

Gert Köbrich und Hans Rupert Merkle

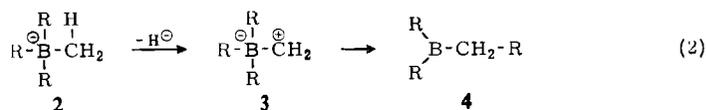
Über anionotrope Umlagerungen von Borat-Komplexen aus Lithiumcarbenoiden und Triphenylbor¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 10. Mai 1967)

Die Addition von Dichlormethylithium (20) und verschiedener olefinischer Carbenoide (8, 24, 30) an Triphenylbor führt zu α -chlorierten Lithium-boraten, die unter „inverser Stevens-Umlagerung“ zu Boranen und Lithiumchlorid thermolysiert werden. Die Substitution des α -Halogens durch Bor-ständiges Phenyl verläuft stereospezifisch unter Konfigurationsumkehrung und wird als Synchronprozeß interpretiert. Ein zweites Halogen in α - oder β -Stellung veranlaßt Folgereaktionen am umgelagerten Boran.

Nach Wittig lassen sich alkylierte Ammoniumsalze, als typische Oniumverbindungen mit kationischer Ligandenlockerung, durch starke Basen zu Yliden 1 deprotonieren, die eine — nur formal kationotrope — Stevens-Umlagerung eingehen können (Gl. 1)³⁾. Umgekehrt sind nach einem Vorschlag von Jäger und Hesse⁴⁾ Borate 2 als Vertreter der at-Komplexe^{3,5)}, mit ihrer wegen des negativ aufgeladenen Zentralatoms anionischen Ligandenbeweglichkeit, durch Hydridabspaltung in die Ylide 3 (mit einer zu 1 inversen Ladungsanordnung) und unter anionotroper Umlagerung eines der am Bor haftenden Reste — einer „inversen Stevens-Umlagerung“⁶⁾ — in die Borane 4 überführbar. So liefert Lithiumtetrabutylborat beim Hydridenzug durch Benzylchlorid Produkte, die man sich nach Gleichung (2) entstanden denken kann⁴⁾.



1) Stabile Carbenoide, XXVII. — XXVI. Mittell.: I. c. 2).

2) G. Köbrich und F. Ansari, Chem. Ber. 100, 2011 (1967).

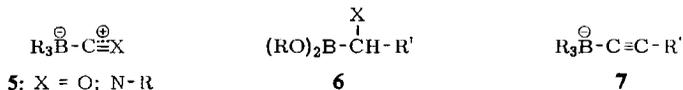
3) G. Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958); Experientia [Basel], Suppl. 14, 389 (1958); Quart. Rev. (chem. Soc., London) 20, 191 (1966).

4) H. Jäger und G. Hesse, Chem. Ber. 95, 345 (1962).

5) Lit.: W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 351 (1966).

6) G. Wittig, L. Gonsior und H. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 688, 1 (1965).

Zum gleichen Reaktionstyp gehören andere, in jüngster Zeit beobachtete Alkyl- und Arylgruppenverschiebungen vom Bor an benachbarte Kohlenstoffatome, etwa bei der Addition substituierter Borane an Kohlenoxid^{6,7)} und Isonitrile⁸⁾ (Formel 5), Diazomethan⁹⁾, Dimethyloxosulfoniummethylid¹⁰⁾ und Bromdichlormethyl-phenylquecksilber (bzw. einem nucleophilen Folgeprodukt)¹¹⁾. Auch bei der Halogensubstitution an α -halogenierten Dialkoxyboranen (6) durch Grignard-Reagenzien gibt es Hinweise zugunsten einer primären



Addition am Bor mit nachfolgender Umlagerung anstelle des unmittelbaren Austausches¹²⁾. Wird den in situ erzeugten at-Komplexen — ausgenommen 5 — zur Umlagerung meist ein α -ständiger nucleofuger Rest entzogen, so kann bei Alkynylboraten 7 eine Alkylwanderung zum ungesättigten α -Kohlenstoff auch durch die Addition eines Elektrophils an die Bor-ferne Position der Acetylenbindung ausgelöst werden¹³⁾.

Sämtliche Umlagerungen lassen sich über „inverse Ylide“ des Typs 3 interpretieren, könnten jedoch auch, wie von Matteson und Mah¹²⁾ bei den von ihnen untersuchten Beispielen diskutiert wurde, einem Synchronprozeß folgen, bei dem die Substituentenwanderung vom Bor nicht nach, sondern gleichzeitig mit dem Aufbau der positiven Ladung am α -Kohlenstoff eintritt.

Nachfolgend werden verwandte Umlagerungen beschrieben, die wir 1964 im Zuge der Untersuchung des Dichlormethylithiums bei dessen Umsetzung mit Triphenylbor erstmals beobachteten und später bei olefinischen Carbenoiden näher studierten¹⁴⁾.

Umsetzung von 1-Chlor-2.2-diaryl-vinylithium (8)

Die bei allen untersuchten Carbenoiden ähnliche Versuchsführung basierte auf der Anlagerungstendenz von Lithiumorganyle an Triphenylbor¹⁵⁾ und sei am Beispiel der metallierten Chlorolefine 8 skizziert: Mischte man THF-Lösungen dieser Carbenoide bei ca. -90° mit der äquimolekularen Menge gelösten Triphenylbors, so gab sich die eintretende Umsetzung in der Bildung eines gelben, sich bei erhöhter Temperatur auflösenden Niederschlages zu erkennen, in welchem wir den at-Komplex 9 vermuten. Spätestens in der Siedehitze trat eine Umlagerung des Borates 9 zum Boran 10 ein, auch visuell durch abgeschiedenes Lithiumchlorid erkennbar. Das nicht isolierte 10

⁷⁾ M. E. D. Hillman, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4715 (1962); vgl. Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. W. Reppe und A. Magin), D. A. S. 1076130 (1958), C. **1960**, 17611.

⁸⁾ G. Hesse und H. Witte, Angew. Chem. **75**, 791 (1963); Liebigs Ann. Chem. **687**, 1 (1965); G. Hesse, H. Witte und G. Bittner, ebenda **687**, 9 (1965); J. Casanova jr. und R. E. Schuster, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 405; S. Bresadola, G. Carraro, C. Pecile und A. Turco, ebenda **1964**, 3185; J. Casanova, H. R. Kiefer, D. Kuwada und A. H. Boulton, ebenda **1965**, 703; G. Hesse, H. Witte und W. Gulden, ebenda **1966**, 2707.

⁹⁾ J. E. Leffler und B. G. Ramsay, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 117; C. E. H. Bawn und A. Ledwith, Progr. Boron Chemistry **1**, 345 (1964); s. ähnliche Umsetzungen bei Aluminiumalkylen: H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. **695**, 1 (1966).

¹⁰⁾ J. J. Tufariello und L. T. C. Lee, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4757 (1966).

¹¹⁾ D. Seyferth und B. Prokai, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1834 (1966).

¹²⁾ D. S. Matteson und R. W. H. Mah, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2599 (1963).

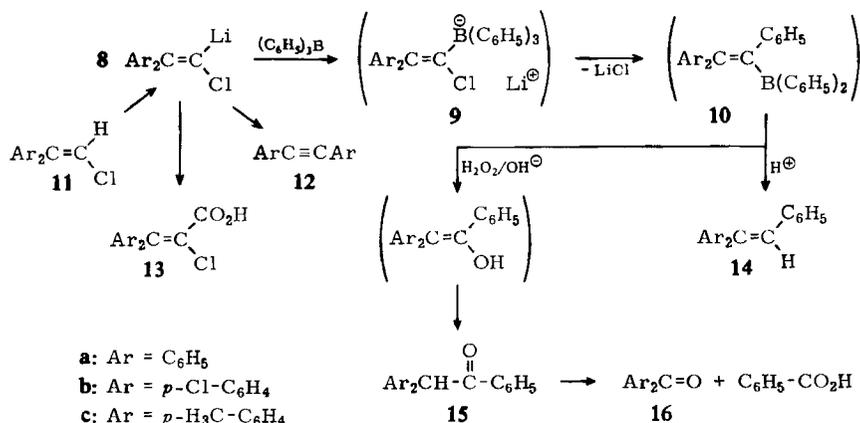
¹³⁾ P. Binger und R. Köster, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1901; P. Binger, Angew. Chem. **79**, 57 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 84 (1967).

¹⁴⁾ Kurzmittel.: G. Köbrich und H. R. Merkle, Angew. Chem. **79**, 50 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 74 (1967).

¹⁵⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Raff, Liebigs Ann. Chem. **563**, 110 (1949).

ließ sich entweder durch Propionsäure-Spaltung¹⁶⁾ zum Triaryläthylen **14**, wie wir bei **10b** prüften, oder durch Oxydation mit alkalischem Perhydrol nachweisen. Hierbei entstanden die Phenyl-benzhydryl-ketone **15**¹⁷⁾, daneben in wechselnder Menge die Diarylketone **16** und Benzoesäure. Letztere sind nach Kontrollversuchen Spaltprodukte von **15**; die als Nebenprodukte isolierten Chlorolefine **11**¹⁸⁾ scheiden als Quelle für die Ketone **16** aus, da sie unter den Versuchsbedingungen kein Chlorid freisetzen und demnach nicht angegriffen wurden.

Das nachstehende Schema faßt die Reaktionen, die Tabelle einige Versuchsergebnisse zusammen.



Produkte aus der Umsetzung der Carbenoide **8** mit Triphenylbor (nach Thermolyse in siedendem THF und alkalischer Oxydation)

Versuch Nr.	Substrat	Bedingungen	11	12	Produkte (% d. Th.)			Benzoe-säure	Cl [⊖]
1	8a	40 Stdn.; -92° + CO ₂	15	15	25	20	+	+	60
2		wie Vers. 1; ohne B(C ₆ H ₅) ₃			95	-	-	-	4
3		20 Stdn.; -82° + CO ₂	20	25		20			62
4	8b	wie Vers. 1	30	---	50	15	+		16
5		15 Stdn.; -90°	17	11	-	21	27		
6		1.5 Stdn.; -75° + CO ₂	22		21	22	24	10	
7	8c	wie Vers. 1	20	41	5	+	25	5	76
8		wie Vers. 2			55	-	-	-	40

¹⁶⁾ H. C. Brown und G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1512 (1959).

¹⁷⁾ Im Blindversuch erwiesen sich **11a** und **12a** gegenüber Triphenylbor in siedendem THF als resistent.

¹⁸⁾ Diese können in der beobachteten Menge weder durch unvollständige Umsetzung mit Butyllithium zu **8**, noch durch Hydrolyse von **8** infolge eingeschleppter Feuchtigkeit erklärt werden. Sie dürften daher entweder infolge der (bei langer Reaktionszeit denkbaren) Metallierung des Lösungsmittels durch **8** oder durch Hydrolyse unumgelagerten Borates **9** bei der Aufarbeitung entstanden sein. Ein Entscheid steht noch aus.

Die Ausbeute an Boran **10** bzw. dessen Folgeprodukten und der aus der Tab. erkennbare Einfluß Phenyl-ständiger Substituenten auf die Gesamtreaktion gestattet keinen Rückschluß auf den Umlagerungsschritt **9** → **10**. Der limitierende Faktor ist vielmehr die Vereinigung der Komponenten zum at-Komplex **9**. Sie verlief wegen der zwangsläufig niedrigen Reaktionstemperatur, zudem wohl aus sterischen Gründen¹⁹⁾, langsam und selbst bei langer Umsetzungszeit unvollständig²⁰⁾. Der nicht umgesetzte Anteil des Carbenoids **8** ließ sich bei tiefer Temperatur durch Carboxylierung zur Acrylsäure **13** bestimmen und fiel anderenfalls der Thermolyse zum Tolan **12** und LiCl anheim²¹⁾.

Die standardisierten Versuche 1, 4 und 7 (Tab.) zeigten wachsende Mengen an Zerfallsprodukten (kenntlich an freigesetztem Chlorid) und sinkende Ausbeuten an überlebendem Carbenoid in der Reihe **8b**, **8a**, **8c**. Bei **8b** fanden sich mehr Umlagerungsprodukte, wenn man die Reaktanten zusammen erwärmte, als wenn man die Adduktbildung bei tiefer Temperatur durch Carboxylierung abbrach (Vers. 4 u. 5). Dieser Substituenteneinfluß läßt sich auf die Konkurrenz des thermischen Zerfalls der Carbenoide **8** mit ihrer Addition an Triphenylbor zurückführen: Wird die Elektronendichte am α -Kohlenstoff von **8** durch Methylgruppen (**8c**) erhöht, so wird die Adduktbildung erleichtert, aber zugleich der Zerfall zum Tolan **12** begünstigt²¹⁾ (vgl. Kontrollvers. 8, Tab.). Vice versa verzögert die elektronenziehende Wirkung Phenyl-ständigen Chlors unter gleichen Bedingungen die Umsetzung von **8b** mit Triphenylbor, doch ist sie wegen der geringen thermischen Zerfallstendenz von **8b** auch noch bei höherer Temperatur möglich.

In welchem Temperaturbereich tritt die Umlagerung der at-Komplexe ein? In drei Parallelversuchen ließen wir **8a** auf Triphenylbor einwirken und carboxylierten nach 20 Stdn. bei -82° . Die eine Mischung versetzten wir bei -75° , die zweite bei Raumtemperatur mit Eisessig und ermittelten **40** bzw. 46% (bez. auf **11a**) freigesetztes Chlorid. Den verbleibenden Ansatz hydrolysierten wir nach zweitägigem Kochen in THF und fanden 62% Chlorid, ferner nach Oxydation die Produkte von Vers. 3 (Tab.). Da die Tolan-Ausbeute geringer war als der Chloridgehalt aller drei Versuche, trat die Umlagerung teils schon bei oder unterhalb Raumtemperatur ein, zu einem anderen Teil aber erst in der siedenden Lösung, wie die erhöhte Chloridmenge kundtat. Dieses Ergebnis macht zugleich die mehr als nur kurzfristige Existenz der at-Komplexe **9** auch bei höheren Temperaturen sehr wahrscheinlich.

Umsetzung von Dichlormethylithium (20)

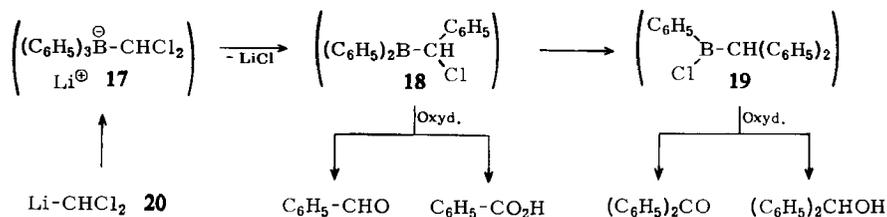
Die mit Dichlormethylithium (**20**) und *trans*-Dichlorvinylithium (**24**) beobachteten Umlagerungen folgten dem bei den Verbindungen **8** behandelten Schema, doch erlitten die resultierenden Borane Folgereaktionen, die sich auf das zweite, in α - bzw. β -Stellung verbliebene Chloratom zurückführen lassen.

¹⁹⁾ Über sterische Hinderungen bei der Bildung von at-Komplexen aus Triphenylbor s. G. Wittig, H. G. Reppel und Th. Eicher, Liebigs Ann. Chem. **643**, 47 (1961), und vorangegangene Arbeiten.

²⁰⁾ Ob es sich um eine reversible Reaktion handelt, bleibt offen.

²¹⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

Die Umsetzung von **20** mit Triphenylbor bei -74° lieferte den farblos suspendierten at-Komplex **17** und verlief spätestens beim Auftauen vollständig, wie das Ausbleiben der für thermisch zersetztes Dichlormethylithium typischen Schwärzung²²⁾ indizierte. Nach der Hydrolyse bei Raumtemperatur und oxydativer Aufarbeitung erhielt man nur untergeordnet Benzoesäure und Benzaldehyd²³⁾ als Spaltprodukte von **18**, vielmehr hauptsächlich Benzhydrol (62%) und Benzophenon (10%). Demnach ist das in **18** verbliebene α -Chlor größtenteils durch Bor-ständiges Phenyl substituiert worden.



Wir vermuten einen Ligandenaustausch **18** \rightarrow **19**, doch könnte die zweite Umlagerung auch erst im alkalischen Oxydationsmedium eingetreten sein. In beiden Fällen geht die Beweglichkeit der Phenylgruppe von **18** wahrscheinlich auf die Assoziation einer Base (z. B. THF bzw. OH^\ominus) am Boratom zurück.

Ein Ligandenwechsel **18** \rightarrow **19** kann thermodynamisch begründet werden: Aus den Elektronegativitätswerten der unmittelbar beteiligten Atome läßt sich nach der von *Pauling* angegebenen Formel²⁴⁾ für den Platztausch zwischen *Alkyl* und Chlor eine Reaktionsenthalpie von etwa -11 kcal/Mol abschätzen; bei Arylgruppen ist wegen des Verlustes an B-Phenyl-Resonanzenergie eine etwas geringere Enthalpie und daher verminderte Umlagerungstendenz zu erwarten. Für andere Alkyl/Halogen-Austausche errechnen sich Werte von -34 (F), -7 (Br) und ± 0 kcal/Mol (J). Es könnte sich demnach um einen allgemeinen, in der Reihe $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl} \ll \text{F}$ begünstigten Umlagerungstyp von α -Halogenboranen handeln.

Tatsächlich sind entsprechende Umlagerungen kürzlich auch bei einigen anderen α -Halogenboranen beobachtet worden^{11,25)}. So fanden *Pasto* und *Snyder*²⁵⁾ einen H/Cl-Tausch bei der Hydroborierung von Vinylhalogeniden und in unveröffentlichten Versuchen eine Konfigurationsumkehrung am halogenbindenden α -Kohlenstoff, den sie mit einem „open-book“-Mechanismus deuten (**21**).

Man ist versucht, vom Chemismus dieses α -Transfers auf den der at-Komplex-Umlagerungen rückzuschließen. Dieser Schluß wäre aber deshalb unzulässig, weil die at-Komplexe über stärker polarisierte C-Halogen- und B-C-Bindungen verfügen als die Borane und sich daher auch dann über polare Zwischenstufen umlagern könnten, wenn die weniger polaren Borane

22) G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. 99, 1782 (1966).

23) Benzaldehyd (identifiziert als Dinitrophenylhydrazon) entstand bei einem orientierenden Versuch in Äther-reicher THF/Äther-Mischung und Perhydrol-Oxydation bei Raumtemperatur.

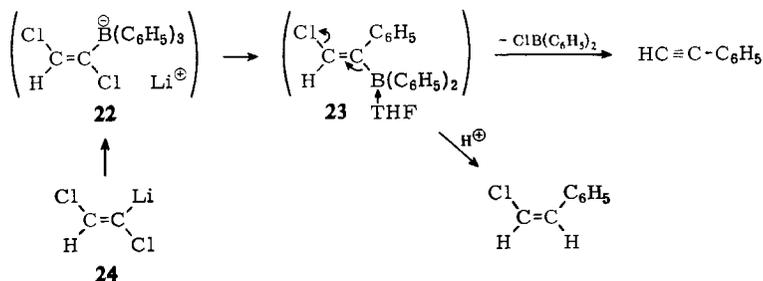
24) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 87ff., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

25) D. J. Pasto und S. R. Snyder, J. org. Chemistry 31, 2773 (1966).

einen Synchronmechanismus bevorzugen. Eher ist der umgekehrte Schluß zulässig: Folgen die at-Komplexe einem Synchronmechanismus (und zwar unter Konfigurationsumkehrung, s. unten), so sollte dieser auch beim α -Transfer der Borane befolgt werden. Ein Ligandentausch **18** \rightarrow **19** ließe sich daher plausibel und im Einklang mit dem Vorschlag von *Pasto* und *Snyder* über **21** (C₆H₅ statt H) formulieren.

Umsetzung von *trans*-Dichlorvinyl lithium (**24**)

Das Addukt **22** aus Dichlorvinyl lithium (**24**) und Triphenylbor bildete sich bei tiefer Temperatur nur langsam und teils erst beim anschließenden Erwärmen. Aus seiner Umlagerung war bei nachfolgender Protolyse Styrylchlorid zu erwarten. Dieses, und zwar das reine *cis*-Isomere, entstand aber nur zu ca. 5% neben überwiegend Phenylacetylen (45%). Offenbar erlitt das umgelagerte Boran vor der Säurespaltung eine β -Eliminierung von Chlor-diphenyl-boran gemäß nachstehender Gleichung²⁶⁾. Ähnliche, durch Donator-Solventien begünstigte Eliminierungen sind bei etlichen gesättigten β -Halogenboranen²⁷⁾ und auch bei zwei β -Bromalkenylboranen²⁸⁾ beobachtet worden.



Aus den nachstehend beschriebenen Versuchen ist zu schließen, daß aus der Umlagerung von **22** nur eines der beiden möglichen stereoisomeren Borane, nämlich **23**, hervorgeht und demnach auch für die β -Eliminierung verantwortlich ist.

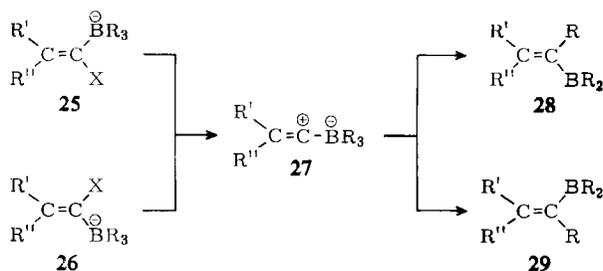
Stereochemie und Mechanismus

Zur Prüfung der Frage, ob bei den Umlagerungen eine Borylid-Zwischenstufe auftritt, eignet sich ein stereochemisches Kriterium: Aus zwei stereoisomeren Carbenoiden müßte über die Borate **25** bzw. **26** das gleiche Borylid **27**, daher auch jeweils das gleiche Isomerengemisch umgelagerter Borane **28** und **29** hervorgehen. Verlaufen Halogen-Eliminierung und Phenylwanderung synchron, so sind unterschiedliche Produkte zu erwarten.

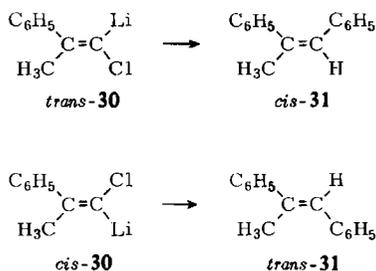
²⁶⁾ Es ist nicht undenkbar, daß diese Eliminierung in Wirklichkeit viel komplizierter, z. B. unter Beteiligung metallierter Zwischenstufen, verlief.

²⁷⁾ *M. F. Hawthorne* und *J. A. Dupont*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5830 (1958); *P. Binger* und *R. Köster*, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 156; *H. C. Brown* und *K. A. Keblyk*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1791 (1964); *H. C. Brown* und *O. J. Cope*, ebenda **86**, 1801 (1964); *S. J. Cristol*, *F. P. Parungo* und *D. E. Florde*, ebenda **87**, 2870 (1965).

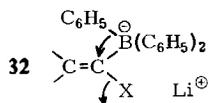
²⁸⁾ *M. F. Lappert* und *B. Prokai*, *J. organometal. Chem.* **1**, 384 (1964); *J. J. Eisch* und *L. J. Gonsior*, ebenda **8**, 53 (1967).



Für die Untersuchung boten sich die Carbenoide **30** an, deren Konfiguration²⁾ ebenso wie die der nach Umlagerung und protolytischer Aufarbeitung zu erwartenden α -Methylstilbene²⁹⁾ **31** eindeutig festliegt. Aus der Umsetzung von *trans*-**30** mit Triphenylbor erhielt man 65% *cis*-**31**, aus *cis*-**30** unter gleichen Bedingungen 72% *trans*-**31**. Beide Stilbene waren nur zu 1–2% durch das jeweilige Stereoisomere verunreinigt. Hierfür ist nicht unbedingt die at-Komplex-Umlagerung, sondern möglicherweise eine – insbesondere bei *cis*-**30** schon beobachtete²⁾ – Stereoisomerisierung der Carbenoide vor ihrer Umsetzung mit Triphenylbor verantwortlich.



Die beidesmal stereospezifische Substitution des α -Halogens durch die vom Bor einschwingende Phenylgruppe schließt ein intermediäres Borylid **27** aus. Ihre Stereochemie ergibt sich aus der Betrachtung der übrigen, zwischen Substrat und Produkt eingeschalteten Reaktionsschritte: Die Bildung des at-Komplexes aus dem Carbenoid und die Säurespaltung des aus der Umlagerung hervorgehenden Borans¹⁶⁾ sind (ebenso wie die Erzeugung des Carbenoids durch Metallierung des zugehörigen Chlorolefins) elektrophile Substitutionen am Olefinkohlenstoff, bei denen – nach bisheriger Kenntnis ausnahmslos – die Konfiguration beibehalten wird. Die summarisch eingetretene Konfigurationsinversion geht daher auf den Umlagerungsschritt zurück (Formel **32**).

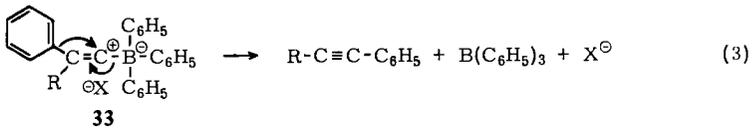


Unsere Deutung orientiert sich an zwei Extremen:

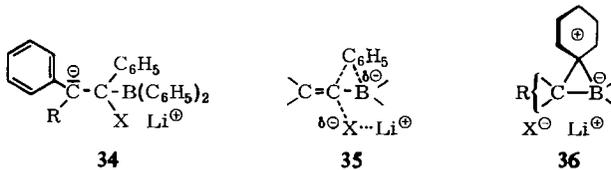
a) Die Phenylwanderung setzt *nach* der Ionisierung des α -Halogens, aber vor dessen Austritt aus dem Molekül ein. Statt des „freien“ Borylids **27** wäre dann ein durch

²⁹⁾ D. J. Cram und F. A. A. Elhafez, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5851 (1952).

Cl^\ominus asymmetrisch solvatisiertes Ylid **33** für die Umlagerung verantwortlich. Grundsätzlich ist ein — trotz Ylid-Stabilisierung energetisch ungünstiges — Vinylkation-Intermediat **33** wohl nur angesichts zwingender experimenteller Belege vertretbar. Im betrachteten Fall hätte man anzunehmen, daß 1) die Phenylwanderung unter *Retention* zu dem in **33** sp-hybridisierten Kohlenstoff allein durch das Halogen vollständig unterdrückt wird, daß 2) keine Isomerisierung durch „innere Rückkehr“ von Cl^\ominus zu einem α -Halogenborat inverser Konfiguration möglich ist, und daß 3) die Phenylumlagerung vom Bor so stark begünstigt ist, daß eine Phenylwanderung vom β - zum α -Kohlenstoff nicht erkennbar zum Zuge kommt (vgl. Verss. 7 u. 8., Tab.), die im Falle der Lithiumverbindungen **8** sehr leicht eintritt (Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung³⁰⁾) und wegen der qualitativ sicherlich ähnlichen C—Metall-Bindungspolarität gemäß Gleichung (3) auch bei **33** denkbar wäre.



b) Die Phenylwanderung tritt *vor* der Halogenabspaltung ein, wobei das olefinische π -Elektronensystem vorübergehend aufgehoben wird (Formel **34**). Die Stereospezifität der Umlagerung verlangt dann die zusätzliche Annahme, daß die Zwischenstufe **34** so rasch durchschritten wird, daß keine Rotation um die vormalige Olefinachse möglich ist. Stereospezifische nucleophile Substitutionen an Olefinen nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus sind in größerer Zahl bekannt³¹⁾; sie folgen jedoch, soweit aus zwei stereoisomeren Substraten nicht das gleiche Endprodukt hervorgeht (Stereo-konvergenz), stets einem *Retentions*-Mechanismus. Die derzeitige Interpretation für diese Tatsache³¹⁾ läßt nicht erkennen, warum es sich bei den Boratumlagerungen anders verhalten sollte.



Wir meinen daher, daß ein zwischen dem AE-Mechanismus über **34** und dem EA-Mechanismus über Borylide vermittelnder Synchronprozeß mit gleichzeitiger Halogen-Eliminierung und Phenylwanderung (Formel **35**) den experimentellen Befunden am besten gerecht wird — sei es, daß die Lösung der C—Halogen-Bindung im Übergangszustand weiter oder weniger weit fortgeschritten ist als die Knüpfung der neuen C—C—

³⁰⁾ Lit.: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 49 (1965); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, *Chem. Ber.* **100**, 961 (1967).

³¹⁾ Lit. und Diskussion bei S. Patai und Z. Rappoport in *The Chemistry of Alkenes*, Herausgeber S. Patai, S. 525 ff., Interscience Publishers, London-New York-Sydney 1964; vgl. E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 439, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

Valenz³²). Wären beide Prozesse etwa gleich weit gediehen, so beschriebe **35** eine Substitution am Olefin nach dem bei *gesättigten* Kohlenstoffen bekannten S_N2 -Mechanismus unter Waldenscher Umkehr.

Bedarf die Phenylumlagerung einer Beteiligung der aromatischen π -Elektronen (etwa gemäß Formel **36**) oder nicht? Die analoge, bei der Perhydrol-Oxydation von Arylborsäuren eintretende Phenylwanderung zu α -ständigem *Sauerstoff* wird ohne Mitbeteiligung des aromatischen Sextetts gedeutet³³). Ob es sich bei den hier untersuchten Isomerisierungen ähnlich verhält, wie Formel **35** impliziert³⁴), sollte sich aus der geplanten Untersuchung von Substituenteneffekten ermitteln lassen.

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

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Die Darstellung der Carbenoide in THF oder Trapp-Mischung (THF/Äther/Petroläther (50–70°) 4:1:1) folgte früheren Angaben unter Verwendung von petrolätherischem (50–70°) Butyllithium. Das nach Wittig und Raff³⁵) gewonnene Triphenylbor wurde i. Vak. in tarierte Ampullen eindestilliert, die man vor der Verwendung unter absol. THF zertrümmerte. Zur Säulenchromatographie diente, falls nicht anders angegeben, Al_2O_3 der Fa. Woelm (Akt.-St. I), zur Gaschromatographie ein Wilkens-Aerograph Modell 1520 (analytisch) bzw. Autoprep 700 (präparativ). Chloridbestimmungen führte man an Aliquoten durch potentiometrische Titration mit wäbr. $n/10$ $AgNO_3$ in schwefelsaurer Lösung aus und verwendete einen automatisch registrierenden Potentiographen E 336 mit Titriergerät E 436 E (Metrohm) mit Silber- und Kalomel-Elektrode. Die Produkte **11**, **12**, **13**, **15a**, Benzophenon, Benzaldehyd Benzhydrol, *cis*-Styrylchlorid, Phenylacetylen und Benzoesäure wurden jeweils mit authent. Präparaten identifiziert (IR-Spektrenvergleich und Misch-Schmp. bzw. Misch-Chromatogramme). Petroläther ohne Angabe des Siedebereiches bezeichnet eine bis 40° siedende Fraktion. Alle angegebenen Schmp. sind korrigiert.

2. Umsetzung von 1-Chlor-2.2-diphenyl-vinylithium (**8a**)

a) *Ohne Carboxylierung*: Das aus 2.14 g (10 mMol) **11a** in 40 ccm THF und 11 mMol *n*-Butyllithium bei $-87^\circ (\pm 3^\circ)$ bereitete **8a**²¹⁾ (20 Min. Zutropfen, 30 Min. Warten) versetzte man in 30 Min. mit einer Lösung von 2.6 g (10.7 mMol) Triphenylbor in 60 ccm Äther und 10 ccm THF. Die nach einiger Zeit entstehende gelbe Suspension ließ man unter weiterem Rühren über Nacht auf Raumtemp. kommen. Die nun klare, gelbe Lösung kochte man 3 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich LiCl abschied, versetzte vorsichtig mit 40 ccm 30proz.

³²) Es ist denkbar, daß das α -Chlor zunächst zum Bor transferiert (vgl. S. 3375) und erst nachträglich als LiCl abgespalten wird.

³³) H. G. Kuivila und A. G. Armour, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5659 (1957); H. Minato, J. C. Ware und T. G. Traylor, ebenda **85**, 3024 (1963).

³⁴) Der nucleophilen Substitution am Olefin entspricht eine *elektrophile* Substitution am wandernden Phenylrest. Unter diesem Blickwinkel ist ein Reaktionsablauf nach Formel **35** gemäß der von M. H. Abraham und J. A. Hill, J. organometal. Chem. **7**, 11 (1967), vorgeschlagenen Klassifizierung als S_EC -Mechanismus zu bezeichnen.

³⁵) G. Wittig und P. Raff, Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1951).

Wasserstoffperoxid und 40 ccm 2*n* NaOH und kochte zwecks vollständiger Spaltung von B—C-Bindungen weitere 2 Stdn. rückfließend. Nach Erkalten trennte man die organische Phase ab, extrahierte den wäbr. Anteil erschöpfend mit Äther, wusch die vereinigten organischen Auszüge mehrfach mit Wasser, trocknete sie mit Na₂SO₄ und zog die Solventien im Rotationsverdampfer ab. Der verbleibende Kristallbrei (3.5 g) lieferte säulenchromatographisch mit Benzol/Petroläther (1:1) 0.8 g eines Gemisches von **11a** und (hauptsächlich) **12a** (UV- u. IR-Spektrum); mit Methanol eluierte man 0.87 g (32%) *Phenyl-benzhydryl-ke-ton* (**15a**) vom Schmp. 129—131° (roh) bzw. 135—137° (aus Äthanol) (Mischprobe).

Im Handversuch ergab **15a** mit überschüss. *Phenyllithium* in Äther bei 25° und anschl. Hydrolyse *1.1.2.2-Tetraphenyl-äthanol* vom Schmp. 231.5—233° (aus Äthanol) (Lit.³⁶⁾: 232 bis 233°; Mischprobe).

b) *Mit Carboxylierung (Versuch 1 der Tab.)*: Eine Mischung von **8a** (aus 9 mMol **11a** in 32 ccm THF und 8 ccm Äther mit 9.7 mMol *Butyllithium*) und 2.36 g (9.8 mMol) *Triphenylbor* in 30 ccm THF und 20 ccm Äther hielt man 40 Stdn. bei -92° (±3°), carboxylierte²¹⁾ und kochte nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. 2 Tage unter Rückfluß (70°). Durch Extraktion mit gesätt. wäbr. NaHCO₃-Lösung ließen sich nach üblicher Arbeitsweise 0.6 g (25%) **13a** gewinnen, ferner titrimetrisch 60% Cl[⊖] nachweisen³⁷⁾. Die organische Phase wurde nach **2a**) mit alkalischem *Wasserstoffperoxid* 12 Stdn. gekocht und weiterbehandelt. Diese wäbr. Phase enthielt neben Phenol eine geringe Menge *Benzoessäure* und war Chloridfrei. Der organische Auszug ergab säulenchromatographisch (Akt.-St. I—II) mit Petroläther ein Gemisch von **11a** und **12a** (Ausb. je 15%, UV-spektroskopisch in Methanol ermittelt) und bei der Elution mit Benzol 460 mg (20%) **15a** (Roh-Schmp. 125—133°), welches laut IR-Spektrum mit Benzophenon verunreinigt war.

c) *Kontrollversuch (Versuch 2 der Tab.)*: 1.94 g (9 mMol) wie üblich metalliertes **11a** (Solvensgemisch wie bei **2b**)) versetzte man mit 30 ccm THF und 20 ccm Äther (ohne *Triphenylbor*). Nach weiteren 40 Stdn. bei -92° ergab die Carboxylierung 2.18 g (95%) **13a**; die wäbr. Phase enthielt 4% Cl[⊖].

d) *Ermittlung der Umlagerungstemp.*: In drei Parallelansätzen metallierte man jeweils 1.07 g (5 mMol) **11a** in 30 ccm THF bei -90° mit 5.5 mMol *Butyllithium* (10 Min. Zutropfen, 60 Min. Warten), versetzte mit je 5.3 mMol *Triphenylbor* in 16 ccm THF, rührte weitere 20 Stdn. bei -82° und unterwarf anschließend der Carboxylierung. Ansatz (a) versetzte man nach weiteren 30 Min. bei -75° mit einer Mischung aus 10 ccm Eisessig und 20 ccm Äther und nach Erwärmen auf Raumtemp. mit Wasser. Ansatz (b) wurde analog behandelt, doch vor der Eisessig/Äther-Zugabe auf 0° erwärmt. Ansatz (c) brachte man in 3 Stdn. auf Raumtemp., kochte 2 Tage unter Rückfluß und versetzte danach mit Wasser. Aliquote der mit verd. Schwefelsäure angesäuerten, abgetrennten wäbr. Phasen zeigten 40 (a), 46 (b) bzw. 62% (c) Cl[⊖]³⁷⁾. Die organische Phase von (c) wurde nach **2b**) weiterbehandelt und lieferte die in Vers. 3 (Tab.) verzeichneten Produktausbeuten.

3. Umsetzung mit 1-Chlor-2.2-bis-[*p*-chlor-phenyl]-vinyllithium (**8b**)

a) *Oxydative Aufarbeitung (Versuch 5 der Tab.)*: 10 mMol **8b** (aus 2.83 g **11b** in 50 ccm Trapp-Mischung und 11 mMol *Butyllithium*) versetzte man bei -90° innerhalb von 20 Min. mit 10 mMol *Triphenylbor*, gelöst in 25 ccm THF und 20 ccm Äther, rührte die sich bildende Suspension weitere 15 Stdn. bei -90°, ließ in 4 Stdn. auf Raumtemp. kommen und kochte

³⁶⁾ J. S. W. Boyle, A. McKenzie und W. Mitchell, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2153 (1937).

³⁷⁾ Bezogen auf den Chlorgehalt (am α -C-Atom) des zur Metallierung eingesetzten Chlor-kohlenwasserstoffes.

danach 15 Stdn. rückfließend bei 70°, wobei die anfangs tiefrote Lösung unter Aufhellung LiCl abschied. Oxydation und Aufarbeitung nach 2a) erbrachten 3.8 g gelbes Öl und dessen chromatographische Auftrennung die in Vers. 5 (Tab.) verzeichneten Produkte. **12b**: Schmp. 146–148° (Lit.³⁸): 146.5°; **16b**: Schmp. 93–94° (aus Äthanol) (Lit.³⁹): 90–91°.

16b: C₁₃H₈Cl₂O (251.1) Ber. C 62.18 H 3.21 Cl 28.24 Gef. C 62.18 H 3.25 Cl 28.18

15b: C₂₀H₁₄Cl₂O (341.2) Ber. C 70.39 H 4.14 Cl 20.78 Gef. C 70.49 H 4.32 Cl 20.89

b) *Mit Carboxylierung (Versuch 6 der Tab.)*: Das wie bei 3a) dargestellte **8b** (10 mMol) versetzte man bei –75° in 15 Min. mit 2.59 g (10.5 mMol) *Triphenylbor*, gelöst in 50 ccm Äther und 20 ccm THF, rührte die Mischung weitere 1.5 Stdn. bei –75° und unterwarf sie danach der Carboxylierung. Man ließ auf Raumtemp. kommen und kochte 14 Stdn. unter Rückfluß bei 70°, wobei allmählich zur Trockne eingeengt wurde. Der in Äther aufgenommene Rückstand wurde nach 2b) weiterbehandelt und lieferte die Produkte von Vers. 6 (Tab.).

c) *Mit Carboxylierung (Versuch 4 der Tab.)*: Man setzte 8 mMol **8b** mit 9.1 mMol *Triphenylbor* 40 Stdn. bei –92° (±3°) um (Solventien und Bedingungen wie bei 2b)). Produkt- ausb. s. Vers. 4 (Tab.).

d) *Propionsäure-Spaltung*: Die aus 10 mMol **8b** und 10.8 mMol *Triphenylbor* nach 3b) bereitete Mischung rührte man 20 Stdn. bei –74° und ließ sie anschl. 2 Tage bei Raumtemp. unter N₂ stehen. Nach Zugabe von 15 g *Propionsäure* in 50 ccm Triglyme kochte man 20 Stdn. bei 130–140° rückfließend, extrahierte die erkaltete Mischung mit verd. Natronlauge und wusch die organische Phase mit Wasser neutral. Das nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt (4.0 g) ließ sich säulenchromatographisch trennen und lieferte mit Petroläther zunächst 0.7 g (25%) **11b**, Schmp. 62–63°, dann 0.68 g (20%) **14b**, Schmp. 105–111° (roh) bzw. 116.5–117.5° (aus Äthanol) (Lit.⁴⁰): 116.5–117.5°.

C₂₀H₁₄Cl₂ (325.2) Ber. C 73.85 H 4.35 Cl 21.80 Gef. C 73.97 H 4.33 Cl 22.23

Mit Petroläther/Benzol (5 : 1) wurden 0.5 g (20%) **12b**, Schmp. 177–178° (aus Äthanol) eluiert.

4. Umsetzung mit 1-Chlor-2.2-di-p-tolyl-vinylolithium (**8c**)

a) *Bei –90°, mit Carboxylierung (Versuch 7 der Tab.)*: 2.42 g (10 mMol) **11c** in 35 ccm THF und 8 ccm Äther versetzte man bei –95° (±3°) innerhalb von 10 Min. mit 11 mMol *Butyllithium*, ließ nach weiteren 2 Stdn. eine Lösung von 10.7 mMol *Triphenylbor* in 30 ccm THF und 20 ccm Äther zutropfen, hielt weitere 40 Stdn. unter Rühren bei –90° und unterwarf anschließend der Carboxylierung. Die weitere Behandlung geschah nach 2b). Im sauren Auszug fanden sich 5% *Benzoessäure* neben 5% **13c** vom Schmp. 188–190° (aus Cyclohexan), im Neutralauszug die in Vers. 7 (Tab.) verzeichneten Verbindungen. Das rohe **16c** (Ausb. 0.54 g, 25%) (Schmp. 82–90° bzw. 93–94° (aus Äthanol), Lit.⁴¹): 94–95°) enthielt geringe Mengen einer zweiten Carbonylverbindung (C=O 1680/cm), vermutlich **15c**.

b) *Kontrollversuch (Versuch 8 der Tab.)*: 2.42 g (10 mMol) **11c** wurden nach 4a) mit 11 mMol *Butyllithium* metalliert, nach weiteren 2 Stdn. mit 30 ccm THF und 20 ccm Äther versetzt und noch 40 Stdn. bei –90° gehalten. Nach Carboxylierung und üblicher Aufarbeitung fanden sich im Säureauszug 1.5 g (55%) **13c**, Schmp. 188–190°, und in der wäbr. Phase 40% Cl^{⊖37}.

³⁸) M. P. J. Montagne, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, **21**, 6 (1902).

³⁹) O. Grummit und D. Marsh, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4156 (1949).

⁴⁰) L. L. Alexander und R. C. Fuson, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1745 (1936).

⁴¹) J. Weiler, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **7**, 1181 (1874).

5. Umsetzung mit Dichlormethylithium (20)

a) Nach der tropfenweisen Zugabe einer Lösung von 2.22 g (9.2 mMol) *Triphenylbor* in 40 ccm THF/Äther (1 : 1) zu 8.5 mMol **20**⁴²⁾ (aus 0.73 g *Dichlormethan* in 40 ccm THF und 8 ccm Äther mit 9.2 mMol *Butyllithium*) bei -68° (Zeit: 45 Min.) bildete sich alsbald eine farblose Suspension, die man insgesamt 150 Min. bei -74° hielt und anschließend unter Rühren innerhalb von 30 Min. auf Raumtemp. kommen ließ. Die dann zartgelbe Lösung versetzte man nach einer weiteren Stde. vorsichtig mit je 20 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* und verd. Natronlauge und kochte sie nach Abklingen der heftigen Reaktion 14 Stdn. rückfließend. Nach Stehenlassen über Nacht trennte man den organischen Teil ab und extrahierte die wäbr. Phase mehrfach mit Äther, den man mit dem organischen Teil vereinte (Neutralauszug). Die wäbr. Phase wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, dann mit gesätt. wäbr. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, zur Entfernung von Phenol mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, danach wieder angesäuert und nochmals mit Äther extrahiert. Dieser Auszug erbrachte nach Trocknen und Abziehen der Solventien einen grauen Rückstand, aus dem sich sublimativ 5% *Benzoessäure* abtrennen ließen. Der mit Wasser gewaschene Neutralauszug hinterließ nach Trocknen (Na_2SO_4) und Einengen eine farblose Kristallmasse (1.88 g), von der 1.75 g an Al_2O_3 (Akt.-St. II) chromatographiert wurden. Mit Petroläther eluierte man 0.14 g (10%) *Benzophenon* (Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 235–236°), mit Benzol 0.90 g (62%) *Benzhydrol* vom Schmp. 65–66°.

b) Ein analoger Ansatz aus 10 mMol **20** und 10.7 mMol *Triphenylbor* wurde 40 Stdn. bei -74° gehalten, dann unter Rühren auf Raumtemp. gebracht und vor der Perhydrol-Oxydation 4.5 Stdn. unter Rückfluß (70°) gekocht, wobei sich LiCl abschied. Die bei 5a) beschriebene Aufarbeitung ergab ein unreineres Produkt, aus dem 11% *Benzophenon* und 45% *Benzhydrol* isoliert wurden.

6. Umsetzung mit trans-Dichlorvinylithium (24)

a) 7 mMol **24**⁴³⁾ (aus 0.68 g isomerenfreiem *trans-Dichloräthylen* in 48 ccm Trapp-Mischung mit 7.7 mMol *Butyllithium*) versetzte man bei -105° in 15 Min. mit 1.94 g (8 mMol) *Triphenylbor* in 20 ccm THF und 20 ccm Äther. Nach weiteren 2 Stdn. (nach ca. 30 Min. hatte sich eine farbl. Suspension abgeschieden) ließ man unter Rühren auf Raumtemp. kommen und kochte die dann klare, tiefrote Mischung 17 Stdn. unter Rückfluß, wobei sie sich aufhellte und LiCl abschied. Man versetzte mit 15 g *Propionsäure* in 50 ccm Triglyme, destillierte die bis 70° übergehenden Anteile ab und kochte den Rückstand 20 Stdn. rückfließend bei 130–140°. Nach Erkalten verdünnte man mit Äther und extrahierte mehrfach mit verd. Natronlauge. Der wäbr. Auszug wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und enthielt 37% Cl^{\ominus} (bez. auf Gesamtchlor des eingesetzten Dichloräthylens). Die organische Phase hinterließ nach üblicher Behandlung einen Rückstand (3.2 g), der nach gaschromatographischer Analyse (1.5 m \times 3.2 mm-Säule Carbowax 20 M, 30–125°, 4°/Min.) *Phenylacetylen* (Ausb. 31%), *cis-Styrylchlorid* (Ausb. 10%) und in geringer Menge mehrere andere, nicht aufgeklärte Verbindungen, jedoch kein *trans-Styrylchlorid* enthielt. Die Identität wurde durch Misch-Chromatogramme und IR-Spektren abgetrennter Proben gesichert.

b) Einen analogen Ansatz aus 18 mMol **24** (50 ccm Trapp-Mischung) und 19.5 mMol *Triphenylbor* hielt man 20 Stdn. bei -103° ($\pm 3^{\circ}$), anschließend weitere 90 Min. bei -75° , entfernte danach das Kühlbad und kochte die aufgetaute Mischung 2 Tage unter Rückfluß. Die Weiterbehandlung nach 6a) lieferte einen organischen Rückstand, aus dem sich bei längerem Stehenlassen eine geringe Menge *Triphenylboroxol* in farbl. Kristallen vom Schmp.

⁴²⁾ G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966).

⁴³⁾ G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. **99**, 1773 (1966).

215–216° (aus Ligroin) abschied (Lit.⁴⁴): 214–216°). Molekülpeak des Massenspektrums bei $m/e = 309$ (1.2%), 310 (15%), 311 (67%) und 312 (100%)⁴⁵).

$C_{18}H_{15}B_3O_3$ (311.8) Ber. C 69.34 H 4.85 Gef. C 69.62 H 4.85

Das Filtrat wurde mit Petroläther chromatographiert (Akt.-St. II) und erbrachte 2.83 g farbloses Öl, welches *Phenylacetylen* (Ausb. 45%) und *cis-Styrylchlorid* (Ausb. 5%) enthielt. Im wäbr. Auszug fanden sich 54% Chlorid (bez. auf Dichloräthylen).

c) *Mit Carboxylierung*: Einen zu 6a) analogen Ansatz aus 10 mMol **24** und 10.8 mMol *Triphenylbor* beließ man unter Rühren 22 Std. bei -105° , carboxylierte und kochte die auf Raumtemp. gebrachte Mischung 20 Std. unter Rückfluß. Anschl. extrahierte man mit gesätt. wäbr. $NaHCO_3$ -Lösung und behandelte den Rückstand nach 6a) weiter. Der wäbr. Extrakt enthielt 12% Chlorid und lieferte nach üblicher Aufarbeitung 0.85 g (60%) *trans-Dichloracrylsäure* vom Schmp. $59-60^\circ$ (nach Sublimation bei $110^\circ/3$ Torr) (Lit.⁴³): Schmp. $58.5-61.5^\circ$ (Mischprobe, IR-Spektrum). Im Neutralauszug wurde *Phenylacetylen* (Ausb. 6%) nachgewiesen.

d) *Kontrollversuch*: 10 mMol **24** (aus 0.97 g *trans-Dichloräthylen* in 40 ccm THF mit 10.8 mMol *Butyllithium*) versetzte man bei -85° in 15 Min. mit 30 ccm THF (ohne *Triphenylbor*) und beließ weitere 18 Std. bei -85° . Nach Versetzen mit 30 ccm Eisessig/Hexan (1:1) und üblicher Aufarbeitung enthielt die wäbr. Phase 0.7% Chlorid. Der thermische Zerfall von **24** liegt daher bei $\leq 3\%$.

e) *Protolyse bei tiefer Temperatur*: Im Parallelansatz zu 6d) versetzte man mit 10 mMol *Triphenylbor* in 30 ccm THF. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde qualitativ-gaschromatographisch *Phenylacetylen* nachgewiesen. Die wäbr. Phase enthielt 16% Chlorid.

7. Umsetzung mit β -Chlor- α -methyl-styryllithium (**30**)²

a) *cis-30*: 1.53 g (10 mMol) isomerenfreies α -Methyl-*cis-styrylchlorid* in 48 ccm Trapp-Mischung wurden bei -110° in 15 Min. mit 11 mMol *Butyllithium* versetzt und weitere 8 Std. bei der gleichen Temp. gerührt. Nach Zutropfen von 2.6 g (10.8 mMol) *Triphenylbor* in 30 ccm THF und 10 ccm Äther beließ man weitere 34 Std. bei -110° und ließ anschließend in 4 Std. auf Raumtemp. kommen (die gelbliche Suspension löst sich dabei auf). Die gelbe Lösung wurde 18 Std. ($LiCl$ -Abscheidung) und nach Zugabe von 15 g *Propionsäure* weitere 6 Std. bei 70° rückfließend gekocht. Anschließend gab man 50 ccm Triglyme zu, destillierte die bis 70° siedenden Lösungsmittel ab und erhitzte den Rückstand 15 Std. unter Rückfluß auf ca. 140° . Die abgekühlte Mischung verdünnte man mit Äther und entfernte Triglyme und Propionsäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd. Natronlauge. Die wäbr. Extrakte enthielten 78% Chlorid³⁷). Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, und der beim Einengen verbleibende Rückstand mit Petroläther chromatographiert (Akt.-St. II). Man eluierte 2.1 g farbloses Öl, welches mit Kristallen durchsetzt war. Die Kristalle schmolzen nach Abpressen auf Ton bei $81-82^\circ$ und erwiesen sich als *trans- α -Methyl-stilben* (*trans-31*) (Lit.²⁹): Schmp. $80-82^\circ$, Mischprobe).

IR (KBr): 1630 (C=C), 760 und 700/cm (C_6H_5); NMR (CCl_4): 2.76 (m), 3.25 (m) und 7.82 τ (d, $J = 1.4$ Hz) (Verh. 10:1:3).

$C_{15}H_{14}$ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26 Gef. C 92.78 H 7.34

⁴⁴) H. G. Kuivila und A. R. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5068 (1952).

⁴⁵) Für Aufnahme und Auswertung des Massenspektrums danken wir Fräulein Dr. D. Krauss, Heidelberg.

Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung (1.5 m × 3.2 mm-Säule, 10% APL, 80–200°, 6°/Min.) ergab α -Methyl-*cis*-styrylchlorid (neben Spuren des *trans*-Isomeren) (Ausb. 15%), Methylphenylacetylen (6%), *trans*-31 (72%) und *cis*-31 (1–2%) (ermittelt durch Eichchromatogramme mit reinen Präparaten).

b) *trans*-30: Aus 1.53 g (10 mMol) α -Methyl-*trans*-styrylchlorid erhielt man bei völlig analoger Versuchsführung und Aufarbeitung im wäßr. Auszug 79% Chlorid³⁷⁾ und aus dem Neutralauszug nach der Chromatographie 1.95 g farbloses Öl. Die gaschromatographische Produktbestimmung nach 7a) ergab 10% α -Methyl-*trans*-styrylchlorid (neben Spuren des *cis*-Isomeren), 12% Methylphenylacetylen, 1–2% *trans*-31 und 65% *cis*-31. Eine präparativ-gaschromatographisch abgetrennte Probe von *cis*-31 schmolz bei 47–48° (Lit.²⁹⁾: 47–48°).

IR (Film): 1640 (C=C), 755 und 695/cm (C₆H₅); NMR (CCl₄): 2.84–3.06 (m), 3.58 (m) und 7.82 τ (d, $J = 1.8$ Hz) (Verh. 10 : 1 : 3).

C₁₅H₁₄ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26 Gef. C 92.98 H 7.24

[207/67]