere 90 Min. bei der gleichen Temp. weiter.

(b) *Carboxylierung.* Man versetzte bei –110° in üblicher Weise⁴⁰ mit überschüss. gepulvertem Trockeneis und erwärmt nach weiteren 15 Min. im Kältebad langsam auf Raumtemp. Die gewohnte Aufarbeitung ergab als Säureteil ein schwach gelbes Öl, welches nicht kristallisierte. Nach der Veresterung mit überschüss. Diazomethan in Äther resultierten 4·82 g (97%) farbloses 9 (Reinheit: 95%), das man zur Entfernung letzter Verunreinigungen an einer 20 cm-Füllkörperkolonne mit V2A-Wendeln destillierte. Sdp.₁₅ 119–120°, n_D^{20} 1·5254; IR (Kapillarfilm) 1745 (C=O), 1630 und 1570 cm^{–1} (C=C); NMR: τ 3·57 (s, 1H) und 6·11 (s, 3H) [C₆H₄Cl₄O₂ (249·9) Ber: C, 28·83; H, 1·61; Cl, 56·75; Gef: C, 29·06; H, 1·78; Cl, 56·65%].

(c) *Umsetzung mit Benzolsulfochlorid.* Aus 1·92 g (10 mMol) Substrat 7 nach (3a) bereitetes Lithiumorganyl 8 versetzte man bei –110° langsam (ca. 1 Stde.) mit 1·95 g (11 mMol) Benzolsulfochlorid, das in 20 ccm Äther gelöst war, hielt weitere 60 Min. bei dieser Temp. und zersetzte nach allmählichem Erwärmen auf –20° mit überschüss. Methanol. Der nach üblicher Aufarbeitung verbliebene organ. Rückstand wurde mit Petroläther (bis 40°) an 200 g Al₂O₃ chromatographiert. Das Eluat (0·85 g, 65% von 5·0 mMol) war laut

* Herrn Privatdozent Dr. G. Ege danken wir vielmals für die Ausrechnung der theoretischen Werte an einer Rechenanlage.

Gaschromatogramm fast reines **12** neben wenig **10**; nach der Rektifizierung erhielt man eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 78–79°, deren Brechungsindex (n_D^{20} 1.5559, Lit. 1.5560¹⁴) und IR-Spektrum (DMS-Kartei) mit Lit.-Angaben für Perchlor-butadien (**12**) übereinstimmten [C_4Cl_6 (260.8) Ber.: C, 18.42; Cl, 81.57; Gef.: C, 18.57; Cl, 81.54%].

In einem anderen Versuch versetzte man 5.0 mMol **8** bei –120° in einem Guss mit 1.0 g (5.7 mMol) Benzolsulfochlorid in 10 ccm Äther. Die Temp. stieg auf –115° und wurde weitere 150 Min. gehalten. Bei analoger Weiterverarbeitung eluierte man bei der Chromatographie an 200 g Al_2O_3 , zunächst 40 mg (3%) **12** (Mischchromatogramme), danach 280 mg (25%) **10**, n_D^{20} 1.5421 (nach Mikrodestillation) (Lit. n_D^{20} 1.5516¹⁴), dessen IR-Spektrum mit dem einer von Roedig *et al.* synthetisierten Probe übereinstimmte.* IR (Kapillarfilm): 3080 (C—H), 1620 und 1570 cm^{-1} (C=C) [C_4HCl_5 , (226.3) Ber.: C, 21.23; H, 0.45; Cl, 78.33; Gef.: C, 21.58; H, 0.65; Cl, 78.46%].

(d) *Kupplung mit $FeCl_3$.* Das aus 9.60 g (50 mMol) Substrat **7** in 300 ccm Trapp-Mischung nach (3a) bereitete **8** versetzte man bei –110° im Laufe von 40 Min. mit einer Lösung von 1.62 g (0.1 Mol) $FeCl_3$, in 70 ccm Äther und rührte die dunkelrote Mischung eine weitere Stde. nach, bevor man sie in 2 Stdn. auf Raumtemp. kommen liess und der Weiterbehandlung nach (2) unterwarf. Bei der Chromatographie des organ. Rückstandes an Al_2O_3 mit Petroläther traten—nach rückgewonnenem Substrat—6.16 g (64%) **13** aus, die aus Methanol farbl. Kristalle vom Schmp. 60–61° bildeten. Die gelegentlich aus dem gleichen Solvens isolierten Nadeln vom Schmp. 54.5–55.5° wandelten sich beim Stehen oder Animpfen in die höherschmelzende Form um; die Dimorphen ergaben identische IR-Spektren. IR (KBr): 3080 (C—H), 1630 und 1590 cm^{-1} (C=C); übrige Spektren: Tabellen 3 und 4 [$C_8H_2Cl_8$ (381.8) Ber.: C, 25.17; H, 0.53; Cl, 74.30; Gef.: C, 25.40; H, 0.69; Cl, 74.53%]. Nach gaschromatograph. Ausbeutebestimmung enthielt das Rohprodukt 25% **7** und 67% **13** (Bedingungen wie bei (2)).

(e) *Kupplung mit $FeCl_3$ in Gegenwart von Cumol.* Man metallierte 1.87 g (9.7 mMol) Substrat **7**, gelöst in 40 ccm THF, 10 ccm Äther und 10 ccm gereinigtem³¹ Cumol nach (3a) mit 9.7 mMol BuLi und setzte die Mischung gemäss (3d) mit 3.2 g (19.7 mMol) $FeCl_3$ in 25 ccm Äther um. Nach gaschromatogr. Analyse (Bedingungen wie bei (2)) enthielt das Rohprodukt 20% Substrat **7** und 67% Dimeres **13**.

(4) 1-Li-8-H-perchlor-octatetraen (14)

(a) *Darstellung und Carboxylierung.* 1.12 g (2.93 mMol) in 24 ccm Trapp-Mischung gelöstes Substrat **13** versetzte man bei –110° in 5 Min. mit 2.93 mMol BuLi und rührte die farblose Mischung bis zur Carboxylierung eine Stde. nach. Die Aufarbeitung ergab als Neutralteil 0.46 g unreines Substrat **13** zurück (teilweise kristall. bräunliches Öl vom Schmp. 53–58° (nach Abpressen auf Ton), Mischprobe). Als Säureanteil isolierte man 0.75 g (Rohausb. 60%) zartgelbes **15** vom Schmp. 96–107° (roh) bzw. 120–121° (nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther (50–70°) mit Aktivkohle) [$C_9H_2Cl_8O_2$ (425.8) Ber.: C, 25.39; H, 0.47; Cl, 66.62; Gef.: C, 25.54; H, 0.61; Cl, 66.38%]; IR (KBr): 1715 (C=O), 1620, 1585 und 1565 cm^{-1} (C=C).

(b) *Umsetzung mit $FeCl_3$.* 3.82 g (10 mMol) Substrat **13** wurden in 90 ccm Trapp-Mischung gelöst und bei –110° in 5 Min. mit 10.3 mMol BuLi versetzt. Nach weiteren 3 Stdn., während derer das zartgrüne **14** teilweise ausfiel, versetzte man tropfenweise mit 3.2 g (19.7 mMol) $FeCl_3$ in 30 ccm Äther, rührte die Mischung eine weitere Stde. bei –110° und erwärmt sie sodann auf Raumtemp. Von dem nach der Abtrennung geringer Mengen unlöslicher Polymerer verbleibenden organ. Rückstand bereitete man ein Adsorbat an Al_2O_3 (mit Benzol), das man säulenchromatographisch auf trennte in 1.49 g (39%) Substrat **13** vom Schmp. 54–56° (Mischprobe) (Elution mit Petroläther) und 1.27 g (33%) **16** (Elution mit Petroläther unter Zusatz von 5% Benzol), Schmp. 253.5–255° (Zers.) (aus Benzol oder Trichloräthylen umkristallisiert). IR (KBr): 3080 (C—H), 1640, 1630, 1590 und 1575 cm^{-1} (C=C); übrige Spektren: Tabellen 3 und 4 [$C_{16}H_2Cl_{16}$ (761.5) Ber.: C, 25.24; H, 0.26; Cl, 74.50; Gef.: C, 25.00; H, 0.25; Cl, 74.39%].

(5) Gemeinsame Kupplung der Lithiumorganyle **8** und **17**

Je 15.0 mMol *trans*-Dichloräthylen und **7** wurden in 90 ccm Trapp-Mischung gelöst und bei –110° innerhalb von 15 Min. mit 30.0 Mol BuLi versetzt. Die Weiterbehandlung mit 10.4 g (64.1 mMol) $FeCl_3$ in 50 ccm Äther folgte der Vorschrift (3d). Bei der Säulenchromatographie (450 g Al_2O_3) gewann man mit Petroläther nach dem Butadien 7.120 g (4.2 mMol) farbloses **18**, Schmp. 44–45° (aus Methanol); IR (KBr): 3080, 1640 und 1600 cm^{-1} (C—H bzw. C...C); übrige Spektren: Tabellen 3 und 4 [$C_6H_2Cl_6$ (286.8) Ber.: C, 25.13; H, 0.70; Cl, 74.17; Gef.: C, 25.33; H, 0.91; Cl, 74.13%]. Zuletzt wurden 1.13 g (3.0 mMol) **13** vom Schmp. 57.5–59° eluiert (Mischprobe mit dem Produkt aus (3d)). Die gaschromatographische Analyse ergab

* Herrn Prof. Dr. A. Roedig, Würzburg, danken wir herzlich für ein Vergleichsspektrum.

folgende Ausbeuten (in Klammern die Werte aus einem Kontrollansatz): 5.3 (5.4) mMol 7, 4.8 (4.5) mMol 18 und 3.6 (3.6 mMol 13) 13 (1.5 m-Säule QF1, 80–250° mit 8%/Min.; *p*-Bromanisol als innerer Standard).

(6) 1,4-Di-Li-perchlor-butadien (19) und -octatetraen (24)

(a) *Darstellung von 19.* 1.92 g (10 mMol) 7 in 48 ccm Trapp-Mischung versetzte man bei –110° im Laufe von 10 Min. mit 20.3 mMol BuLi und rührte bis zur Carboxylierung 140 Min. bei der gleichen Temp. weiter. Nach 15 Min. erwärme man auf Raumtemp. und isolierte aus dem abgetrennten Säureteil 2.56 g (91%) gelbliches, nach Sublimation (160–180/10^{–2} Torr) und Kristallisation aus Ameisensäure (mit Aktivkohle) farbloses 20, das bei 202° sinterte und bei 207–208° unter Zers. schmolz. IR (KBr): 1715 und 1580 cm^{–1} (C=O bzw. C=C); UV (Methanol): λ_{max} 214, $\lambda_{\text{sch.}}$ 244 mμ; Massenspektrum (m/e und relat. Intensität): 278 (72.8), 280 (100), 282 (47.8), 284 (7.1) (M); 261 (77.4), 263 (100), 265 (47.2), 267 (8.4) (M—OH); 243 (100), 245 (97.8), 247 (31.0) (M—Cl); 233 (77.0), 235 (100), 237 (47.1), 239 (8.4) (M—CO₂H).

(b) *Dimettallierung des Butadiens 7 bei –82°.* 0.96 g (5.0 mMol) 7 löste man in 25 ccm THF und 5 ccm Petroläther und versetzte bei –82° (±3°) tropfenweise (ca. 10 Min.) mit 10.1 mMol BuLi. Nach weiteren 80 Min. unterwarf man die Mischung der Carboxylierung und üblichen Aufarbeitung. Als Säureteil resultierte nach Abziehen von Lösungsmitteln und wenig Valeriansäure (bei 50°/2 Torr) 1.0 g braunes, teilweise erstarrendes Öl. Nach dem Kühlen auf 0° und Abpressen auf Ton verblieben 0.7 g (70%) bräunliches 23 vom Roh-Schmp. 106–111°, aus Petroläther farbl. Nadeln vom Schmp. 113.5–114 (Zers.); IR (KBr): 2210 (C≡C) und 1700 (C=O) cm^{–1}; Massenspektrum: m/e 198 (100%), 200 (96.7), 202 (30.9) (M); ferner Fragmentpeaks der Massenzahlen von M—OH, M—CO, M—Cl und M—CO₂H [C₅HCl₃O₂ (199.4) Ber: C, 30.11; H, 0.51; Cl, 53.34 Gef: C, 30.33; H, 0.70; Cl, 53.01%].

(c) *Darstellung von 24.* Man fügte zu 1.91 g (5.0 mMol) 13, gelöst in 36 ccm Trapp-Mischung, bei –110° tropfenweise (20 Min.) 10.0 mMol BuLi zu, carboxylierte nach einer Wartezeit von 4 Std. und liess nach weiteren 20 Min. auf Raumtemp. kommen. Der Säureteil bestand aus 2.19 g schmieriger Kristalle, die man 4 mal mit je 20 ccm heissem Petroläther (60–70°) digerierte. Zurück blieben 1.64 g (70%) 25, nach Umkristallisieren aus Ameisensäure (mit Aktivkohle) farbl. Kristalle, die ab 253° sinterten und bei 262.5–264° unter Zers. schmolzen [C₁₀H₂Cl₈O₄ (469.8) Ber: C, 25.57; H, 0.43; Cl, 60.38; Gef: C, 25.54; H, 0.53; Cl, 60.54]. IR (KBr): 1710 (C=O), 1620 und 1560 cm^{–1} (C=C).

(7) *Oligomerisierungen mit 1,4-Di-Li-perchlor-butadien (19)*

Man metallierte 3.84 g (20.0 mMol) 7 in 90 ccm Trapp-Mischung nach Vorschrift (6a), jedoch mit 26.8 mMol BuLi, und hielt 150 Min. bei –110°, bevor man in die Mischung während 40 Min. 9.2 g (56.6 mMol) FeCl₃ in 50 ccm Äther eintropfen liess. Man rührte weitere 90 Min. nach, erwärme dann in der gleichen Zeit auf Raumtemp. und hydrolysierte mit verd. wässr. HCl. Nach Filtration eines THF-unlöslichen Feststoffes (0.30 g, Zers. zwischen 315 und 325°) und Weiterbehandlung wie bei (2) eluierte man bei der Säulenchromatographie des organ. Rückstandes (200 g Al₂O₃) mit Petroläther (60–70°) die Polyene 7 und 13, bei Zusatz von 3% Benzol zum Laufmittel 0.50 g (13%) 26, ferner bei Zusatz von 6% Benzol 0.41 g (11%) des Polyens 16 (identifiziert durch Misch-Schmp. bzw. Misch-Chromatogramme). Nach gas-chromatograph. Analyse lagen im Rohprodukt 15% 7 und 43% 13 vor (jeweils bezogen auf 20 mMol Substrat 7) (1.5 m-Säule QF1, 80–225° mit 12%/Min.; *p*-Bromanisol als innerer Standard). Die Ergebnisse analoger Verss. unter Verwendung von 30.0 bzw. 33.8 mMol BuLi und 61.3 bzw. 70.2 mMol FeCl₃ verzeichnet Tabelle 2. Das Dodecahexaen 26 erhält man nach Umlösen aus Äthanol und Sublimation (150°/2 Torr) in farbl. Kristallen vom Schmp. 180.5–181.5°; IR (KBr): 3080 (C—H), 1630 und 1580 cm^{–1} (C=C); übrige Spektren: Tabellen 3 und 4. [C₁₂H₂Cl₁₂ (571.6) Ber: C, 25.21; H, 0.35; Cl, 74.43; Gef: C, 25.23; H, 0.49; Cl, 74.24%].

Danksagung—Für die Aufnahme zahlreicher Spektren und Gaschromatogramme sind wir Fräulein Dr. D. Krauss, Frau S. Schneider, Frau G. Rissmann, Herrn Dr. Ch. Wünsche und Fräulein I. Sieburger zu grossem Dank verpflichtet. Unser Dank gilt weiter der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln sowie der Badischen Anilin und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, und der Dynamit Nobel AG, Rheinfelden, für die Überlassung von Chemikalien.

LITERATUR

¹ R. H. Fischer und G. Köbrich, *Chem. Ber.* **101**, 3230 (1968).

² G. Köbrich et al., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967).

- ³ G. Köbrich, *Chimia, Aarau* **19**, 52 (1965).
- ⁴ G. Köbrich, H. Fröhlich und W. Drischel, *J. Organomet. Chem.* **6**, 194 (1966); H. Fröhlich, Dissertation, Univers. Heidelberg (1964).
- ⁵ M. Fariborz, Diplomarbeit, Univers. Heidelberg (1968).
- ⁶ H. Büttner, Dissertation, Univers. Heidelberg (1968).
- ⁷ G. M. Whitesides und C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4541 (1966).
- ⁸ T. Kauffmann und W. Sahm, *Angew. Chem.* **79**, 101 (1967).
- ⁹ G. M. Whitesides, J. SanFilippo, jr., C. P. Casey und E. J. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5302 (1967).
- ¹⁰ G. Köbrich und H. Büttner, *Naturwissenschaften* **54**, 491 (1967).
- ¹¹ G. Köbrich und K. Flory, *Chem. Ber.* **99**, 1773 (1966).
- ¹² G. M. Mkryan, N. A. Papazyan, E. S. Voskanyan, D. G. Rafaelyan und G. A. Chukhaddzhan, *Armyansk. Khim. Zh.* **19**, 192 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 10, 479 (1966).
- ¹³ E. Müller und F. Hüther, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 589 (1931).
- ¹⁴ A. Roedig und R. Kloss, *Liebigs Ann.* **612**, 1 (1958).
- ¹⁵ G. Köbrich, W. E. Breckoff und W. Drischel, *Ibid.* **704**, 51 (1967).
- ¹⁶ G. Köbrich, *Chem. Ber.* **92**, 2981 (1959).
- ¹⁷ O. Fruhwirth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1700 (1941).
- ¹⁸ A. Roedig und K. Kiepert, *Liebigs Ann.* **593**, 55 (1955).
- ¹⁹ A. N. Akopyan und V. S. Aslamazyan, *Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Khim. Nauk* **14**, 329 (1961); *Chem. Abstr.* **57**, 9638 (1962).
- ²⁰ A. Roedig, H. G. Kleppe und G. Märkl, *Chem. Ber.* **95**, 1245 (1962).
- ²¹ G. Köbrich und H. Büttner, *Tetrahedron* **25**.
- ²² E. A. Bickley und J. H. Gardner, *J. Org. Chem.* **5**, 126 (1940); L. Joseph und J. H. Gardner, *Ibid.* **5**, 61 (1940).
- ²³ C. E. H. Bawn und R. Johnson, *J. Chem. Soc.* 3923 (1960); C. E. H. Bawn und F. J. Whitby, *Ibid.* 3926 (1960).
- ²⁴ R. G. R. Bacon und H. A. O. Hill, *Quart. Rev.* **19**, 95 (1965).
- ²⁵ F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen und G. Grau, *Chem. Ber.* **97**, 794 (1964).
- ²⁶ H. Hashimoto und T. Nakano, *J. Org. Chem.* **31**, 891 (1966).
- ²⁷ K. Yamamoto, K. Nakanishi und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **7**, 197 (1967); H. P. Thronsdæn, W. Metlesics und H. Zeiss, *Ibid.* **5**, 176 (1966).
- ²⁸ M. Nilsson und O. Wennerström, *Tetrahedron Letters* 3307 (1968).
- ²⁹ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963); E. L. Cochran, F. J. Adrian und V. A. Bowers, *Ibid.* **40**, 213 (1964).
- ³⁰ J. A. Kampmeier und R. M. Fantazier, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1959 (1966).
- ³¹ L. A. Singer und N. P. Kong, *Tetrahedron Letters*, 2089 (1966); *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5213 (1966).
- ³² O. Simamura, K. Tokumaru und H. Yui, *Tetrahedron Letters* 5141 (1966).
- ³³ G. Wittig und G. Klar, *Liebigs Ann.* **704**, 91 (1967); s. auch B. Sarry, *Angew. Chem.* **79**, 537 (1967), **80** 972 (1968).
- ³⁴ M. Dub, *Organometallic Compounds* 2. Aufl. Vol. 1; S. 193, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1966).
- ³⁵ L. A. Singer und N. P. Kong, *Tetrahedron Letters* 643 (1967).
- ³⁶ K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 227 (1942).
- ³⁷ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung* S. 233. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1962).
- ³⁸ A. Roedig und E. Klappert, *Liebigs Ann.* **605**, 126 (1957).
- ³⁹ K. Biemann, *Mass Spectrometry* S. 65, McGraw-Hill, New York (1962).
- ⁴⁰ G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 670 (1966); G. Köbrich und W. Drischel, *Tetrahedron* **22**, 2621 (1966); Lit.¹¹
- ⁴¹ O. Höninghschmid, L. Birckenbach und R. Zeiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 1473 (1923).