

CHRISTOPH RÜCHARDT und HELMUT TRAUTWEIN

Radikalumlagerungen, III¹⁾

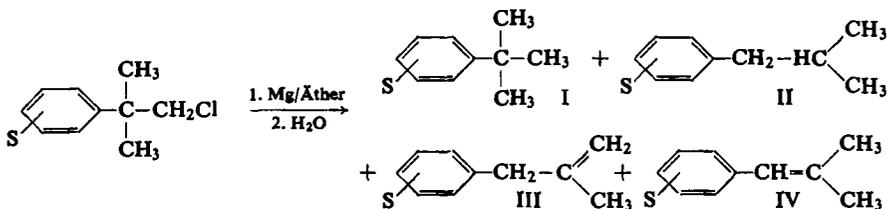
Über das Auftreten von Radikalen bei der Bildung von Grignard-Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

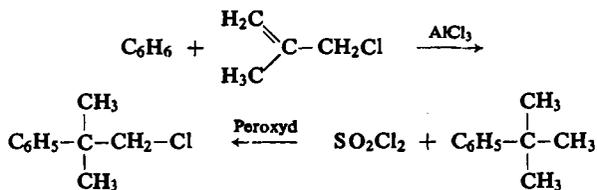
(Eingegangen am 20. Oktober 1961)

Bei der Darstellung von Neophylmagnesiumchlorid²⁾ bilden sich 1–6% Isobutylbenzol (II), 3-Phenyl-isobuten-(1) (III) und β,β -Dimethyl-styrol (IV). Es wird gezeigt, daß diese Kohlenwasserstoffe durch Umlagerung der intermediär auftretenden β -Phenyl-isobutyl-Radikale (V) in Phenyl-tert.-butyl-Radikale (VI) und deren Disproportionierung entstehen. Die umgelagerten Radikale nehmen auch an der Dimerenbildung teil. Das normale Grignard-Produkt wird nicht oder nur unwesentlich durch Isomere verunreinigt.

In vorangehenden Mitteilungen¹⁾ wurde die Darstellung isomerenfreier β -Aryl-isovaleraldehyde aus β -Aryl-isobutylmagnesiumhalogeniden und Orthoameisensäureester beschrieben. Nach Hydrolyse der gleichen Grignard-Verbindungen ließen sich im Gaschromatogramm neben den substituierten tert.-Butylbenzolen (I) 1–6% dreier Nebenprodukte feststellen. Ein Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen unabhängig synthetisierter Proben¹⁾ ließ vermuten, daß es sich dabei im Isobutylbenzol (II), 3-Phenyl-isobuten-(1) (III) und β,β -Dimethyl-styrol (IV) bzw. deren substituierte Vertreter handelt. Dies wurde später bewiesen (s. u.).



Es war daher zu befürchten, daß die beschriebenen β -Aryl-isovaleraldehyde¹⁾ durch Aryl-pivalaldehyde verunreinigt waren. Da dies zu einer Verfälschung der Ergebnisse der radikalischen Aldehyddecarbonylierung¹⁾ geführt hätte, wurde die Nebenreaktion näher untersucht.



¹⁾ I. bzw. II. Mittel.: C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 94, 2599, 2609 [1961].

²⁾ Der β -Phenyl-isobutyl-Rest wird oft mit Neophyl-Rest abgekürzt.

Die Reinheit der Ausgangsverbindungen war gaschromatographisch gesichert. Auf verschiedenen Wegen hergestellte Proben von β -Phenyl-isobutylchlorid¹⁾ unterschieden sich nicht im IR-Spektrum.

A. ZUM MECHANISMUS DER UMLAGERUNGSREAKTION

β -Aryl-isobutyl- oder Neophylverbindungen²⁾ besitzen in verschiedenartigsten Reaktionen starke Tendenz zur Umlagerung. Zwischen folgenden Wegen als Ursache der Isomerisierung mußte daher unterschieden werden:

1. Schwermetall-Verunreinigungen im Magnesium lösen eine KHARASCH-Reaktion und damit verbundene Radikalumlagerung aus³⁾.
2. Bei der Bildung der Grignard-Verbindung aus Alkylhalogenid und Magnesium treten Radikale auf⁴⁾, deren Umlagerung¹⁾ zur Bildung der Isomeren führt.
3. Ähnlich wie Neophylchlorid mit Natrium über eine Carben-Zwischenstufe zu isomerisierten Kohlenwasserstoffen führt, entstehen mit Magnesium in einer Nebenreaktion das Carben und seine Folgeprodukte⁵⁾.
4. Die Grignard-Verbindung selbst isomerisiert sich im Zuge einer Carbanion-Umlagerung⁶⁾ zu Phenyl-tert.-butylmagnesiumchlorid.
5. Bei der Zersetzung der Grignard-Lösung tritt eine isomerisierende Zwischenstufe auf.

Zur Prüfung von Weg 1 wurden Versuche mit Magnesiumproben verschiedener Reinheit (s. Versuchsteil) unternommen, deren Ergebnisse in Tab. 1 summarisch wiedergegeben sind. Es zeigt sich, daß selbst dreifach sublimiertes Magnesium, in dem spektroskopisch keine Schwermetallspuren nachweisbar waren, eine ähnliche Ausbeute an Umlagerungsprodukten lieferte wie normales Grignard-Magnesium oder Magnesium in Gegenwart von Spuren Kobalt(II)-chlorid. Die KHARASCH-Reaktion ist daher nicht für die Isomerisierung verantwortlich.

Eine *Isomerisierung der Grignard-Verbindung* schien unwahrscheinlich⁶⁾, da aus einem primären Carbanion⁷⁾ ein weniger stabiles tertiäres hervorgehen müßte, sie sollte aber auch experimentell ausgeschlossen werden. Der geringe, in seiner Richtung für Carbanion-Umlagerungen⁶⁾ unerwartete Substituenteneinfluß^{7a)} spricht dagegen

³⁾ a) W. H. URRY und M. S. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1438 [1944]; b) W. H. URRY und N. NICOLAIDES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5163 [1952]; c) W. B. SMITH und J. D. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2734 [1961]; d) L. H. SLAUGH, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2734 [1961].

⁴⁾ a) M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 61 ff., Prentice Hall Inc., New-York 1954; b) T. T. TSAI, W. E. MCEWEN und J. KLEINBERG, J. org. Chemistry **26**, 318 [1961].

⁵⁾ F. C. WHITMORE, C. A. WEISGERBER und A. C. SHABICA, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1469 [1943]. a) H. PHILIP, J. KEATING, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 523.

⁶⁾ H. E. ZIMMERMANN und A. ZWEIG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1196 [1961]; E. GROVENSTEIN und L. P. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2537 [1961]; M. S. SILVER, P. R. SHAFER, J. E. NORDLANDER, C. RÜCHARDT und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2646 [1960]. Weit eingehender als diese Wanderungen vom Kohlenstoff zu einem benachbarten Carbanion wurden diejenigen Umlagerungen untersucht, bei denen die wandernde Gruppe vom Stickstoff oder Sauerstoff abgelöst wird. Die einschlägigen Zitate finden sich bei G. WITTIG, Angew. Chem. **63**, 15 [1951]; **66**, 10 [1954]; Experientia [Basel] **12**, 41 [1956]; **14**, 389 [1958]; U. SCHÖLLKOPF und W. FABIAN, Liebigs Ann. Chem. **642**, 1 [1961].

⁷⁾ Obwohl die C-Mg-Bindung beträchtlichen kovalenten Charakter besitzt, sei diese vereinfachte Beschreibung gestattet.

^{7a)} Der Substituenteneinfluß liegt nahe an der Fehlergrenze.

Tab. 1. Hydrolyse von *p*-X-Neophylmagnesiumchloriden^{a)}

Nr.	X	Mg-Sorte ^{b)}	mg Atom Mg	mMol RCl	Ausb. an Kohlen- wasserstof- fen % d. Th.	% Umlage- rung im Produkt	Anzahl der Versuche
1	H	1	11.6	12.0	34—64	0.3—0.9	6
2	H	2	11.6	12.0	69	0.5—1.2	2
3	H	3	12.2	12.0	52—54	0.9—1.0	2
4	H	4	12.0	11.5	20—50	0.4—3.0	4
5	H ^{c)}	1	12.0	12.0	54	2.8	1
6	H ^{d)}	1	11.6	12.0	49	0.6	1
7	Cl	1	12.0	11.9	65—68	0.9—1.5	2
8	CH ₃ O	1	12.0	11.9	66—73	6.2—7.1	3

a) dargestellt in 10 ccm siedendem Äther; b) s. Versuchsteil; 4 = dreifach sublimiert; c) in siedendem Tetrahydrofuran; d) in Gegenwart von 4.8 mg Kobalt(II)-chlorid.

(s. Tab. 1, Nr. 7 und 8). Zudem wurde eine Grignard-Lösung 60 Stdn. gekocht, wobei in etwa 12stdg. Abstand Proben entnommen, hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert wurden. Ihre Zusammensetzung war innerhalb der Fehlergrenze unverändert.

Um zu entscheiden, ob die Isomerisierung während der Bildung oder der Hydrolyse der Grignard-Verbindung eintritt, setzten wir vor der Hydrolyse Tetralin zu, das größtenteils i. Vak. wieder abdestilliert wurde. Die Umlagerungsprodukte ließen sich neben etwas tert.-Butylbenzol nur im Destillat nachweisen, während die Hydrolyse des Destillationsrückstandes reines tert.-Butylbenzol lieferte. Die Isomerisierung tritt daher *während* der Grignard-Bildung ein.

WHITMORE⁵⁾ hatte gezeigt, und wir können es bestätigen, daß bei der Umsetzung von Neophylchlorid mit Natrium III, IV und 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan (ca. 11%) entstehen. Ähnliche Ergebnisse für Neopentylhalogenide wurden kürzlich⁸⁾ mit einem Carben-Mechanismus gedeutet. Um zu entscheiden, ob *Carben-Bildung* während der Reaktion von Neophylchlorid mit Magnesium als Nebenreaktion eintritt, mußten die Umlagerungsprodukte eindeutig charakterisiert werden; insbesondere mußte überprüft werden, ob 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan gebildet wird. Aus einer im 1-Mol-Ansatz durchgeführten Synthese der β -Phenyl-isovaleriansäure durch Carboxylierung von Neophylmagnesiumchlorid ließen sich 8% Kohlenwasserstoffe isolieren. Laut gaschromatographischer Analyse enthielt das Gemisch 57.3% tert.-Butylbenzol (I), 7.8% Isobutylbenzol (II), 13.5% 3-Phenyl-isobuten-(1) (III) und 21.3% β,β -Dimethyl-styrol (IV). Ein künstliches Gemisch der Kohlenwasserstoffe I—IV gleicher Zusammensetzung besaß ein identisches IR-Spektrum, in welchem die für 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan charakteristische Bande⁹⁾ bei 1015/cm abwesend war. I—IV ließen sich durch charakteristische Banden identifizieren (s. Versuchsteil). Aus α -Methyl-styrol durch Umsetzung mit Methylenjodid und Kupfer-Zink-Legierung¹⁰⁾

⁸⁾ L. FRIEDMANN und J. G. BERGER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 500 [1961]; P. S. SKELL und A. P. KRAPCHO, J. Amer. chem. Soc. **83**, 754 [1961].

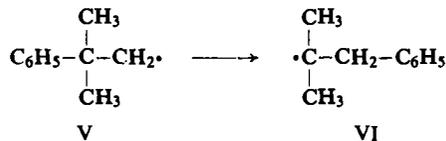
⁹⁾ F. S. BRIDSON-JONES, G. D. BUCKLEY, L. H. CROSS und A. P. DRIVER, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2999.

¹⁰⁾ a) H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 [1959]; b) R. S. SHANK und H. SHECHTER, J. org. Chemistry **24**, 1825 [1959].

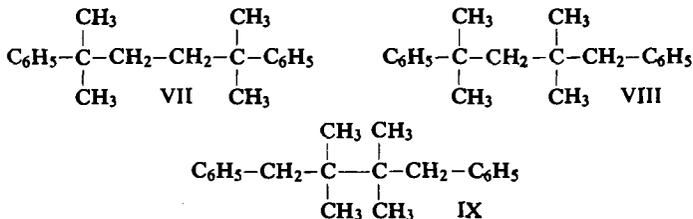
gewonnenes 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan war auch im Gaschromatogramm neben den Kohlenwasserstoffen I–IV leicht nachweisbar. Wurde es der Reaktion von Neophylchlorid mit Magnesium zugesetzt, so konnte es im Gaschromatogramm des Hydrolysates der Grignard-Verbindung wieder quantitativ erfaßt werden. Die Nebenreaktion über ein Carben ist damit als Ursprung der Umlagerungsprodukte ausgeschlossen.

B. ZUM AUFTRETEN VON RADIKALEN BEI DER GRIGNARD-REAKTION

Die geschilderten Versuchsergebnisse sprechen per exclusionem für das Auftreten von β -Phenyl-isobutyl-Radikalen (V) und deren Umlagerung¹⁾ in Phenyl-tert.-butyl-Radikale (VI) während der Bildung von Neophylmagnesiumchlorid. Der geringe Substituenteneinfluß steht damit im Einklang.



Ohne eindeutigen Beleg wird meist angenommen⁴⁾, daß die Bildung von Grignard-Verbindungen über Radikale bzw. Radikalketten abläuft. So führte KHARASCH^{4a)} u. a. Disproportionierungsprodukte und Dimere auf Radikale zurück, die an der Oberfläche des Magnesiums gebunden bleiben. Das Auftreten der Neophyl-Umlagerung kann als zusätzliches Beweisstück¹¹⁾ gewertet werden. Die Radikale scheinen zur Isomerisierung nicht frei in der Lösung vorliegen zu müssen, da auch in den Dimeren das umgelagerte Molekülskelett nachgewiesen wurde. Aus der präparativen Synthese der β -Phenyl-isovaleriansäure (s. o.) wurde in 10% d. Th. Ausbeute ein Gemisch der Dimeren VII–IX isoliert. Mittels der Kernresonanz-Spektroskopie war es möglich,



zu analysieren, inwieweit sich die Dimeren von den Radikalen V und VI ableiten. Die Spektren der synthetischen Proben von VII und IX zeigten, daß die chemische Verschiebung der Methylengruppe in Benzylstellung (IX), $\tau = 7.37$, wesentlich von der Verschiebung der Methylengruppe in VII ($\tau = 8.67$) verschieden ist. Etwa 90% V und 10% VI waren in die Dimeren eingegangen. Dabei fällt auf, daß das in der gleichen Reaktion isolierte Gemisch der flüchtigen Kohlenwasserstoffe I–IV wesentlich weitergehend (43%, s. S. 1199) isomerisiert war. Das Radikal VI zieht offensichtlich die Disproportionierung der Dimerisation vor, während V nicht disproportionieren kann.

¹¹⁾ H. C. DUFFIN, E. D. HUGHES und C. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1959, 2734; J. D. BACKHURST, E. D. HUGHES und C. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1959, 2742.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

β-Phenyl-isobutylchlorid sowie dessen *p-Methoxy-* und *p-Chlor-Derivate* wurden, wie früher beschrieben, dargestellt¹⁾.

Darstellung und Hydrolyse substituierter β-Phenyl-isobutylmagnesiumchloride: In einen mit Stickstoff gefüllten 25-ccm-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler füllte man ca. 12 mg-Atom *Magnesium*, 10 ccm absol. Äther und 12 mMol *Alkylhalogenid*. Die Reaktion ließ sich mit 2–3 Tropfen Methyljodid starten und bei 40–45° Badtemp. während etwa 3 Stdn. zu Ende bringen. Nach Abkühlen im Eisbad wurde mit verd. Salzsäure oder wäßr. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die abgetrennte wäßr. Schicht wurde zweimal mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde getrocknet und in einer kleinen Brücke abgedampft, der Rückstand zur Gaschromatographie eingesetzt.

Gaschromatographische Analyse: Die Analysen wurden durchgeführt, wie früher beschrieben¹⁾. Es konnten jedoch keine Kupferkolonnen verwendet werden, da sich nicht umgesetztes Neophylchlorid darin in 3-Phenyl-isobuten-(1) (III) und β,β-Dimethylstyrol (IV) zersetzt. Es wurde daher mit einer 2-m-Stahlkolonne und Didecylphthalat als flüssiger Phase bei maximal 160° gearbeitet; unter diesen Bedingungen war das Ausgangsmaterial stabil. Die substituierten Isobutylbenzole wurden nur unvollständig von den tert.-Butylbenzolen getrennt, während die beiden Olefine als gut getrennte Zacken erschienen.

Reinheit der Magnesium-Proben: Probe 1 waren Magnesiumspäne nach GRIGNARD der Firma Merck, Proben 2 und 3 waren kommerzielle Präparate unbekannter Herkunft. Probe 4 war dreifach subl. Magnesium der Firma Dow Chemicals Corp¹²⁾. Folgende Fremdelemente wurden spektrographisch^{12a)} nachgewiesen, wobei *sp* Spur, *l* sehr wenig, *2* wenig bedeutet.

Probe 1: Cu (*l*), Fe (*l*), Si (*sp*), Mn (*l*)

Probe 2: Cu (*sp*), Fe (*2*), Ca (*sp*), Mn (*sp*)

Probe 3: Cu (*l*), Fe (*l*), Si (*sp*), Mn (*sp*)

Probe 4: bis auf eine Spur Ca frei von Spurenelementen

Weitere Elemente waren nicht nachweisbar, insbesondere weder Cr, Ni noch Co.

Abhängigkeit der Ausbeute an umgelagerten Kohlenwasserstoffen von der Reaktionsdauer: Aus 30 mMol β-Phenyl-isobutylchlorid und 30 mg-Atom Magnesium (Probe 1) wurde in 50 ccm Äther unter Stickstoff die Grignard-Verbindung hergestellt. Während 60stdg. Kochen bei 50° Badtemp. wurden im Abstand von 12 Stdn. 10-ccm-Proben entnommen und mit je 10 ccm verd. Salzsäure hydrolysiert. Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse wurden durchgeführt, wie oben beschrieben. Probe 1 enthielt 1.3%, Probe 2 1.1%, Probe 4 0.8% und Probe 5 0.9% isomerisierte Kohlenwasserstoffe II–IV.

Destillation der Kohlenwasserstoffe II–IV mit Tetralin vor der Hydrolyse von β-Phenyl-isobutylmagnesiumchlorid: Zur Grignard-Lösung aus 60 mMol *Neophylchlorid* und 60 mg-Atom *Magnesium* in 55 ccm Äther ließ man 30 ccm fraktioniertes *Tetralin* (1.5% Verunreinigung durch eine im Gaschromatogramm nicht störende Verbindung) einfließen, worauf der Äther bei Normaldruck und 25 g Tetralin i. Vak. (Sdp.₁₁ 79°) abdestilliert wurden. Die Vorlage wurde mit Methanol/Trockeneis gekühlt. Sämtliche Arbeitsgänge führten wir unter Stickstoff durch. Der hydrolysierte Rückstand wurde wie üblich aufgearbeitet. Im abdestil-

¹²⁾ Eine Analyse dreifach sublimierten Magnesiums der gleichen Firma wurde bereits von anderer Seite^{3d)} beschrieben.

^{12a)} Verdampfung im Gleichstrom-Kohlebogen bei 8 Amp. nach F. HEGEMANN und A. SCHÖNTAG, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 48, 170 [1953]. Nachweisgrenze 0.001–0.0001 %.

lierten Tetralin befanden sich laut Gaschromatogramm neben 2.9 mMol (4.8%) *tert.-Butylbenzol* 1.1 mMol (1.8%) *II-IV*, während im hydrolysierten Anteil 38.7 mMol (64.5%) *tert.-Butylbenzol* frei von *II-IV* nachgewiesen wurden.

Darstellung von β -Phenyl-isovaleriansäure und Isolierung der Nebenprodukte: 167 g (1.00 Mol) *Neophylchlorid* wurden mit 26 g (1.07 g-Atom) *Magnesium* (Probe 1) in 400 ccm Äther unter Stickstoff in die Grignard-Verbindung übergeführt und nach 2stdg. Kochen durch Einleiten von CO_2 (in einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure getrocknet) carboxyliert. Nun hydrolysierte man durch Eintropfenlassen verd. Salzsäure, bis sich klare Schichten bildeten, trennte die Ätherphase ab und zog die wäbr. zweimal mit je 100 ccm Äther aus. Die organische Phase wurde viermal mit 200 ccm 2*n* NaOH extrahiert, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus den alkalischen Auszügen ließen sich 116 g (65% d. Th.) β -Phenyl-isovaleriansäure mit Schmp. 58–59° (aus Petroläther) gewinnen. Bei der Destillation der Neutralanteile gingen folgende Fraktionen getrennt über:

Frakt. 1: 11.5 g (8.6% d. Th.), Sdp.₁₂ 56–65°

Frakt. 2: 7.5 g (5.6% d. Th.), Sdp._{0.003} 110–122°

Frakt. 1 bestand laut gaschromatographischer Analyse in einer 6 m langen Kupferkolonne (mit Flexol-Weichmacher¹⁾ gefüllt) aus 57.3% *tert.-Butylbenzol* (I), 7.9% *Isobutylbenzol* (II), 13.5% *3-Phenylisobuten-(1)* (III) und 21.3% β,β -*Dimethylstyrol* (IV). Ein künstliches Gemisch¹⁾ gleicher Konzentration zeigte in Bandenlage und relativer Bandenintensität ein identisches IR-Spektrum. Folgende Banden sind für die jeweilige Verbindung charakteristisch: I (763, 842, 1084, 1398, 1453/cm); II (1100, 1390/cm); III (893/cm); IV (1497/cm).

Frakt. 2 kristallisierte beim Stehenlassen teilweise in farblosen Nadeln.

$C_{20}H_{26}$ (266.4) Ber. C 90.16 H 9.84 Gef. C 89.63 H 9.84

Nach dem Kernresonanzspektrum enthielt das Gemisch 90% VII neben 8% IX und 2% Verunreinigung, womöglich VIII. Das IR-Spektrum wies ebenfalls auf VII als Hauptprodukt neben IX hin. *Bineophyl* (VII) wurde, wie beschrieben¹³⁾, aus *Cumylkalium* und *1,2-Dichloräthan* dargestellt und durch Destillation (Sdp._{0.4} 158°) sowie Kristallisation aus Methanol gereinigt. Schmp. 65°, farblos. Rhomben (Lit.¹³⁾: 60–61°).

$C_{20}H_{26}$ (266.4) Ber. C 90.16 H 9.84 Gef. C 89.76 H 10.00

Das Kernresonanzspektrum enthielt 3 Signale mit den chemischen Verschiebungen $\tau = 2.89$ (Ar–H), $\tau = 8.67$ (–CH₂–) und $\tau = 8.88$ (–CH₃). Das Spektrum wurde bei 60 MHz mit einer 125 mg/ccm CCl₄ enthaltenden Lösung aufgenommen.

1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan: In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 13.7 g Zink-Kupfer-Legierung^{10b)} in 80 ccm absol. Äther vorgelegt und mit 4.6 g Jod versetzt. Nun ließ man 48.2 g *Methylenjodid* derart rasch eintropfen, daß die Lösung unter Rückfluß kochte. Nach 1/2 stdg. Kochen ließ man 14.6 g (0.12 Mol) α -*Methylstyrol*¹⁴⁾ innerhalb von 40 Min. eintropfen und die Lösung weitere 46 Std. unter Rückfluß kochen. Die durch Filtration und Extraktion des Rückstandes erhaltene äther. Lösung wurde mit verd. Salzsäure, 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels destillierten 10.1 g bei 54–59°/11 Torr. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß es sich um ein Gemisch aus α -*Methylstyrol* (45.5%) und *1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan* (54.5%), das somit in 35-proz. Ausb. entstanden war, handelte. Zur Reinigung wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° mit geringem Überschuß einer 6-proz. Bromlösung

¹³⁾ H. BREDERVELT und E. C. KOOYMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 297 [1957].

¹⁴⁾ A. KLAGES, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2638 [1902].

in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach Waschen mit verd. Natriumhydrogensulfidlösung und Wasser, sowie Trocknen wurde das Lösungsmittel abgedampft. 2.3 g *1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan* mit n_D^{20} 1.5159 (Lit.⁹⁾: 1.5156) destillierten bei 22–23°/0.15 Torr. Das IR-Spektrum war mit dem publizierten⁹⁾ identisch und enthielt die charakteristische Cyclopropan-Bande bei 1015/cm. Im Gaschromatogramm ließen sich 4.7% α -Methyl-styrol und 0.6% einer unbekanntenen Verbindung nachweisen.

*Umsetzung von Neophylchlorid mit Natrium*⁵⁾: 50.1 mMol Chlorid wurden mit 11.2 g-Atom Natrium allmählich versetzt und 16 Stdn. auf 95–110° erhitzt, wobei eine gelbe Lösung mit flockigem schwarzem Niederschlag entstand. Nach Zersetzen mit Methanol und Wasser wurde die Ausbeute gaschromatographisch bestimmt: 48.6% *tert.-Butylbenzol* (I), 0.6% III, 11.4% *1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan*, 15.1% IV (Identifikation durch Retentionszeiten).

Umsetzung von Phenyl-tert.-butylbromid mit Magnesium und CO₂: Dimethyl-benzylcarbinol wurde aus Benzylmagnesiumchlorid und Aceton in 61-proz. Rohausbeute dargestellt. Bei der Feindestillation siedete es bei 49.5–51.5°/0.2 Torr. Durch Sättigen mit *Bromwasserstoffsäure*, Abtrennen des gebildeten Wassers und Destillation bei 50–57°/0.01 Torr wurden 96% d. Th. *Phenyl-tert.-butylbromid* erhalten.

102.5 g (0.48 Mol) *Phenyl-tert.-butylbromid* ließ man, in 250 ccm Äther gelöst, zu 11.5g *Magnesium* (0.48 Mol) in 50 ccm Äther tropfen. Da die Reaktion schlecht ansprang, wurde dabei zum Sieden erhitzt und 3 weitere Stdn. unter Rückfluß gekocht, ehe die abgekühlte Lösung mit großen Stücken fester *Kohlensäure* versetzt wurde. Nach dem Auftauen hydrolysierte man mit verd. Salzsäure. Durch Ausziehen der Ätherschicht mit verd. Natronlauge und Ansäuern ließen sich 5.5 g (6.5% d. Th.) *a.a-Dimethyl-hydrozimtsäure* mit Schmp. 59–60° (aus Petroläther) und Misch.-Schmp. 59° isolieren.

Die getrocknete Ätherphase wurde eingeeengt und destilliert.

Frakt. 1: 44 g (69% d. Th.), Sdp.₁₂ 58–64°

Frakt. 2: 4 g, Sdp.₁₂ 96–106°

Frakt. 3: 6 g Rückstand (IX)

Frakt. 1 setzte sich laut gaschromatographischer Analyse aus 55% *Isobutylbenzol* (II), 40% *3-Phenyl-isobuten-(1)* (III) und 5% β,β -*Dimethyl-styrol* (IV) zusammen. Frakt. 3 kristallisierte beim Erkalten in farbl. Nadeln und schmolz bei 131–132° (aus Äthanol) (Lit.¹⁵⁾: 131–132°). Die gleiche Verbindung *2.2.3.3-Tetramethyl-1.4-diphenyl-butan* (IX) war von CONANT¹⁵⁾ aus β,β -*Dimethyl-styrol* und Natrium/Kalium-Legierung in Äther erhalten worden.

C₂₀H₂₆ (266.4) Ber. C 90.16 H 9.84 Gef. C 90.00 H 10.12

Das Kernresonanz-Spektrum einer Lösung von 125 mg IX/ccm CCl₄ enthielt 3 Signale mit den chemischen Verschiebungen $\tau = 2.89$ (Ar–H) $\tau = 7.37$ (–CH₂–) und $\tau = 9.15$ (–CH₃).

Umsetzung von Phenyl-tert.-butylchlorid mit Magnesium und Destillation der entstandenen Kohlenwasserstoffe mit Tetralin: *Phenyl-tert.-butylchlorid* wurde analog dem Bromid durch Sättigen von *Dimethyl-benzylcarbinol* mit *Chlorwasserstoff* dargestellt. Sdp.₁₂ 93–95°, n_D^{20} 1.5135 (Lit.¹⁶⁾: Sdp.₁₀ 95–97°, n_D^{20} 1.5155). 30 mg-Atom *Magnesium* und 30 mMol *Phenyl-tert.-butylchlorid* wurden in 20 ccm Äther nach Starten mit etwas Jod zur Reaktion gebracht. Nach 3stdg. Kochen war ein dicker weißer Niederschlag entstanden, das *Magnesium* war nicht vollständig verbraucht. 15 g reines *Tetralin* wurden zugesetzt und nach Abdampfen des Äthers i. Vak. wieder abdestilliert. 13.2 g Sdp.₂₃ bis 93°. Der Rückstand wurde mit verd.

¹⁵⁾ J. B. CONANT und A. H. BLATT, J. Amer. chem. Soc. 50, 551 [1928].

¹⁶⁾ R. H. HALL, R. G. PYKE und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 74, 1597 [1952].

Salzsäure hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet, wobei 3.6 g eines rotbraunen Öles isoliert wurden. Nach gaschromatographischer Analyse enthielt das destillierte Tetralin 13.7 mMol (45.7% d. Th.) *II*, 3.8 mMol (12.7% d. Th.) *III* und 2.7 mMol (9.0% d. Th.) *IV*. Das Hydrolysat setzte sich aus 0.8 mMol (2.7% d. Th.) *II*, 0.16 mMol (0.5% d. Th.) *III* und 0.3 mMol (1.0%) *IV* neben Tetralin zusammen.

a.a-Dimethyl-hydrozimtsäure ließ sich durch HALLER-Spaltung¹⁷⁾ von *Phenyl-pivalophenon*¹⁷⁾ bzw. *2.2-Dimethyl-indanon-(1)*¹⁸⁾ mit Natriumamid in siedendem Toluol und Diazotierung des erhaltenen Amids¹⁹⁾ gewinnen. Schmp. 58–59° (aus Petroläther) (Lit.¹⁹⁾: 57°).

¹⁷⁾ N. P. BUU-HOI, *J. org. Chemistry* **25**, 726 [1960]; L. PETIT und A. HALLER, *Bull. Soc. chim. France* [4] **31**, 1073 [1922].

¹⁸⁾ M. MOUSSERON, R. JACQUIER und H. CHRISTOL, *Bull. Soc. chim. France* [5] **1957**, 346.

¹⁹⁾ A. HALLER und E. BAUER, *Ann. Chimie* [9] **1**, 5 [1914].