

Gert Köbrich und Fahimuddin Ansari

Carbenoide Reaktionen des α -Chlor- β -methyl-styryllithiums¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 12. Dezember 1966)

Am *cis*-Isomeren der Titelverbindung läßt sich die erste Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung unter „*cis*-Wanderung“ nachweisen. Die Verbindung erleidet bei Temperaturen um -85° eine irreversible *cis-trans*-Isomerisierung und mit Lithiumbromid bzw. Butyllithium einen Cl/Br- bzw. Cl/Butyl-Austausch, wobei offensichtlich keine reaktiven Zwischenstufen auftreten.

β . β -Diarylierte α -Halogen-vinylolithium-Verbindungen gehen praktisch nur *intramolekulare* carbenoide Reaktionen ein²⁾, während die β . β -dialkylierten Vertreter ausschließlich zu *intermolekularen* Folgereaktionen befähigt sind³⁾. Wegen dieses prinzipiellen Unterschiedes untersuchten wir das zwischen den Extremen vermittelnde α -Chlor- β -methyl-styryllithium (**4a**) und fanden dabei einen Zusammenhang der intramolekularen Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung mit anderen, intermolekularen, carbenoiden Reaktionen.

Die als Substrate dienenden Chlorolefine *cis*- und *trans*-**1a** lassen sich durch Chlorolefinierung von Acetophenon gewinnen und gaschromatographisch in reine Komponenten auftrennen⁴⁾. Ihre UV- und NMR-Spektren erlauben eindeutige Konfigurationszuordnungen: Der Arylrest von *cis*-**1a**⁵⁾ ist infolge sterischer Wechselwirkung mit dem α -Chloratom stärker aus der Olefinebene herausgedreht als der von *trans*-**1a**; dies führt zu einer Hypso- und Hypochromie des längstwelligen UV-Maximums. Vinylproton und Methylgruppe von *trans*-**1a** sind sowohl vom Phenylrest als auch vom α -Chlor flankiert; ihre Protonenresonanz-Signale besitzen deshalb kleinere τ -Werte als in *cis*-**1a**, wo sie nur jeweils einer dieser Gruppen benachbart und daher stärker abgeschirmt sind (Tab. 1)⁶⁾. Diese Zuordnung stützt der Befund, daß aus *cis*-**1a** erwartungsgemäß das höherschmelzende Zimtsäure-Derivat *cis*-**2a** (*trans*-Stellung von

1) Stabile Carbenoide, XXVI.—XXV. Mitteil.: G. Köbrich, W. E. Breckoff und W. Drischel Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Chem. Ber. 100, 961 (1967); G. Köbrich und H. Trapp, ebenda 99, 670, 680 (1966).

3) G. Köbrich und W. Drischel, Tetrahedron [London] 22, 2621 (1966); G. Köbrich, H. Heinemann und W. Zündorf, ebenda 23, 565 (1967).

4) K. Flory, unveröffentlichte Versuche (1963).

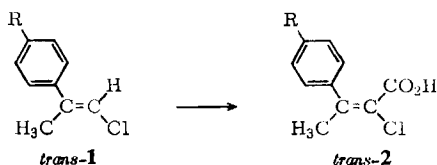
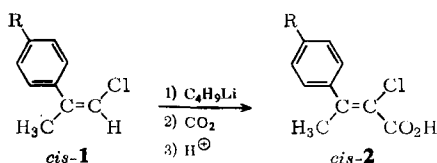
5) Der Übersichtlichkeit halber bezeichnen *cis* und *trans* in dieser Arbeit stets die Stellung von Arylrest und Halogen.

6) Die nach C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta 49, 164 (1966), für das Vinylproton von *cis*-**1a** (4.08 τ) bzw. *trans*-**1a** (3.64 τ) berechneten Werte stimmen mit den gefundenen befriedigend überein.

Aryl- und Carboxylgruppe) hervorgeht. Das Methylsignal dieser Säure erscheint nach Tab. 1 wegen der *cis*-Stellung von CH₃ und Carboxylgruppe bei niedrigerem Feld als das von *trans*-2a.

Tab. 1. Physikalische Daten der Chlorolefine 1a und Carbonsäuren 2a

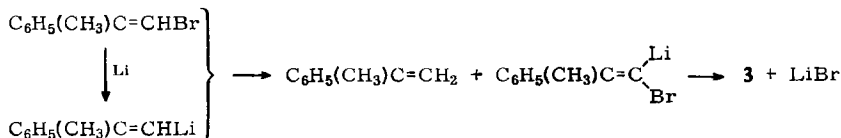
Verbindung	n_D^{20} bzw. Schmp.	λ_{\max} [m μ]; (ϵ) in Methanol	Chemische Verschiebung (τ -Werte)	
			$=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{---}$	$=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{---}$
<i>cis</i> -1a	1.5508	236 (8700)	3.92	7.91
<i>trans</i> -1a	1.5639	243 (14500)	3.76	7.80
<i>cis</i> -2a	124–125°	246 (8200)	—	7.48
<i>trans</i> -2a	100–101°	250 (7400)	—	7.72



a: R = H; b: R = CH₃

1a-Isomerengemische ergeben bei der Metallierung mit Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -110° und anschließender Carboxylierung bis zu 94% der Säure 2a (*cis* + *trans*). Demnach werden beide Carbenoide 4a praktisch quantitativ gebildet und sind bei dieser Temperatur thermisch stabil. Die Metallierung bei -85° (4 Std.) liefert nur noch 43% 2a, daneben Methyl-phenyl-acetylen (3a). Dieses entsteht außer Lithiumchlorid als alleiniges Zerfallsprodukt (88% nach Destillation), wenn man die bei -110° bereiteten Carbenoide auf Raumtemp. erwärmt⁷⁾.

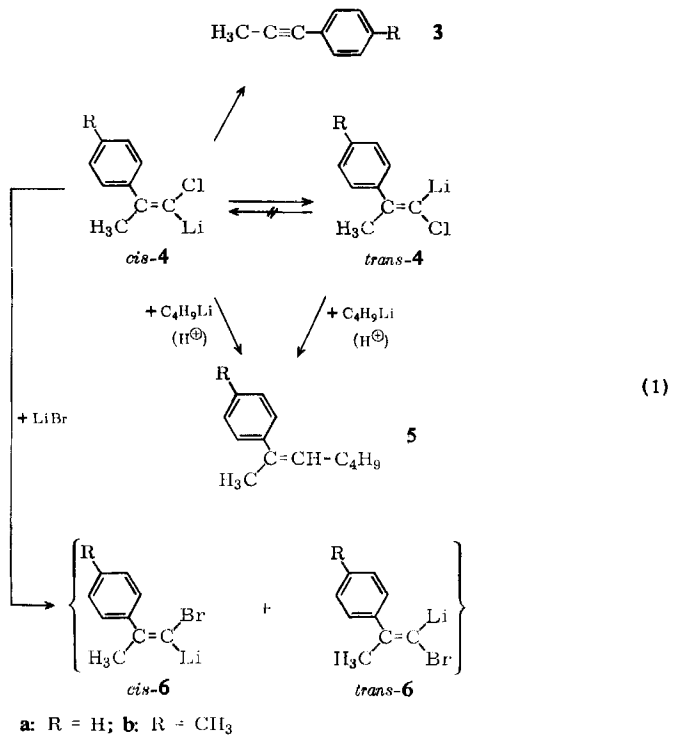
⁷⁾ D. Y. Curtin und J. W. Crump⁸⁾ fanden äquimolekulare Mengen an 3a und 2-Phenylpropen bei der Umsetzung von β -Methyl-styrylbromid mit metallischem Lithium in Äther und nahmen – ohne Nachweis des intermediären Carbenoids – folgenden Reaktionsverlauf an:



Noch früher hat M. Tiffeneau (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 1346 (1902)) 3a aus der Ätzkalischmelze von β -Methyl-styrylbromid erhalten und interessanterweise Phenylcyclopropan als Intermediärprodukt angenommen.

⁸⁾ D. Y. Curtin und J. W. Crump, J. Amer. chem. Soc. 80, 1922 (1958).

Wie die Umsetzung der einzelnen Isomeren lehrt, ist für den Zerfall bei -85° hauptsächlich das — demnach thermisch instabilere — *cis*-**4a** verantwortlich. Man erhält aus *cis*-**1a** nämlich nur 30% **2a**, während *trans*-**4a** unter gleichen Bedingungen zu mindestens 85% überlebt. Dieser Befund ist deshalb überraschend, weil sich die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung β,β -diarylierter Carbenoide in Diarylacetylene als „*trans*-Umlagerung“^{2,9)} vollzieht und wir daher erwartet hatten, daß sich *trans*-**4a** leichter umlagern würde als *cis*-**4a**. Die größere Stabilität von *trans*-**4a** bei -85° schließt aus, daß der Zerfall der *cis*-Verbindung über eine vorgelagerte Isomerisierung zu *trans*-**4a** verläuft. Ferner ist bei β,β -dialkylierten Carbenoiden unter gleichen Bedingungen keine Umlagerung in Dialkylacetylene zu beobachten³⁾, so daß sich die Bildung von **3** durch eine Methylgruppenwanderung aus **4** ebenfalls ausschließen läßt. Es folgt, daß beide Carbenoide **4a** unter Phenylgruppenwanderung zerfallen, daß es sich bei der Thermolyse von *cis*-**4a** um eine „*cis*-Umlagerung“ handelt und daß die *cis*-Umlagerung von *cis*-**4a** gegenüber der bei *trans*-**4a** möglichen *trans*-Umlagerung energetisch bevorzugt ist.



Isomerisierung

Die größere Reaktionsfreudigkeit von *cis*-**4a** zeigt sich auch bei anderen, in Gl. (1) zusammengefaßten Umsetzungen. Erwärmt man aus isomerenfreiem *cis*-**1a** bei -110°

9) D. h. unter Wanderung der zum vinylgebundenen Halogen *trans*-ständigen Arylgruppe.

bereitetes *cis-4a* auf -85° , so läßt sich schon nach kurzer Zeit bei nachfolgender Protonierung *trans-1a* nachweisen. Dessen Ausbeute steigt beträchtlich an, wenn man *cis-4a* längere Zeit bei -85° hält; daneben wird **3a** gebildet.

Aus *trans-1a* entstehen bei gleicher Behandlung neben wenig **3a** nur Spuren von *cis-1a*. Ein Kontrollversuch schließt aus, daß *cis-1a* erst bei der Aufarbeitung in das *trans*-Isomere übergeht. Damit ist erwiesen, daß *cis-4a* bei $\leq -85^\circ$ eine praktisch irreversible Isomerisierung zum *trans*-Carbenoid erleidet.

Chlor-Brom-Austausch

Erzeugt man *cis-4a* aus isomerenfreiem *cis-1a* und Lithiumbromid-haltiger Butyllithiumlösung, so konkurriert mit der Isomerisierung zu *trans-4a* ein Austausch von Cl gegen Br. Es resultieren beide Isomeren von **6a**, und zwar vornehmlich die *trans*-Verbindung. Die Protonierungsprodukte **6a** (H statt Li) identifizierte man mit authent. Material⁴⁾. *trans-4a* unterliegt unter gleichen Bedingungen keinem Cl/Br-Austausch. Demnach vollzieht sich die Umsetzung von *cis-4a* entweder hauptsächlich unter Konfigurationsinversion; oder das zunächst unter Retention gebildete *cis-6a* geht, wie angesichts der nachgewiesenen Isomerisierung des Chloranalogons *cis-4a* plausibel wäre, nachträglich in *trans-6a* über.

Umsetzung mit Butyllithium

Verwendet man zur Metallierung von *cis-1a* mehr als 1 Äquiv. Butyllithium, so erhält man aus dem Überschuß oberhalb von -100° im Anschluß an die Protonierung den gaschromatographisch einheitlichen Kohlenwasserstoff **5a**, dessen Spektren die Frage offen lassen, welches der beiden möglichen Isomeren vorliegt. Aus der Metallierung von *trans-1a* resultiert **5a** in geringerer Menge.

Da nur überschüssiges Butyllithium zu **5a** umgesetzt wird, dürfte es sich bei dem Chlor-Butyl-Austausch nicht um eine Substitution am Chlorolefin **1a**, sondern um eine – verglichen mit der Metallierung langsame – Folgereaktion am Carbenoid **4a** handeln.

Solvens- und Substituenteneffekte

Um den Lösungsmiteleinfluß auf die in Gl. (1) verzeichneten Umsetzungen kennenzulernen, versetzte man wie üblich vorbereitetes *cis-1a* bis zu den aus Tab. 2 ersichtlichen Mischungsverhältnissen mit Äther (im Parallelansatz mit THF) und ermittelte

Tab. 2. Umsetzungen von *cis-1a* in THF/Äther-Mischungen

<i>cis-1a</i> (mMol)	C ₄ H ₉ Li (mMol)	THF : Äther (Vol.-Verhältnis)	Reaktions-		Produkte (% Relativausb. *)			
			Temp.	Zeit	<i>cis-1a</i>	<i>trans-1a</i>	3a	5a
5	5.3	{ 80 : 20 } { 20 : 80 }	-110°	8+18 Stdn.	{ 60 38 }	{ 26 34 }	{ 12 20 }	{ 2 8 }

*) Gaschromatographisch ermittelt.

die nach weiteren 18 Stdn. bei -110° gebildeten Verbindungen. Nach Tab. 2 beschleunigt Äther sowohl die Umlagerung in **3a** als auch die Isomerisierung und den Chlor-Butyl-Austausch.

Zur Feststellung eines Substituenteneinflusses auf die beschriebenen Reaktionen wurden die analog **1a** synthetisierten und sterisch zugeordneten *p*-Tolyl-Verbindungen **1b** untersucht. Ihre im Vergleich zu **1a** langsamere Umsetzung mit Butyllithium bei -110° führt zu den Carbenoiden **4b** (91% **2b**, aus *cis*- + *trans*-**1b**) und deren Thermolyse in hoher Ausbeute zum zersetzlichen, bisher unbekanntem **3b**. Nach Tab. 3 beschleunigt die *p*-Methylgruppe bei beiden Isomeren sowohl den Chlor-Butyl-Austausch zu **5b** als auch die Umlagerung zum Acetylen **3b** (Gl. (1)). Wegen der im Vergleich mit *trans*-**4a** erheblich größeren Umlagerungstendenz von *trans*-**4b** unterscheiden sich die Isomeren **4b** in ihrer Stabilität viel weniger als die Verbindungen **4a**. Die scheinbar geringere Isomerisierungstendenz von *cis*-**4b** kann durch den Zerfall des *trans*-Carbenoids unter den Versuchsbedingungen vorgetäuscht sein. Aus dem gleichen Grunde läßt sich bei den *cis*-Isomeren kein sicherer Vergleich über ihre Cl/Br-Austauschgeschwindigkeit ziehen.

Tab. 3. Substituenteneinfluß auf die Umsetzungen von Gl. (1)

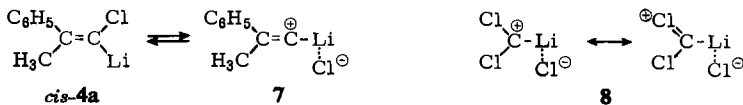
Substrat *)	Butyllithium (mMol)	Reaktionsbedingungen	Produkte (% Relativausb.**)						
			<i>cis</i> -1	<i>trans</i> -1	3	5	<i>cis</i> -6 (H)	<i>trans</i> -6 (H)	
<i>cis</i> - 1a	5.4	} 18 Stdn. bei -110° ($\pm 2^\circ$), dann auf -85° erwärmt	}	26	34	40	—	—	—
<i>cis</i> - 1b	5.8			18	22	49	11	—	—
<i>cis</i> - 1a	5.4			18	21	34	5	2	20
<i>cis</i> - 1b	5.8			19	12	40	17	2	10
<i>trans</i> - 1a	5.4			—	87	13	—	—	—
<i>trans</i> - 1b	5.8			—	39	58	3	—	—

*) Jeweils 5.0 mMol in 18 ccm Trapp-Mischung (S. 2017).

**) Gaschromatographisch ermittelt.

Diskussion

Eine auf der Hand liegende Deutung böte die Annahme, daß die Carbenoide **4** mit einer Zwischenstufe **7** im Gleichgewicht stehen, welche auf Grund ihres leeren *p*-Orbitals für die beobachteten elektrophilen Folgereaktionen verantwortlich ist und durch Einlagerung von Br^\ominus bzw. $\text{C}_4\text{H}_9^\ominus$ **6** bzw. **5**, durch Arylverschiebung **3** und durch Wiedereinlagerung von Cl^\ominus das invertierte Carbenoid liefert. **7** entspräche der früher von uns diskutierten hypothetischen Zwischenstufe **8** aus Trichlormethylithium¹⁰⁾.



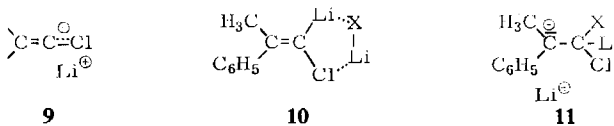
Eine Zwischenstufe **7** sollte wegen des höheren Energieinhaltes von Olefin-Kohlenstoffatomen mit unbesetztem *p*-Orbital sowie ihrer geringeren Stabilisierung durch elektronenspendende Substituenten noch reaktiver als **8** und daher auch zu den beim Trichlormethylithium nachgewiesenen carbenoiden Reaktionen fähig sein. Bei den Carbenoiden **4** ist jedoch weder die dimerisierende α -Eliminierung oder eine Cyclopropanbildung mit einem Olefin (z. B. überschüssigem Äthylvinyläther), noch die

¹⁰⁾ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, Chem. Ber. **99**, 1793 (1966); G. Köbrich, K. Flory und H. R. Merkle, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 973.

Einschiebung in eine α -C—H-Bindung des Lösungsmittels THF zu beobachten, von denen zumindest die beiden erstgenannten Reaktionen bei Verbindungen mit olefinischem Carbenoid-Kohlenstoff im Prinzip möglich sind³⁾. Daher ist das Auftreten von **7** nicht wahrscheinlich, zumal die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung und der Chlor-Butyl-Austausch nach früheren Untersuchungen an anderen Substraten unter gleichen Bedingungen nicht über analoge Zwischenstufen verlaufen^{2,11)}. Die Valenzbildung mit dem Nucleophil beginnt demnach schon vor der völligen Ablösung des α -Chloratoms.

Die leicht erfolgende Isomerisierung von *cis*-**4** steht in auffälligem Gegensatz zur beachtlichen konfigurativen Stabilität „normaler“ Vinylolithium-Verbindungen^{8,12)}. Deren Konfigurationsumkehr erklärt *Curtin*⁸⁾ über ein Carbanion **9** (Aryl statt Cl), da polare Solventien, welche eine Anionisierung der C—Li-Bindung begünstigen, auch die Isomerisierung erleichtern. Möglicherweise handelt es sich bei der an *cis*-**4a** erstmals beobachteten Carbenoid-Isomerisierung um einen grundsätzlich anderen Vorgang, wie ihre Beschleunigung durch den weniger polaren Äther vermuten läßt (Tab. 2), doch bedarf diese Frage der weiteren Untersuchung.

Der bei anderen carbenoiden Reaktionen schon beobachtete¹³⁾ oder diskutierte¹⁴⁾, jedoch mechanistisch bisher ungeklärte Halogen-Halogen-Austausch läßt sich nach dem Gesagten als eine Substitution ohne Carben-Zwischenstufe gemäß Formel **10**, nach vorausgegangener komplexer Bindung des Lithiumbromids am Carbenoid, verstehen. Für die Isomerisierung ist eine analoge Reaktion mit (bei der Bildung von **3** aus **4** freigesetztem) Lithiumchlorid, aber auch ein Halogentausch zwischen zwei Carbenoid-Molekeln diskutabel¹⁵⁾.



Eine Deutung der Substitution nach einem AE-Mechanismus über die Zwischenstufe **11** ist wenig wahrscheinlich: Elektronenziehende β -Substituenten und polare Lösungsmittel sollten **11** stabilisieren und daher die Substitution erleichtern. Frühere²⁾ und die hier vorgelegten Ergebnisse weisen jedoch eher in die entgegengesetzte und damit für carbenoide Reaktionen typische Richtung.

Die thermische Stabilität von *cis*-**4a** liegt erwartungsgemäß zwischen der des β , β -Diphenyl-Derivates und der von β , β -Dialkyl-Verbindungen. Die gegenüber *trans*-**4a**

11) G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. **99**, 1782 (1966); Übersicht: G. Köbrich und Mitarbb., Angew. Chem. **79**, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 41 (1967).

12) E. A. Braude und J. A. Coles, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2078, 2085; D. Y. Curtin und E. E. Harris, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2716, 4519 (1951); D. Y. Curtin, H. W. Johnson und E. G. Steiner, ebenda **77**, 4566 (1955); A. S. Dreiding und R. J. Pratt, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1902 (1954); A. N. Nesmeyanov und A. E. Borisov, Tetrahedron [London] **1**, 158 (1957); F. G. Bordwell und P. S. Landis, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1593 (1957).

13) W. Kirmse und B. Graf v. Wedel, Liebigs Ann. Chem. **676**, 1 (1964); W. T. Miller und D. M. Whalen, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2089 (1964); G. Köbrich und W. Drischel, l. c.³⁾

14) G. L. Closs und J. J. Coyle, J. org. Chemistry **31**, 2759 (1966); C. W. Jefford, E. Huang Yen und R. Medary, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 6317.

15) Nach vorläufigen Versuchen wird die Isomerisierung von *cis*-**4a** durch zugesetztes Lithiumchlorid beschleunigt.

erhöhte Reaktivität hat vielleicht sterische Gründe: Die Wechselwirkung des α -Chloratoms mit dem (verglichen mit CH_3) größeren Phenylrest bewirkt eine Dehnung der C—Cl-Bindung und wegen der damit verbundenen stärkeren Positivierung des Carbenoid-Kohlenstoffs günstigere Voraussetzungen für den Angriff eines Reaktionspartners. Der bei einer Substitution unter Inversion leichter erfolgende Eintritt des Partners von der durch Methyl weniger stark abgeschirmten Molekülseite her ist eine weitere mögliche, wegen der ebenfalls schnelleren Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung jedoch offenbar nicht alleinige Ursache für die größere Reaktionsfreudigkeit von *cis*-4a.

Die mitgeteilten Ergebnisse erfordern weitere Untersuchungen zur Stereochemie carbenoider Reaktionen, mit denen wir uns gegenwärtig beschäftigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Schmp. sind korrigiert. IR- und UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 21 bzw. 350, die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 (in CCl_4 gegen TMS als inneren Standard), die Massenspektren mit einem Atlas CH4-Gerät aufgezeichnet. Für die präparative Gaschromatographie verwendete man einen Aerograph A 700 (Autoprep) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und H_2 als Trägergas (6 m \times 9.6 mm-Säule mit Apiezon-L, 180–190°), für analytische Trennungen ein Perkin-Elmer Fraktometer F 6/4 (1 m \times 3.2 mm-Säule DDP mit Benton 34 (5%, Typ 4.5; 140°) mit Flammenionisationsdetektor und Stickstoff als Trägergas). Zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte wurden die Peakflächen der Gaschromatogramme aus dem Produkt von Höhe und Halbwertsbreite bestimmt und mit reinen Substanzproben, die man zuvor im präparativen Maßstab abgetrennt oder auf anderem Wege synthetisiert hatte, geeicht. Zur Säulenchromatographie benutzte man Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-St. I). Die metallorganischen Reaktionen bei tiefer Temperatur nahmen wir nach früheren Angaben vor¹⁶⁾. Ein Lösungsmittelgemisch aus THF, Äther und Petroläther (50–70°) (Verhältnis 4 : 1 : 1) wird nachfolgend als Trapp-Mischung bezeichnet.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen¹⁷⁾

a) *1-Chlor-2-phenyl-propen-(1)* (1a): Das aus 228 g (0.65 Mol) *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*, 65.1 g (0.7 Mol) absol. Piperidin und 0.68 Mol *Butyllithium* bereitete Chlormethylen-triphenyl-phosphoran versetzt man tropfenweise mit 72.1 g (0.6 Mol) *Acetophenon* und rührt 12 Std. bei Raumtemp. Die übliche Aufarbeitung ergibt nach der Säulenchromatographie 59 g (65%) 1a vom Sdp.₁₂ 83–90°. Die gaschromatographisch abgetrennten Komponenten (deren Isomerenfreiheit an einer analytischen Säule gesichert wird) zeigen folgende Daten: *cis*-1a (kleinere Retentionszeit, Anteil 55–60%): Sdp.₁₂ 85°, n_D^{20} 1.5508; *trans*-1a: Sdp.₁₂ 90°, n_D^{20} 1.5639 (Spektren: Tab. 1).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$ (152.2) Ber. C 70.82 H 5.94 Cl 23.23 Gef. C 70.73 H 5.80 Cl 22.92 (*cis*+*trans*)

¹⁶⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966); G. Köbrich und K. Flory, ebenda **99**, 1773 (1966).

¹⁷⁾ Vgl. G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966).

b) *1-Chlor-2-p-tolyl-propen-(1)* (**1b**): Analog **2a** erhält man mit *p*-Methyl-acetophenon statt Acetophenon 49% **1b** vom Sdp.₁₈ 118–123°. *cis*-**1b** (kleinere Retentionszeit, Anteil 57%): n_D^{20} 1.5469; λ_{\max} 240 m μ (ϵ 9400); *trans*-**1b**: n_D^{20} 1.5580; λ_{\max} 247 m μ (ϵ 14000) (in Methanol). C₁₀H₁₁Cl (166.6) Ber. C 72.07 H 6.65 Cl 21.28 Gef. C 72.10 H 6.66 Cl 21.48 (*cis*+*trans*)

c) *1-Brom-2-phenyl-propen-(1)* (**6a**, *H* statt *Li*): Aus 14.6 g (33 mMol) *Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und 30 mMol *Lithiumpiperidid* bei Raumtemp. in ca. 80 ccm Äther bereitetes *Brommethyl-triphenyl-phosphoran* versetzt man unter Rühren tropfenweise mit 3.4 g (28 mMol) *Acetophenon* in 10 ccm Äther, saugt 1–2 Min. nach beendeter Zugabe das gebildete Triphenylphosphinoxid ab und arbeitet wie üblich auf. Nach der Säulenchromatographie (Akt.-St. II) mit Petroläther (bis 40°) erhält man 2.8 g (52%) vom Sdp.₁₂ 103 bis 109° (Lit.¹⁸): Sdp.₉ 105–106°.

C₉H₉Br (197.1) Ber. Br 40.55 Gef. Br 40.12

Nach gaschromatographischer Trennung: *cis*-Isomeres (kleinere Retentionszeit): n_D^{20} 1.5729 (Lit.⁸): 1.5723–1.5731; λ_{\max} 234.5 m μ (ϵ 6270); *trans*-Isomeres: n_D^{20} 1.5898; λ_{\max} 247 m μ (ϵ 14100).

d) *1-Brom-2-p-tolyl-propen-(1)* (**6b**, *H* statt *Li*): Das aus 26.4 g (61 mMol) *Brommethyl-triphenyl-phosphoniumbromid* in 200 ccm absol. Äther nach 2c) bereitete Phosphoran liefert mit 6.7 g (49.4 mMol) *p*-Methyl-acetophenon nach der Säulenchromatographie 2.8 g (26%) Isomerengemisch. *cis*-Verbindung (kleinere Retentionszeit, Anteil 53%): n_D^{20} 1.5654; λ_{\max} 238.5 m μ (ϵ 8420); *trans*-Verbindung: n_D^{20} 1.5821; λ_{\max} 250 m μ (ϵ 16200).

C₁₀H₁₁Br (211.2) Ber. C 56.81 H 5.27 Br 37.84 Gef. C 56.61 H 5.07 Br 38.01 (*cis*+*trans*)

3. Metallierung von **1a**

a) *Isomerengemisch*: 1.52 g (10 mMol) **1a** in 36 ccm Trapp-Mischung versetzt man bei –110° ($\pm 2^\circ$) mit 10.8 mMol petroläther. *n*-Butyllithiumlösung und rührt die Mischung insgesamt 17.5 Stdn. bei dieser Temp. Nach der Carboxylierung und üblichen Aufarbeitung erhält man 80–94% α -Chlor- β -methyl-zimtsäure (*cis*- + *trans*-**2a**), die nach Umlösen aus Petroläther (50–70°) bei 75–77° schmilzt. Nimmt man die Carboxylierung nach 100 (260) Min. vor, so erhält man neben Valeriansäure 70% (bzw. 78%) **2a**.

C₁₀H₉ClO₂ (196.6) Ber. C 61.09 H 4.61 Cl 18.05 Gef. C 61.17 H 4.50 Cl 18.13

Die Metallierung von 10 mMol **1a** bei –85° ($\pm 3^\circ$) bzw. –72° ($\pm 1^\circ$) liefert nach jeweils 4 Stdn. 43% bzw. 27% **2a**, daneben *Methyl-phenyl-acetylen* (**3a**) (Gaschromatogramm, IR-Spektrum).

b) *cis*-**1a**: 1.52 g (10 mMol) *cis*-**1a** setzt man in 36 ccm Trapp-Mischung bei –110° mit 10.8 mMol *Butyllithium* um. Die Carboxylierung nach insges. 8 Stdn. erbringt 80% *cis*-**2a** (Roh-Schmp. 115–118°), das aus Petroläther (50–70°) konstant bei 124–125° schmilzt. UV: Tab. 1; NMR: –2.08 (s, verbreitert) (OH); 2.70 (C₆H₅) und 7.48 τ (s) (CH₃). Der Neutraleil besteht aus **1a** (*cis* + *trans*) und **3a** im Verhältnis 1 : 3.

Die 4stdg. Umsetzung bei –85° ergibt 29% (im Wiederholungsversuch 31%) *cis*-**2a** vom Roh-Schmp. 112–116°.

c) *trans*-**1a**: Die Umsetzung von 10 mMol *trans*-**1a** in 36 ccm Trapp-Mischung mit 10.8 mMol *Butyllithium* (4 Stdn. bei –85°) führt nach der Carboxylierung zu 1.70 g (85%) (im Wiederholungsversuch 85%) *trans*-**2a** vom Roh-Schmp. 94–98°, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°) konstant bei 100–101° schmilzt. UV: Tab. 1; NMR: –1.12 (OH); \sim 2.78 (C₆H₅) und 7.72 τ (s) (CH₃).

18) M. Tiffeneau, l. c.⁷).

4. *Thermolyse von 4a*

6.1 g (40 mMol) **1a** (*cis* + *trans*) setzt man in 144 ccm Trapp-Mischung nach 3a) mit 43.2 mMol *Butyllithium* um (8 Stdn. bei -110°) und läßt anschließend langsam auf Raumtemp. kommen. Die Carboxylierung ergibt keine Säure; im Neutralteil erhält man nach üblicher Aufarbeitung ein goldgelbes Öl und nach der Destillation 4.0 g (88%) *Methyl-phenyl-acetylen* (**3a**) vom Sdp.₁₇ 77–82°, n_D^{20} 1.5600 (Lit.¹⁹): 1.5600), λ_{\max} 237 und 247 m μ (in Methanol) (Lit.²⁰): 238 und 249 m μ , in Äthanol); IR (Kapillarfilm): 2260/cm (w) (C \equiv C).

C₉H₈ (116.1) Ber. C 93.09 H 6.91 Gef. C 93.20 H 6.77

5. *α -Chlor- β -p-dimethyl-styryllithium (4b)*

a) *Darstellung*: 1.66 g (10 mMol) **1b** (*cis* + *trans*) setzt man analog 3a) bei -110° ($\pm 2^\circ$) mit 10.8 mMol *Butyllithium* um. Nach 21 Stdn. (260 Min.; 100 Min.) erhält man 91% (41%; 36%) **2b** (*cis* + *trans*) vom Schmp. 115–118° (aus Petroläther (50–70°)).

C₁₁H₁₁ClO₂ (210.7) Ber. C 62.73 H 5.24 Cl 16.84 Gef. C 62.84 H 5.27 Cl 16.88

b) *Thermolyse*: 3.32 g (20 mMol) **1b** (*cis* + *trans*) in 72 ccm Trapp-Mischung setzt man mit 24 mMol *Butyllithium* um (21 Stdn. bei -110°) und erwärmt anschließend auf Raumtemp. Hydrolyse und übliche Aufarbeitung liefern eine goldgelbe Flüssigkeit (Roh-Ausb. 96%), aus der das polymerisationsfreudige *Methyl-p-tolyl-acetylen* (**3b**) präparativ-gaschromatographisch als farbloses Öl isoliert wird. Beim Versuch einer Destillation tritt Verharzung ein. IR (Kapillarfilm): 2270/cm (w) (C \equiv C); n_D^{20} 1.5661.

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.33 H 7.68 Gef. C 92.06 H 7.67

6. *Isomerisierung von cis-4a*

1.52 g (10 mMol) *cis-1a* in 36 ccm Trapp-Mischung werden bei -110° mit 10.5 mMol *Butyllithium* umgesetzt (8 Stdn.). Sodann läßt man auf -85° kommen, rührt die Mischung weitere 130 Min. bei dieser Temp., kühlt sie danach wieder auf -110° ab und versetzt tropfenweise mit überschüss. Methanol/Petroläther (50–70°) (10 : 4). Nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Gemisch aus *cis-1a* (8%), *trans-1a* (52%), **3a** (38%) und **5a** (2%) (gaschromatographisch nach 1. unter der Annahme ermittelt, daß die Gesamtmenge der analysierten Verbindungen einer 100-proz. Ausb. entspricht).

Kontrollversuch: Man versetzt 5 mMol *Butyllithium* mit 20 ccm Wasser, fügt 0.75 g *cis-1a* in ca. 20 ccm Trapp-Mischung zu und beläßt die Mischung 22 Tage bei Raumtemp. In dem auf üblichem Wege zurückgewonnenen Substrat ist gaschromatographisch weder *trans-1a* noch **3a** nachweisbar. Zum gleichen Ergebnis führt ein entsprechender Versuch mit *cis-1b*.

7. *Chlor-Butyl-Austausch*

a) *Bei 4a*: Man versetzt 50 mMol **1a** (*cis* + *trans*) nach 3a) bei -110° mit 65 mMol *Butyllithium*, erwärmt die Mischung nach 1 Stde. auf -87° und rührt weitere 18 Stdn. bei dieser Temp. Man versetzt mit 100 ccm Wasser, läßt auftauen und arbeitet wie üblich auf. Eine im Gaschromatogramm bei höchster Retentionszeit erkennbare, zunächst unbekanntere Verbindung wird im präparativen Maßstab abgetrennt und als *2-Phenyl-hepten-(2)* (**5a**) (Ausb. 33%) identifiziert; farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5210; UV (Methanol): λ_{\max} 245 m μ (ϵ 12900); IR (Kapillarfilm): 1640/cm (w) (C=C); NMR: 2.6–2.95 (5 arom. H), 4.28 (1 olefin. H) und 7.50–9.28 τ (m; 12 aliph. H); Massenspektrum: $m/e = 174$ (M⁺); 159 (M–CH₃); 131 (M–C₃H₇); 105 (M–C₅H₉); 77 (C₆H₅).

C₁₃H₁₈ (174.3) Ber. C 89.66 H 10.34 Gef. C 89.16 H 11.18

¹⁹) R. Truchet, Ann. Chimie 16, 395 (1931).

²⁰) H. K. Black, D. H. S. Horn und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] 1954, 1704.

Setzt man 5 mMol reines *cis-1a* (bzw. *trans-1a*) mit 5.4 mMol *Butyllithium* in 18 ccm Trapp-Mischung unter gleichen Bedingungen um, so beträgt die Ausbeute an **5a** 13% (bzw. 2%).

b) Bei **4b**: 3.2 g (20 mMol) **1b** (*cis* + *trans*) versetzt man bei -110° mit 26 mMol *Butyllithium*, erwärmt nach 1 Stde. auf -73° und rührt weitere 18 Stdn. bei dieser Temp. Aus dem nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung verbleibenden organischen Rückstand wird 2-[*p*-Tolyl]-hepten-(2) (**5b**) präparativ-gaschromatographisch als farblose Flüssigkeit abgetrennt; n_D^{20} 1.5320; UV (Methanol): λ_{\max} 248 m μ (ϵ 13600); IR (Kapillarfilm): 1640/cm (w) (C=C).

C₁₄H₂₀ (188.3) Ber. C 88.35 H 10.65 Gef. C 88.95 H 10.40

8. Chlor-Brom-Austausch

Man setzt jeweils 5.0 mMol **1** (vgl. Tab. 3) in 18 ccm Trapp-Mischung bei -110° mit ätherischem Butyllithium (aus Butylbromid und Lithiumschnitzeln) um, läßt nach insges. 18 Stdn. in 20–25 Min. auf -85° kommen und versetzt danach in einem Guß mit 100 ccm dest. Wasser. Nach Erwärmen und üblicher Aufarbeitung werden die beiden zusätzlichen Banden des Gaschromatogramms mittels der nach 2c) bzw. 2d) bereiteten Vergleichspräparate als *cis*- bzw. *trans*-6 (H statt Li) identifiziert (Mischchromatogramm; IR-Spektrenvergleich abgetrennter Proben). Ergebnisse der quantitat. Auswertung Tab. 3; die übrigen Ergebnisse dieser Tabelle werden unter gleichen Bedingungen, jedoch mit petroläther. (salzfreiem) Butyllithium gewonnen. Aus *trans-1a* und *trans-1b* wird unter den Reaktionsbedingungen kein **6** (H statt Li) gebildet.

9. Solvenseffekt

In zwei Parallelansätzen werden je 5 mMol reines *cis-1a* in 18 ccm Trapp-Mischung bei -110° mit 5.3 mMol *Butyllithium* umgesetzt (8 Stdn. bei -110°). Danach fügt man dem einen Ansatz 32 ccm Äther, dem anderen 28 ccm THF und 4 ccm Äther zu und rührt die Mischungen weitere 18 Stdn. bei -110° . Die gaschromatographische Analyse der nach üblicher Aufarbeitung resultierenden Verbindungen führt zu den in Tab. 2 verzeichneten Ergebnissen.

[528/66]