

CHRISTOPH RÜCHARDT und HELMUT TRAUTWEIN

Radikalumlagerungen, VIII¹⁾**Die peroxydkatalysierte Decarboxylierung von
racem. und *D(-)*-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd²⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. Februar 1965)

Die radikalische Decarboxylierung der optisch aktiven Titelverbindung zu 2-Benzyl-butan verläuft zu mindestens 97.9% unter Racemisierung und zu höchstens 2.1% unter Retention. Die Radikalumlagerung des intermediär entstehenden 2-Methyl-2-phenyl-butyl-Radikals führt praktisch vollständig zum racemischen 2-Benzyl-butyl-Radikal. — Vergrößerung der Alkylreste in β,β -disubstituierten β -Phenyl-äthyl-Radikalen erhöht die Isomerisierungstendenz.

Für den Nachweis der Nachbargruppenbeteiligung bzw. verbrückter Zwischenstufen kommen im wesentlichen drei Kriterien in Frage³⁾: 1. das kinetische Kriterium; 2. das Kriterium der Umlagerung und 3. das stereochemische Kriterium. In vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe¹⁾ wurde mit Hilfe des kinetischen Kriteriums gezeigt, daß bei den unter Arylwanderung verlaufenden Neophylumlagerungen keine Nachbargruppenbeteiligung der β -Arylgruppen auftritt. Es entstehen immer primär einfache Neophylradikale Ia, die teilweise zu isomerisierten Produkten führen.

Für diese Isomerisierung gibt es aber wieder verschiedene Reaktionswege. Entweder bildet sich über ein verbrücktes Radikal IIa — das Übergangszustand oder Zwischenstufe sein könnte — das stabilere Phenyl-tert.-butyl-Radikal IIIa, das durch H-Aufnahme Isobutylbenzol liefert (Weg a); ist jedoch II eine Zwischenstufe, die stabiler ist als das tertiäre Radikal III oder die nur langsam in diese übergeht, so könnte direkt das verbrückte Radikal unter H-Aufnahme Isobutylbenzol liefern (Weg b). Die experimentelle Prüfung dieser Alternativen schien lohnend, da der Nachweis von Weg b den Nachweis einer Zwischenstufe II einschließt, da nur ein Teilchen endlicher Lebensdauer eine bimolekulare Reaktion mit dem H-Donator eingehen kann. Wir bedienten uns hierzu des stereochemischen Kriteriums, mit Hilfe dessen auch das verbrückte Phenoniumion nachgewiesen wurde^{4,5)}.

Wird Radikal Ib aus optisch aktivem Ausgangsmaterial freigesetzt, so sollte die Aktivität in IIb erhalten bleiben. Weg b dürfte dann unter Inversion zu aktivem 2-Benzyl-butan (IVb) führen, in Analogie zur Ringöffnung von Phenoniumionen

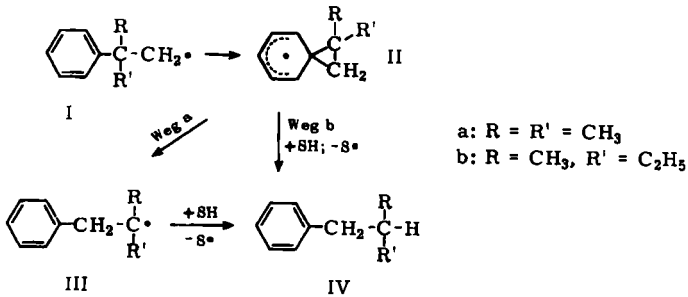
¹⁾ VII. Mitteil.: C. RÜCHARDT und R. HECHT, Chem. Ber. 98, 2471 [1965], vorstehend.

²⁾ Aus der Dissertat. H. TRAUTWEIN, Univ. München 1963; vorgetragen auf der Chemie-dozentenagung vom 27. — 30. 4. 1964 in Freiburg/Breisgau.

³⁾ S. Z. B. E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 674ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

⁴⁾ D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. 71, 3863 [1949]; 86, 3767 [1964].

⁵⁾ S. Z. B. E. L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 146ff., McGraw Hill, New York 1962.



unter Inversion^{4,5}). Die bevorzugte Stereochemie von S_R2-Reaktionen ist zwar nicht bekannt⁶), aber die Möglichkeit der Inversion wurde jüngst nachgewiesen⁷). Auch verschiedene stereospezifische *trans*-Additionen an Olefine lassen sich am besten durch Inversion bei der Öffnung halogenverbrückter Radikale deuten^{8,9}). Weg a führt dagegen zum *racem.* tertiären Radikal III b¹⁰) und deshalb zu *racem.* 2-Benzyl-butan (IV b).

Ähnlich bedienten sich jüngst P. S. SKELL⁸) und Mitarbb. des stereochemischen Kriteriums zum Nachweis verbrückter Bromonium- und Chloronium-Radikale bei der Photobromierung und NBS-Bromierung optisch aktiver 1-Halogen-2-methyl-butane, wobei teilweise optisch aktive 1-Halogen-2-brom-2-methyl-butane entstanden.

Wir benützten zur Erzeugung von Ib die peroxykatalysierte Decarbonylierung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (IX), da sich diese Reaktion beim Studium radikalischer Umlagerungen häufig bewährt hat¹¹) und zudem einen quantitativen Vergleich der Umlagerungstendenz von Ib mit der von Neophylradikalen Ia¹²) ermöglicht.

SYNTHESE VON RACEM. UND D(-)-3-METHYL-3-PHENYL-VALERALDEHYD IX

Nachdem INGLIS bereits vergeblich versucht hatte, die 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (VII) über ihr Brucin- bzw. Chininsalz in die Antipoden zu spalten¹³), schien auch eine direkte Spaltung des 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds (IX) durch optisch aktive Carbonylreagenzien wenig aussichtsreich, da sich das Asymmetriezentrum am

⁶) S. Z. B. W. A. PRYOR und H. GUARD, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1150 [1964].

⁷) D. E. APPLEQUIST und R. SEARLE, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1389 [1964].

⁸) P. S. SKELL, D. L. TULEEN und P. D. READIO, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2849, 2850 [1963]; P. S. SKELL und P. D. READIO, ebenda **86**, 3334 [1964] und zit. Lit.; bzgl. des kinetischen Kriteriums bei der Photobromierung s. W. THALER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2607 [1963]; G. RUSSELL, A. ITO und R. KONAKA, ebenda **85**, 2988 [1963]; bzgl. des Kriteriums der Umlagerung s. P. S. SKELL, R. G. ALLEN und N. D. GILMOUR, ebenda **83**, 504 [1961] und zit. Lit.

⁹) P. I. ABELL und L. H. PIETTE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 916 [1962]; P. S. SKELL und P. R. PAVLIS, ebenda **86**, 2956 [1964]; B. A. BOHM und P. I. ABELL, Chem. Reviews **62**, 599 [1962].

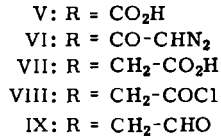
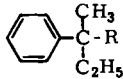
¹⁰) S. I. c. 5), S. 380–384, für eine Diskussion der Stereochemie freier Radikale.

¹¹) Letzte Lit.-Stellen: W. S. BONNER und F. D. MANGO, J. org. Chemistry **29**, 29 [1964]; W. H. URRY, D. J. TRECKER und H. D. HARTZLER, ebenda **29**, 1663 [1964]; C. RÜCHARDT und S. EICHLER, Chem. Ber. **95**, 1921 [1962].

¹²) C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **94**, 2599 [1961].

¹³) J. F. K. INGLIS, J. chem. Soc. [London] **99**, 538 [1911].

β -C-Atom zur Carbonylgruppe befindet. Aktive 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (VII) wurde daher durch ARNDT-EISTERT-Kettenverlängerung¹⁴⁾ aktiver 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (V)¹⁵⁾ gewonnen und über das Säurechlorid (VIII) mit Tris-tert.-butyloxy-lithiumaluminiumhydrid¹⁶⁾ in den aktiven Aldehyd IX übergeführt.

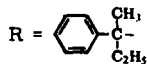
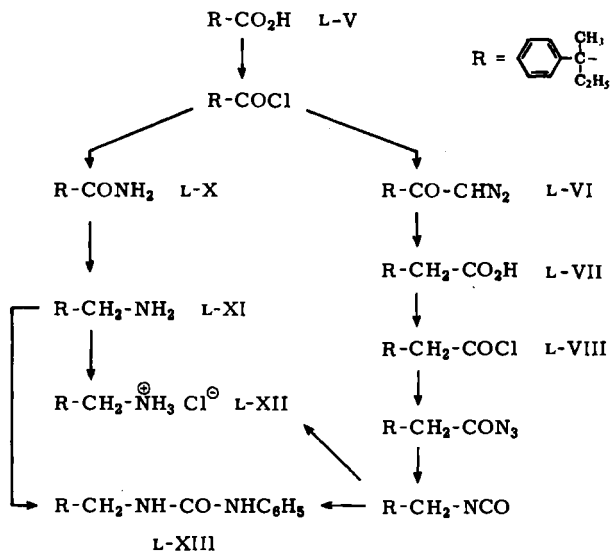


Es gelang uns allerdings nicht, bei der Diazoketon-Thermolyse¹⁴⁾ brauchbare Ausbeuten zu erzielen, wir bevorzugten daher die photochemische Zersetzung in wäßrigem Tetrahydrofuran. Da die Literaturangaben über die Stereochemie der WOLFF-Umlagerung widerspruchsvoll sind¹⁷⁾ und sie bei photochemischer Arbeitsweise noch nicht untersucht wurde, zogen wir es vor, den stereochemischen Ablauf unabhängig zu sichern. Die von CRAM¹⁴⁾ durch thermische WOLFF-Umlagerung bereitete L(+)-3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (L-VII) hatte allerdings den gleichen Drehwert wie unser photochemisch erhaltenes Präparat.

97.8% optisch reine L(-)-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (L-V) wurde über das Säurechlorid in das Amid L-X übergeführt und mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2-Methyl-2-phenyl-butylamin (L-XI) reduziert, das als Hydrochlorid L-XII bzw. als Phenylcarbamoyl-Derivat L-XIII isoliert wurde. Andererseits wurde die optisch aktive Säure L-V nach ARNDT-EISTERT, wie oben für die *racem.* Säure V beschrieben, in L-VII umgewandelt und über das Säurechlorid L-VIII und das Säureazid nach CURTIUS zu 2-Methyl-2-phenyl-butylisocyanat abgebaut. Dieses wurde einerseits zum Aminhydrochlorid L-XII verseift, andererseits mit Anilin in den Harnstoff L-XIII übergeführt. Da für die CURTIUS-Umlagerung die Erhaltung der Konfiguration gesichert ist^{17c)}, legt die Identität der Drehwerte der auf verschiedenen Wegen aus L-V gewonnenen Derivate L-XII und L-XIII die vollständige Retention bei der photochemisch durchgeführten WOLFF-Umlagerung VI→VII nahe.

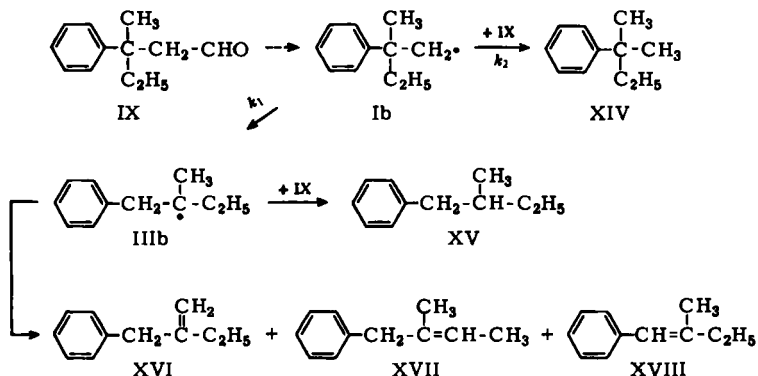
Zur Darstellung des optisch aktiven Aldehyds wurde die Kettenverlängerung mit 36.6% optisch reiner D(+)-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (D-V) durchgeführt und das Säurechlorid D-VIII, wie für die *racem.* Verbindung beschrieben, zum D(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (D-IX) reduziert, dessen maximaler Drehwert zu $[\alpha]_D^{25}$: -13.4° (homogen) berechnet wurde.

- 14) D. J. CRAM, A. LANGEMAN, J. ALLINGER und K. R. KOPECKY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5740 [1959].
 15) D. J. CRAM und J. ALLINGER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4516 [1954], bzgl. Zuordnung der absol. Konfiguration.
 16) H. C. BROWN und R. F. MCFARLIN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5372 [1958]; H. C. BROWN und B. C. RAO, ebenda **80**, 5377 [1958].
 17) s. z. B. a) J. F. LANE, E. S. WILLENZ, A. WEISSBERGER und E. S. WALLIS, J. org. Chemistry **5**, 276 [1940]; b) K. B. WIBERG und T. W. HUTTON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1640 [1956]; c) P. A. SMITH in P. DEMAYO, Molecular Rearrangements, S. 530ff., Interscience New York-London, 1963.



DECARBONYLIERUNG VON RACEM. UND D(-)-3-METHYL-3-PHENYL-VALERALDEHYD

Der Mechanismus der als Radikalkette ablaufenden peroxykatalysierten Aldehyd-Decarbonylierung wurde in einer früheren Mitteilung am Beispiel des β -Phenyl-isovaleraldehyds diskutiert¹²⁾. Aus 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (IX) entstehen dabei intermediär 2-Methyl-2-phenyl-butyl-Radikale Ib, die entweder durch bimolekulare Kettenübertragung mit einem weiteren Aldehydmolekül tert.-Amylbenzol (XIV) bilden oder in unimolekularer Reaktion zu 2-Benzyl-butyl-Radikalen IIIb (bzw. dem verbrückten Radikal IIb) isomerisieren. Die 2-Benzyl-butyl-Radikale können durch Kettenübertragung in 2-Benzyl-butan (XV) übergehen oder als Kettenabbruch zu 2-Benzyl-buten-(1) (XVI), *cis*- und *trans*-2-Benzyl-buten-(2) (XVII) sowie *cis*- und *trans*-2-Methyl-1-phenyl-buten-(1) (XVIII) disproportionieren.



Das Verhältnis von umgelagerten zu nicht-isomeren Produkten ist von der Aldehydkonzentration abhängig¹⁸⁾ und die Bestimmung dieser Konzentrationsab-

¹⁸⁾ S. WINSTEIN und F. H. SEUBOLD, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 [1947].

hängigkeit ermöglichte es, mit Hilfe der kinetischen Gleichung (1) die Konkurrenzkonstante $r = k_1/k_2$ zu ermitteln¹²⁾:

$$r \ln \frac{[B_0] + r}{r} = [D_\infty] \quad (1)$$

$[B_0]$ bedeutet dabei die Aldehyd-Anfangskonzentration und $[D_\infty]$ die Endkonzentration an isomerisierten Kohlenwasserstoffen XV–XVIII. Tab. 1 gibt die bei verschiedenen Aldehyd-Anfangskonzentrationen in Chlorbenzol bei 129.7° resultierenden Produkte.

Tab. 1. Radikalische Decarbonylierung von 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (IX) in Chlorbenzol bei 129.7° mit Di-tert.-butylperoxyd (DtBP)

Aldehyd in Mol/l	Mol DtBP Mol Ald.	CO % d. Th.	Ausb. an % d. Th. gesamt	Ausb. an Kohlenwasserstoffen XIV–XVIII Zusammensetzung in %				r	
				XIV	XV	XVI	XVII		XVIII
5.60	0.25	92	72	26.2	71.4	a)	1.2	1.2	7.2 ± 0.4
5.60 ^{b)}	0.30	80	53	26.1	70.9	a)	1.9	1.1	7.3 ± 0.4
5.60 ^{b)}	0.30	80	55	26.1	70.6	a)	2.2	1.1	7.0 ± 0.4
2.00	0.20	70	69	12.2	75.1	5.1	4.3	3.3	7.1 ± 0.7
1.54	0.20	100	81	11.2	77.8	6.6	2.4	2.0	5.9 ± 0.7
1.54	0.20	—	80	11.1	77.6	6.1	3.0	2.2	5.9 ± 0.7
1.00	0.22	—	42	7.4	66.1	14.8	8.2	3.5	6.2 ± 0.9
0.622	0.44	72	40	5.5	66.0	11.4	8.0	9.1	5.4 ± 1.0
0.622	0.44	68	50	5.4	68.8	13.9	5.8	6.1	5.6 ± 1.0

a) Die gaschromatographische Bestimmung wurde gemeinsam mit der von XV vorgenommen.

b) D(-)-Aldehyd IX von 36.6% opt. Reinheit.

Die Analysen wurden gaschromatographisch durchgeführt. Wie zu erwarten, nimmt die Ausbeute an tert.-Amylbenzol (XIV) mit der Verdünnung ab und die der einzig aufgefundenen Kettenabbruch-Produkte, der Olefine XVI–XVIII, relativ zu den gesättigten Verbindungen zu. Die in der letzten Spalte angegebenen Konkurrenzkonstanten r wurden wie früher¹²⁾ mit Hilfe der Gl. (1) und deren graphischer Auswertung ermittelt. Nimmt man bei der Bestimmung der isomerisierten Kohlenwasserstoffe XV–XVIII einen Fehler von 1% an, so ergeben sich die für r angeführten Fehlergrenzen. Demnach wird innerhalb dieser Fehlergrenzen bei allen Konzentrationen die gleiche Konkurrenzkonstante $r = 6.3 \pm 0.9$ gefunden, wobei eher ein etwas höherer Wert als richtig anzusehen ist, wenn man die gute Übereinstimmung der bei 5.60 und 2.00 Mol/l Aldehyd-Anfangskonzentration erhaltenen Werte berücksichtigt. Bei kleineren Konzentrationen ist der experimentelle Fehler wesentlich größer.

Interessant ist der in Tab. 2 vorgenommene Vergleich der Umlagerungstendenz verschiedener Radikale des Neophyltyps. Wenn auch die Daten bei unterschiedlicher Temperatur bestimmt wurden, dürfte doch die beobachtete Reihenfolge korrekt sein, da die Temperaturerhöhung nur einen geringen Einfluß ausübt¹²⁾. Es ist allerdings fraglich, ob die RG -Konstante der Kettenübertragung k_2 bei so verschiedenen Substraten noch als konstant betrachtet werden kann.

Qualitativ zeigen die Versuche, daß eine Vergrößerung der Reste am quartären C-Atom die Umlagerungstendenz erhöht. Im umgelagerten Radikal III und ebenso im verbrückten Radikal II ist zweifellos die Pressung der Wirkungsradien der Alkyl-

Tab. 2. Radikalische Decarboxylierung verschiedener Aldehyde ohne Lösungsmittel

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CRR}'-\text{CH}_2-\text{CHO}$ R R'	$T^\circ\text{C}$	% Umlagerung	Lit.
CH_3 CH_3	130	53	12)
$-\text{[CH}_2\text{]}_4-$	140	63	19)
CH_3 CH_3	130	74	—
$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$	140	89	19)

reste geringer als in I. Je stärker das Nachlassen der sterischen Spannung bei der Isomerisierung ist, umso höher ist die Umlagerungstendenz. Konformative Effekte¹⁹⁾, wie man sie z. B. bei der Zersetzung cyclischer Azo-bis-nitrile beobachtete²⁰⁾, scheinen keine Rolle zu spielen, da die Cyclopentylverbindung geringere Isomerisierungsneigung besitzt als das entsprechende Sechsring-Radikal. Demnach sollte der Übergangszustand der Isomerisierung früh auf der Reaktionskoordinate überschritten werden und I näher stehen als III.

Obwohl in Chlorbenzol bei 2.00 bzw. 1.54 Mol/l Aldehydkonzentration am meisten des für die Untersuchung des sterischen Ablaufs interessierenden 2-Benzyl-butans gebildet wurde, zogen wir die Decarboxylierung des reinen, optisch aktiven Aldehyds IX vor (5.60 Mol/l). Es standen nur kleine Proben aktiver Verbindung zur Verfügung; ohne Lösungsmittel war die Isolierung der Kohlenwasserstoffe XIV–XVIII durch Destillation zur Drehwertbestimmung einfacher. Ein Gerät zur präparativ-gaschromatographischen Isolierung reinen 2-Benzyl-butans aus dem Reaktionsgemisch stand seinerzeit nicht zur Verfügung. Die Produktzusammensetzung der Decarboxylierung 36.6-proz. optisch aktiven *D*(–)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds ist in Tab. 1 aufgeführt. Durch Destillation wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch isoliert, das zu 70.5% aus 2-Benzyl-butan bestand und einen Homogendrehwert von α_D^{25} : –0.03 im 0.5-dm-Rohr besaß. Die Ablesegenauigkeit des Polarimeters war zu gering, um diesen Wert von völliger Racemisierung zu unterscheiden. LETSINGER²¹⁾ gibt für optisch aktives *L*(+)-2-Benzyl-butan $[\alpha]_D^{25}$: +11.6° als maximalen Homogendrehwert an. Die Bildung von 2-Benzyl-butan bei der Decarboxylierung des 3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyds erfolgte demnach mit mindestens 97.9% Racemisierung und höchstens 2.1% Retention. Es wird also nicht nur das primäre 2-Methyl-2-phenyl-butyl-Radikal Ib durchlaufen, sondern auch praktisch vollständig das tertiäre 2-Benzyl-butyl-Radikal III b. Die Versuche geben daher keinerlei Hinweis für das Auftreten verbrückter Phenoniumradikale II als *Zwischenstufen* der Neophylumlagerung.

¹⁹⁾ J. W. WILT und H. PHILIP F. S. C., J. org. Chemistry **24**, 441 [1959]; **25**, 891 [1960].

²⁰⁾ C. G. OVERBERGER, H. BILETCH, A. B. FINESTONE, J. LILKER und J. HERBERT, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2078 [1953].

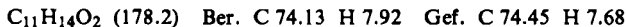
²¹⁾ R. L. LETSINGER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 406 [1948].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von racem. und *D*(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyda) *D*- und *L*-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure (V)

racem. 2-Methyl-2-phenyl-buttersäure²²⁾ wurde durch Carboxylierung von 1-Methyl-1-phenyl-propyl-kalium in 62-proz. Ausb. als farblose Spieße mit Schmp. 56–57° (Lit.¹⁵⁾: 56.5–57.5° erhalten. Die Antipodentrennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation des Chininsalzes in verd. Äthanol¹⁵⁾. Aus 111 g *racem.* Säure erhielt man 54 g Chininsalz mit Schmp. 119–121°, die, in 200 ccm Äther suspendiert, mit 200 ccm 10-proz. Salzsäure kräftig gerührt wurden, bis zwei klare Schichten entstanden. Die wäbr. Phase wurde viermal mit je 100 ccm Äther ausgezogen. Aus den vereinigten Ätherlösungen isolierte man die Säure durch Extraktion mit Natronlauge und Fällern mit konz. Salzsäure. Nach Umlösen aus Petroläther (40–60°) erhielt man 19.8 g farblose glänzende Spieße mit Schmp. 86.5–87° (Lit.¹⁴⁾: 86–87°) und $[\alpha]_D^{25}$: –28.8° (*c* = 4.8 in Benzol)^{*)}.

In der Literatur finden sich folgende maximalen Drehwerte: $[\alpha]_D^{25}$: –29.5° (*c* = 4.8 in Benzol)²²⁾ und $[\alpha]_D^{25}$: –28.9° (*c* = 4.5 in Benzol)¹⁴⁾, so daß unsere Probe 97.8% optisch rein war²²⁾.



Die Mutterlaugen der Chininsalz-Kristallisation wurden vereinigt. Wie für die aktive *L*(-)-Verbindung beschrieben wurde, isolierte man hieraus 67.8 g teilweise aktiver, roher *D*(+)-2-Methyl-2-phenyl-buttersäure, die nach einmaligem Umlösen aus Petroläther (40 bis 60°) 46.6 g Säure mit Schmp. 64–72° und $[\alpha]_D^{25}$: +10.8° (*c* = 4.8 in Benzol) ergab. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 36.6% *D*-Form neben Racemat.

b) *racem.* und optisch aktive 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (VII): Die folgenden Syntheseschritte wurden mit *racem.* und optisch aktivem Material durchgeführt, sie werden jeweils nur einmal beschrieben.

2-Methyl-2-phenyl-buttersäurechlorid wurde aus der Säure durch 5stdg. Erwärmen mit 1.5 Mol *Thionylchlorid* auf 80° und anschließende Destillation bei 120–121°/11 Torr als farbfl. Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.5225 in 95-proz. Ausb. bereitet.

1-Diazo-3-methyl-3-phenyl-pentanon-(2) (VI): In einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde innerhalb 1 Stde. zu 4 Mol auf +1 bis +4° gekühlter, mit Ätzkali getrockneter *Diazomethan*-Lösung (1.5–2.0 Mol/l) die ätherische Lösung von 1 Mol 2-Methyl-2-phenyl-buttersäurechlorid (1.0–1.5 Mol/l) eingetropfelt. Nach 2stdg. Rühren im Eisbad wurden Äther und restliches Diazomethan abdestilliert. Es hinterblieb in praktisch quantitativer Ausb. das gelbe Diazoketon mit n_D^{20} 1.5528, dessen IR-Spektrum bei 2090, 1624 und 1341/cm starke Banden besaß und bei 1780/cm, dem Absorptionsmaximum der Carbonylbande des Säurechlorids, völlig durchlässig war.

3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure (VII): 0.1 bis 0.8 *m* Lösungen des *Diazoketons* wurden in 10-proz. wäbr. Tetrahydrofuran 35–45 Std. in einer Jenaer-Glasapparatur mit angeschlossenen Azotometer bei Raumtemperatur mit einer wassergekühlten Osram HQA 2000 Quecksilber-Hochdrucklampe bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (60–80%)

*) Alle Drehwerte wurden mit einem Zeiss-Winkel-Kreispolarmeter unter Verwendung einer Natriumdampflampe bestimmt. Die angegebenen % optischer Reinheit beziehen sich immer auf den Gehalt an angereichertem Antipoden neben dem Racemat⁵⁾.

²²⁾ D. J. CRAM und J. D. KNIGHT, J. Amer. chem. Soc. 74, 5835 [1952].

belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde die rohe Säure durch Aufnehmen in verd. Natronlauge und Fällen mit konz. Salzsäure, Aufnehmen in Äther und Destillation gereinigt. Das farblose Öl besaß folgende physikalische Konstanten:

racem. Säure: Ausb. 67%; Sdp._{0.02} 109–112°; n_D^{25} 1.5212 (Lit.¹⁴); Sdp.₁ 140°; n_D^{25} 1.5197).

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.79 H 8.51

97.8% optisch reine L(+)-Säure: Ausb. 46%; Sdp._{0.06} 118.5–120°; n_D^{25} 1.5203; $[\alpha]_D^{25}$: +7.8° (c = 7.0 und 15.0 in Benzol); $[\alpha]_D^{25}$: +14.2° (c = 3.8 in Chlf.). Literaturwerte¹⁴): Schmp. 43–44° aus Pentan; $[\alpha]_D^{25}$: +14.6° (c = 3.8 in Chlf.); hieraus berechnet sich ein Gehalt von 97.8% L-Form.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.04 H 8.34

36.6% optisch reine D(-)-Säure: Ausb. 41%; Sdp._{0.01} 103–105° (Bad-Temp.), α_D^{25} : -1.95° (1 dm, ohne Lösungsmittel).

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.62 H 8.45

c) 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid (VIII) wurde durch 5stdg. Erwärmen der Säure mit 1.5 Mol Thionylchlorid auf 100° in 81–91-proz. Ausb. mit Sdp.₂ 117–118° und n_D^{25} 1.5238 gewonnen. Das 68.3% optisch reine D(+)-Säurechlorid besaß α_D^{25} : +12.6° (1 dm, ohne Lösungsmittel).

Im Mikroansatz wurde durch Umsetzen mit *p*-Toluidin in Benzol *racem. 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäure-p-toluidid* mit Schmp. 80.5–82° bereitet.

$C_{19}H_{23}NO$ (281.4) Ber. C 81.10 H 8.24 Gef. C 81.01 H 8.20

d) *racem. und D(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd (IX)*: Die *racem.* Verbindung wurde aus dem Säurechlorid durch Reduktion mit *Tris-tert.-butyloxy-lithiumaluminiumhydrid*¹⁶), wie für *p*-Tolyl-isovaleraldehyd beschrieben²³), in 38-proz. Ausb. mit Sdp.₁₇ 119–121° und n_D^{25} 1.5115 erhalten.

$C_{12}H_{16}O$ (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.72 H 9.20

Das in farblosen Blättchen aus Äthanol kristallisierende *Semicarbazon* schmolz bei 130.5 bis 131.5°.

$C_{13}H_{19}N_3O$ (233.3) Ber. N 18.01 Gef. N 18.09

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisierte aus Äthanol in gelben Nadeln mit Schmp. 129–130°.

$C_{18}H_{20}N_4O_4$ (356.4) Ber. C 60.66 H 5.65 N 15.72 Gef. C 60.44 H 5.83 N 15.94

Analog lieferte 36.6% optisch reines D(+)-Säurechlorid D(-)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd mit α_D^{25} : -6.6° (0.5 dm, ohne Lösungsmittel), was einem spezif. Drehwert von $[\alpha]_D^{25}$: -13.4° (ohne Lösungsmittel, *d* = 0.987) und einem maximalen Drehwert $[\alpha]_D^{25}$: -36.6° (ohne Lösungsmittel) entspricht.

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisierte aus 96-proz. Äthanol in zitronengelben Nadeln mit Schmp. 131.5–132.5° und $[\alpha]_D^{25}$: -13.2° (c = 1.0 in Chlf.).

$C_{18}H_{20}N_4O_4$ (356.4) Ber. C 60.66 H 5.65 N 15.72 Gef. C 60.56 H 5.64 N 15.45

2. Nachweis der Retention bei der Arndt-Eistert-Synthese

Die zum Retentionsnachweis dienenden, auf S. 2481 abgebildeten Reaktionen wurden mit *racem.* Material erprobt, ehe die 97.8% optisch reine L-Verbindung eingesetzt wurde. Die Versuche werden jeweils nur einmal beschrieben.

²³) C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 94, 2609 [1961].

a) *racem. und L(-)-2-Methyl-2-phenyl-butyramid (X)*: 50–100 ccm absol. Benzol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit einem über Ätzkali getrockneten Ammoniakstrom gesättigt. Unter weiterem Durchleiten von NH_3 tropfte man dann eine 0.1–0.5 m Lösung des 2-Methyl-2-phenyl-buttersäurechlorids in Benzol ein. In 95-proz. Ausb. abgeschiedenes NH_4Cl wurde abgenutscht und die Mutterlauge zur Trockne eingengt. Nach Umlösen aus Petroläther (40–60°) kristallisierte das Amid in farblosen Nadeln in 92–95-proz. Ausb.

Racemat: Schmp. 76–77° (Lit. 22): 77°.

97.8% *L(-)-Verbindung*: Schmp. 71.5–73°, $[\alpha]_D^{33}$: -16.8° ($c = 4.0$ in Benzol) (Lit. 22): Schmp. 72–73°; $[\alpha]_D^{25}$: -18.3° ($c = 4.0$ in Benzol).

$C_{11}H_{15}NO$ (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.29 H 8.50 N 7.94

b) *racem. und L(-)-2-Methyl-2-phenyl-butylamin-hydrochlorid (XII)*: Zu 40 mMol $LiAlH_4$ in Äther tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur 10 mMol des 2-Methyl-2-phenyl-buttersäureamids in Äther. Nach 24stdg. Kochen wurde mit halbkonz. Salzsäure hydrolysiert und die abgetrennte wäbr. Phase mit einem Überschuß Kalilauge versetzt. Das Amin XI wurde durch 30stdg. Perforieren mit Äther, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Destillation i. Vak. aus dem Mikrokölbchen in 70-proz. Ausb. isoliert. Sdp.₁₀ 120–130° (Bad-Temp.), n_D^{20} 1.5211 (Lit. 24); Sdp.₉ 103° und n_D^{25} 1.520.

Zur Bereitung des Hydrochlorids wurde in die trockene ätherische Aminlösung ein über konz. Schwefelsäure getrockneter HCl-Strom eingeleitet. Der farblose Niederschlag des Aminhydrochlorids wurde über KOH im Exsikkator getrocknet.

Racemat: Schmp. 182–183° (Lit. 24): 189–190°; Ausb. 99%.

$C_{11}H_{18}N]Cl$ (199.7) Ber. N 7.01 Gef. N 7.01

L(-)-Verbindung: Ausb. 82% mit Schmp. 167–169°; $[\alpha]_D^{25}$: -4.2° ($c = 5.0$ in 96-proz. Äthanol).

$C_{11}H_{18}N]Cl$ (199.7) Ber. C 66.15 H 9.09 N 7.01 Gef. C 65.95 H 9.33 N 6.84

c) *racem. und L(+)-N-[2-Methyl-2-phenyl-butyl]-N'-phenyl-harnstoff (XIII)*: Äquimolare Mengen 0.1 m ätherischer 2-Methyl-2-phenyl-butylamin-Lösung und 0.1 m ätherischer Phenylisocyanat-Lösung wurden vereinigt und nach 30 Min. vom Lösungsmittel befreit. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol wurde der Harnstoff in 97-proz. Ausb. in farblosen Kristallen erhalten.

Racemat: Schmp. 159.5–160.5°.

$C_{18}H_{22}N_2O$ (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 76.47 H 8.12 N 10.09

L(+)-Phenylharnstoff-Derivat: Schmp. 128–129°, $[\alpha]_D^{25}$: $+18.3^\circ$ ($c = 2.5$ in 96-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{22}N_2O$ (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 77.09 H 8.22 N 10.13

d) 2-Methyl-2-phenyl-butylisocyanat: Zu 1.04 g trockenem LiN_3 (21.3 mMol) und 10 ccm trockenem Aceton in einem zweifach tubulierten 100-ccm-Rundkolben, der mit Kühler, Tropftrichter und Magnetrührer ausgestattet war, tropfte man bei 0° innerhalb von 5 Min. 2.63 g (12.5 mMol) 3-Methyl-3-phenyl-valeriansäurechlorid in 20 ccm trockenem Aceton. Nach 3stdg. Rühren bei 0° wurden 15 ccm gekühlte, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und 20 ccm Eiswasser zugefügt. Die Lösung wurde im vorgekühlten Scheidetrichter einmal mit 20 ccm und 2 mal mit 10 ccm Benzol extrahiert. Die Benzollösungen wurden mit Hydrogencarbonatlösung und Eiswasser wiederholt ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat in der Kälte getrocknet. Die Zersetzung der so erhaltenen Lösung des 3-Methyl-3-phenyl-valerian-

24) G. F. WOODS, T. L. HEYING, L. H. SCHWARTZMAN, S. M. GRENNELL, W. F. GASSER, E. W. ROWE und N. C. BOLGIANO, J. org. Chemistry 19, 1290 [1954].

säureazids erfolgte in einem 100-ccm-Rundkolben, der über einen Kühler mit einer Gasbürette verbunden war. Innerhalb von 48 Stdn. bei 60° entwickelten sich 157 ccm (56%, bez. auf Säurechlorid) Stickstoff. Die erhaltene Isocyanatlösung wurde auf 1/4 ihres Vol. eingengt.

e) *racem. und L(+)-N-[2-Methyl-2-phenyl-butyl]-N'-phenyl-harnstoff (XIII)*: Ein kleiner Teil der Isocyanatlösung wurde mit frisch dest. Anilin versetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte man den Rückstand aus Äthanol um.

Racemat: Farblose Nadeln mit Schmp. 159–160°, ohne Depression beim Misch-Schmp. mit dem unter 2. c) beschriebenen Präparat.

$C_{18}H_{22}N_2O$ (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 76.47 H 8.12 N 9.88

L(+)-Phenylharnstoff-Derivat: Schmp. 128–129°, $[\alpha]_D^{20}$: +18.8° ($c = 2.5$ in 96-proz. Äthanol).

$C_{18}H_{22}N_2O$ (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 Gef. C 76.12 H 7.93

Eine Probe schmolz ohne Depression beim Misch-Schmp. mit dem unter 2. c) beschriebenen Präparat.

f) *racem. und L(-)-2-Methyl-2-phenyl-butylamin-hydrochlorid (XII)*: Die oben beschriebene Isocyanatlösung wurde mit 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Beim Aufheizen auf 50° setzte unter kräftiger CO₂-Entwicklung eine heftige Reaktion ein. Nach 5 Stdn. wurde die Benzolphase abgetrennt, die saure wäbr. Lösung mit einem Überschuß Kalilauge versetzt und 24 Stdn. mit Äther perforiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels destillierte das *Amin XI* in 91-proz. Ausb. als farblose Flüssigkeit mit n_D^{25} 1.5193 bei 115–125° Bad-Temp./10 Torr. Wie unter 2. b) beschrieben, wurde hieraus das Amin-hydrochlorid bereitet. Das *L(-)-Amin-hydrochlorid* schmolz bei 166.5–169° und besaß den Drehwert $[\alpha]_D^{25}$: -3.8° ($c = 4.9$ in 96-proz. Äthanol).

$C_{11}H_{18}N]Cl$ (199.7) Ber. N 7.01 Gef. N 7.09

3. Decarboxylierungsversuche

Die Decarboxylierungen wurden nach zwei verschiedenen Arbeitsweisen durchgeführt, wir begnügen uns mit der Beschreibung je eines Beispiels. Die analytischen Daten finden sich in Tab. 1.

Methode A: Ein mit N₂-gespültes 1-ccm-Meßkölbchen, in das 357.8 mg *3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd* (2.00 mMol) und 58.0 mg (0.396 mMol) *Di-tert.-butylperoxyd* eingewogen waren, wurde bis zur Marke mit reinem stickstoffgespültem Chlorbenzol aufgefüllt. 0.80 ccm dieser Lösung wurden unter Stickstoff in einer kleinen Ampulle eingeschmolzen und 20–25 Stdn. im Ölthermostaten auf 129.7 ± 0.1° erhitzt. Die Ampulle wurde dann mit Trockeneis gekühlt, vorsichtig angeritzt und über einen PVC-Schlauch mit einer Gasbürette verbunden. Nach Brechen der Ampullenspitze und Erwärmen auf Raumtemperatur konnte die CO-Ausbeute bestimmt werden: 27.9 ccm, 70%. Die Produktanalyse der Kohlenwasserstoffe XIV–XVIII erfolgte gaschromatographisch (s. u.).

Methode B: Ein mit Lampenstickstoff gespültes 5-ccm-Meßkölbchen, in das 1.357 g frisch dest. *3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd* eingewogen waren, füllte man mit stickstoffgesättigtem Chlorbenzol bis zur Marke auf. Je 2.00 ccm dieser 1.54 *m* Aldehydlösung wurden in 10-ccm-Schliffkölbchen, die über Liebigkühler mit Gasbüretten verbunden waren, auf 129.7° erhitzt und durch einen seitlichen Ansatz mit 0.110 ccm *Di-tert.-butylperoxyd* versetzt. Es entwickelten sich innerhalb von 22 Stdn. 70.5 ccm CO, d. i. 102%.

Eine Fehlerquelle, die besonders bei den verdünnt ausgeführten Versuchen die Aldehydkonzentration verändern kann, ist die, trotz gründlichen Verdrängens der Luft durch N₂, beobachtete Autoxydation des Aldehyds zur Säure. Beim Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte ließ sich diese IR-spektroskopisch nachweisen.

Gaschromatographische Analyse: Die Analysen wurden mit einem Perkin-Elmer-Fraktometer 116, kombiniert mit einem Philips-Streifenschreiber (5 mVolt), mit Wasserstoff als Trägergas vorgenommen. Die Trennsäulen waren mit Flexol 8N8 der Fa. Beckman-Instruments, München, oder mit Didecylphthalat im Verhältnis 40:100 auf 40–60 mesh firebrick gefüllt. Zur quantitativen Analyse diente n-Propylbenzol als Markierer. Die quantitativen Analysen wurden durchgeführt, wie früher beschrieben²³⁾. Die Zuordnung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen unabhängig bereiteter Proben sowie durch Zumischen dieser Proben.

Decarbonylierung von 36.6% optisch reinem D(–)-3-Methyl-3-phenyl-valeraldehyd: In Tab. I sind die Analysenergebnisse der nach Methode B mit 36.6% optisch reinem D(–)-Aldehyd durchgeführten Decarbonylierungen wiedergegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend aus dem Mikrokölbchen (100° Bad.-Temp./12 Torr) destilliert, der Gehalt des Destillats an 2-Benzyl-butan gaschromatographisch zu 70.5% bestimmt. Bei der Polarimetrie des reinen Destillats in einem 0.5-dm-Rohr wurden Drehwerte α_D^{25} : –0.030 und –0.033 abgelesen.

4. Synthesen der Vergleichsproben für die Gaschromatographie

tert.-Amylbenzol (XIV): 100 g thiophenfreies Benzol (1.27 Mol), 40 g wasserfreies Eisen-(III)-chlorid (0.247 Mol) und 28 g tert.-Amylchlorid (0.26 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. bei 40° gerührt. Nach Hydrolyse mit 50 ccm konz. Salzsäure und Eis und Neutralwaschen der Benzolphase isolierte man durch Destillation 21 g (55%) tert.-Amylbenzol mit Sdp.₁₂ 64–74°. Die Fraktionierung in einer 30-cm-Füllkörperkolonne ergab 14.5 g (37%) tert.-Amylbenzol mit Sdp.₁₆ 75.5–76.1° und n_D^{20} 1.4953, das lt. Gaschromatogramm 7% Isomerisierungsprodukte²⁵⁾ enthielt.

2-Benzyl-butan (XV)

2-Methyl-1-phenyl-butanol-(1) wurde aus Benzaldehyd und 1-Methyl-propyl-magnesiumbromid in 60-proz. Rohausb. erhalten²⁶⁾. Bei der Fraktionierung an einer 30-cm-Füllkörperkolonne siedete die gaschromatographisch reine Hauptfraktion mit n_D^{20} 1.5125 bei 67–68.5°/0.15 Torr (Lit. 26): 125–126°/15 Torr).



4.92 g des Alkohols wurden mit 1 g Palladium/Tierkohle (10-proz.) und 50 ccm Äthanol 44 Stdn. hydriert unter Aufnahme von 440 ccm H_2 (63%). Durch Destillation der filtrierten Lösung isolierte man 1.92 g Rohprodukt mit n_D^{20} 1.4995, die durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Woelm) in Petroläther (40–60°) von restlichem Alkohol befreit wurden. Nach Destillation aus dem Mikrokölbchen bei 90–95° Bad.-Temp./14 Torr (Lit. 21): Sdp.₂₀ 86–87°) wurde eine Probe mit n_D^{20} 1.4872 (Lit. 21): 1.4856) analysiert.



2-Benzyl-buten-(1) (XVI)

2-Benzyl-butanol-(1) wurde in einer Guerbet-Reaktion²⁷⁾ aus 2.2 Mol n-Butanol, 4.3 Mol Benzylalkohol, 1.15 g-Atom Kalium und 25 g wasserfreiem Raney-Nickel in 25.5-proz. Ausb. mit Sdp.₈₋₉ 114–116° und n_D^{20} 1.1582 (Lit. 27): Sdp.₁₃ 134–137°) erhalten.



²⁵⁾ C. D. NENITZESCU, I. NECOIU, A. GLATZ und M. ZALMAN, Chem. Ber. 92, 10 [1959].

²⁶⁾ J. W. E. GLATTFELD und C. N. CAMERON, J. Amer. chem. Soc. 49, 1043 [1927].

²⁷⁾ E. PRATT und D. G. KUBLER, J. Amer. chem. Soc. 76, 52 [1954].

2-Benzyl-butanol-(1)-methylxanthogenat: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, bestückt mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, wurden 9.8 g *Kalium* (0.25 g-Atome) in 200 ccm absol. thiophenfreiem Benzol zu Kügelchen geschmolzen. Zur warmen Suspension tropfte man innerhalb von 10 Min. 41.0 g *2-Benzyl-butanol-(1)*, gelöst in 70 ccm thiophenfreiem Benzol, wobei das Reaktionsgemisch zum Sieden kam. Nach 4½ Stdn. Kochen war ein farbloser, voluminöser Brei entstanden, der sich schlecht durchrühren ließ. Man gab nun in einem Zug 18.2 ccm *Schwefelkohlenstoff* (0.3 Mol) zu und tropfte nach 1 stdg. Rühren 18.8 ccm (0.3 Mol) *Methyljodid* zur kakaofarbenen Suspension. Nach 5 stdg. Kochen wurde gekühlt und filtriert und das Filtrat eingengt. 41.2 g (64.8%) gelbes *Xanthogenat* destillierten bei 98 bis 111°/0.01 Torr. Eine Probe mit n_D^{20} 1.5716 wurde aus dem Mikrokölbchen zweimal destilliert (Bad-Temp. 115–120°/0.05 Torr) und analysiert.

$C_{13}H_{18}OS_2$ (254.4) Ber. C 61.37 H 7.13 Gef. C 61.94 H 7.18

2-Benzyl-buten-(1) (XVI): In einem 50-ccm-Zweihalskolben mit aufgesetzter 30 cm hoher, versilberter Füllkörperkolonne wurden 36.5 g *Xanthogenat* (0.143 Mol) in einem Aluminiumgrießbad bei 290–310° pyrolysiert. Das gelbe Rohprodukt destillierte dabei von 85–98°/15–30 Torr. Es wurde anschließend mit 40-proz. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand entfärbte sich erst bei 4 stdg. Behandeln mit K-Na-Legierung bei 60°. Die Vakuumdestillation lieferte 8.8 g *2-Benzyl-buten-(1)* (42%) mit Sdp.₁₅ 80–81° und n_D^{20} 1.5068 (Lit.²⁸⁾; Sdp.₂₀ 74–79°, n_D^{20} 1.5081), das gaschromatographisch einheitlich war. NMR-Spektrum: 8.99 τ (Triplet, 3); 8.04 τ (Quadruplett, 2); 6.70 τ (Singlett, 2); um 5.24 τ (schwach aufgespaltenes Signal, 2); 2.87 τ (5).

$C_{11}H_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.52 H 9.75

cis- und trans-2-Benzyl-buten-(2) (XVII): In einem Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer und Kühler, tropfte man unter trockenem N_2 zu 55.6 g *Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid*²⁹⁾ (0.15 Mol) und 20.1 g *Methyl-benzyl-keton* (0.15 Mol) in 200 ccm absol. Methanol innerhalb von 15 Min. 0.15 Mol *Natriummethylat* in 150 ccm absol. Methanol. Nach 2 Stdn. bei 50° kochte man 6 Stdn. unter Rückfluß. Aus dem vom Lösungsmittel befreiten Rückstand isolierte man durch 6maliges Ausziehen mit Petroläther (40–60°) 9.2 g Rohprodukt, das in einer neutralen Al_2O_3 -Säule (Woelm) von restlichem Keton befreit wurde. Es hinterblieben 1.64 g (7.5%) *2-Benzyl-buten-(2)* mit Sdp.₁₅ 85.0–85.5° und n_D^{20} 1.5117 (Lit.²⁸⁾; Sdp.₁₁ 73–87°; n_D^{20} 1.5089), die im IR bei 1600, 835 und 777/cm absorbierten.

$C_{11}H_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.51 H 9.82

Die Auftrennung in die erwarteten Stereoisomeren gelang gaschromatographisch nicht. Im NMR-Spektrum läßt sich aus dem Auftreten zweier Signale für benzylständige Methylenprotonen bei 6.77 τ und 6.68 τ ableiten, daß beide Isomere im Verhältnis 3:2 vorlagen.

2-Methyl-1-phenyl-buten-(1) (XVIII)

[*1-Methyl-propyl*]-triphenyl-phosphoniumbromid wurde durch 45 stdg. Kochen von 65.5 g *Triphenylphosphin* (0.25 Mol) und 43.0 g *2-Brom-butan* (0.31 Mol) bei 130–140° dargestellt. Nach Auswaschen mit absol. Benzol war das Produkt mit Schmp. 225–227° analysenrein.

$C_{22}H_{24}P]Br$ (399.2) Ber. C 66.17 H 6.06 Gef. C 65.96 H 6.01

2-Methyl-1-phenyl-buten-(1) (XVIII): 10.4 g [*1-Methyl-propyl*]-triphenyl-phosphoniumbromid und 2.4 g (26 mMol) *Benzaldehyd* in 50 ccm absol. Methanol wurden innerhalb von

²⁸⁾ P. WARRICK und W. H. SAUNDERS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4095 [1962].

²⁹⁾ G. WITTIG und D. WITTENBERG, Liebigs Ann. Chem. **606**, 1 [1957].

5 Min. in einer trockenen Stickstoffatmosphäre mit 26 mMol *Natriummethylat* in 25 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 6stdg. Kochen wurde i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Petroläther (40–60°) eluiert. Man isolierte 590 mg durch Chromatographie an Al_2O_3 gereinigte farblose Flüssigkeit (15%) die lt. Gaschromatogramm aus 2 Komponenten im Verhältnis 3:2 bestand. Das Auftreten von jeweils zwei übereinander gelagerten Signalen im 60-MHz-NMR-Spektrum spricht dafür, daß es sich um *cis-trans*-Isomere handelt. Folgende Signale wurden beobachtet: 8.93 bzw. 8.90 τ (Triplet, 3); 8.19 bzw. 8.15 τ (Singlett, 3); 7.84 bzw. 7.76 τ (Quadruplett, 2); 3.77 τ (verbreitertes Singlett, 1); 2.72 τ (5).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.80 H 9.82

Die gleiche Synthese brachte bei metallorganischer Arbeitsweise noch schlechtere Ausbeuten²⁸⁾. [127/65]