

Manfred Schlosser und Volker Ladenberger

Basen-induzierte Eliminierungen, I

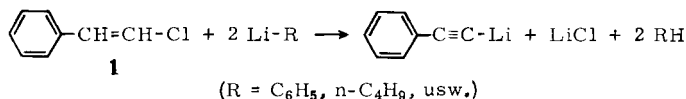
Mechanismus der Reaktion zwischen Styrylchlorid und Lithiumorganylen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 26. Mai 1967)

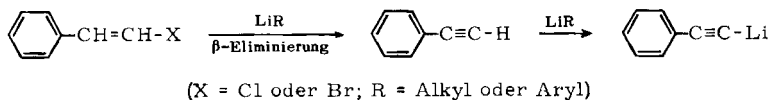
Phenyllithium spaltet aus *cis*- und *trans*-Styrylchlorid Chlorwasserstoff nach einem neuartigen Eliminierungstyp (E2cB) ab: Primär wird der zum Chlor α -ständige Wasserstoff metalliert, sodann wird das Zwischenprodukt unter der Einwirkung einer zweiten Molekel Base dehydrochloriert. Phenylacetylen tritt intermediär nicht auf.

1941 beobachteten Wittig und Witt¹⁾, daß Styrylchlorid (β -Chlor-styrol, **1**) unter der Einwirkung von Phenyllithium oder *n*-Butyllithium rasch in Lithium-phenylacetylid übergeführt wird.



Die Umwandlung ließ sich allgemein auf Vinylchloride²⁾ und Vinylbromide³⁾ ausdehnen. Sie eröffnet einen präparativ interessanten Zugang zu Acetylenen, seitdem Vinylhalogenide aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyden bequem zugänglich sind⁴⁾.

Auf welche Weise spaltet aber das Lithiumorganyl den Halogenwasserstoff aus dem Vinylhalogenid ab? In Betracht zu ziehen ist zunächst eine klassische β -Eliminierung, die Phenylacetylen freisetzt, das dann rasch das Acetylid bildet¹⁾:



Alternativ wurde auch diskutiert, daß zwei Molekeln Base gleichzeitig die zum Chlor α - und β -ständigen Wasserstoffe angreifen könnten⁵⁾. Die beiden Prozesse Eliminierung und Acetylid-Bildung wären dann zu einer einstufigen Reaktion 3. Ordnung verschmolzen.

1) G. Wittig und H. Witt, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1474 (1941).

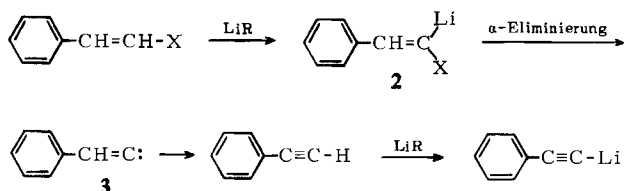
2) M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. **100**, 3901 (1967).

3) S. J. Cristol und R. F. Helmreich, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5034 (1955).

4) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961); D. Seyferth, S. O. Grim und T. O. Read, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1617 (1961).

5) G. Wittig und G. Harborth, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 315 (1944).

Berücksichtigte man jedoch die Ergebnisse der Metallierung von Vinyläthern⁶⁾ und die starke Acidifizierung durch das Chloratom^{6a)}, dann war eher damit zu rechnen, daß sich der erste Angriff der lithiumorganischen Base allein gegen das zum Chlor α -ständige Wasserstoffatom richtet. Die α -Metallierung als einleitender Reaktionsschritt war bereits von *Cristol*³⁾ postuliert worden⁷⁾. Die Zwischenstufe **2** soll nach diesem Vorschlag anschließend durch α -Eliminierung Lithiumhalogenid abspalten, und das resultierende Benzyliden-carben (**3**) soll sich zum Phenylacetylen umlagern:



Wir haben die vorliegende Untersuchung vor Jahren⁸⁾ mit dem Nahziel aufgegriffen, das intermediäre Auftreten des Carbens **3** zu beweisen oder zu widerlegen. Die Frage, ob eine metallorganisch bewirkte α -Eliminierung über ein freies Carben oder „am Carben vorbei“ abläuft, ist noch heute von aktuellem Interesse⁹⁾.

Reaktionskinetik¹⁰⁾

Phenyllithium und Styrylchlorid setzen sich in Äther bei 0° mit einer günstigen Geschwindigkeit um, so daß der Reaktionsablauf bequem verfolgt werden konnte. Phenyllithium wurde gewöhnlich in stöchiometrischer Menge, also zwei Äquivalente pro Styrylchlorid, vorgelegt. Als zeitabhängige Variable haben wir im allgemeinen die Konzentration an Styrylchlorid gegenüber n-Decan oder einem anderen inerten Kohlenwasserstoff als Bezugssubstanz („innerer Standard“) gemessen.

Die Ansätze begannen nach einiger Zeit zu opaleszieren, blieben aber homogen¹¹⁾. Erst nach mehr als 90% Umsatz fiel mitunter ein 1:1-Addukt aus Lithiumchlorid und Lithium-phenylacetylid als farbloser Niederschlag aus. Unter den gewählten Bedingungen verlief die Reaktion einsinnig: mehr als 98% des eingesetzten Styrylchlorids fanden sich als Lithium-phenylacetylid wieder; nur rund 1% *cis*- und *trans*-Stilben wurden als Nebenprodukte identifiziert.

6) *R. Paul* und *S. Tchelitcheff*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **235**, 1226 (1952); Bull. Soc. chim. France, Documentat. **19**, 808 (1952).

6a) Übersicht: *J. Hine*, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie*, S. 130 bis 133, 186–187, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

7) Zur Begründung wurde auf die ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von *cis*- und *trans*-Styrylbromid gegenüber Phenyllithium verwiesen, die mit einer β -Eliminierung nicht zu vereinbaren seien. Diese Argumentation ist freilich nicht stichhaltig. Vgl. dazu *R. Huisgen* und *J. Sauer*, Angew. Chem. **72**, 102 (1960).

8) Teile dieser Arbeit wurden 1962/1963 während eines Aufenthaltes bei der European Research Associates S. A., Brüssel (Belgien), ausgeführt. Der Direktion des Instituts sei vielmals für die großzügige Unterstützung gedankt.

9) Übersicht: *W. Kirmse*, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York 1964; *G. Köbrich*, Angew. Chem. **79**, 21 (1967).

10) Kurzmitteil.: *M. Schlosser* und *V. Ladenberger*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1945.

11) Vgl. hingegen l. c.³⁾.

Die Meßmethode war zuverlässig. Bei mehrfach wiederholten Ansätzen streuten die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nie mehr als $\pm 5\%$ um den Mittelwert, sofern die Styrylchlorid-Konzentration von 0.05 Mol/l nicht unterschritten wurde und das eingesetzte salzfreie Phenyllithium völlig rein war¹²⁾.

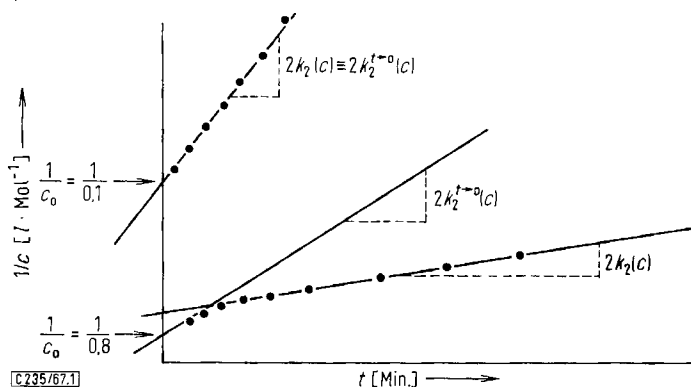
Im einzelnen gelangten wir zu den folgenden Resultaten:

1. Phenyllithium ist je nach den Reaktionsbedingungen 80–200mal reaktiver als Methylithium¹⁰⁾.
2. *trans*-Styrylchlorid (*trans*-1) setzt sich 7.6mal rascher als *cis*-Styrylchlorid um.



3. Trug man die reziproken Styrylchlorid-Konzentrationen gegen die zugehörigen Reaktionszeiten auf, so erhielt man eine Schar von Meßpunkten, die sich vortrefflich durch eine Gerade verbinden ließen, sofern die Anfangskonzentration an Phenyllithium nicht größer als 0.2 *m* gewesen war. Die Konzentration/Zeit-Geraden schnitten überdies die Ordinate des Diagramms recht genau bei der reziproken Anfangskonzentration des Styrylchlorids.

Dagegen erhielt man im Konzentrationsbereich von 0.24–0.80 *m* salzfreier Phenyllithium-Lösungen Kurven, die anfänglich steiler anstiegen, um frühestens nach 25%, spätestens nach 50% Umsatz in einen schwächer geneigten Hyperbelast einzumünden (Abbild. 1).



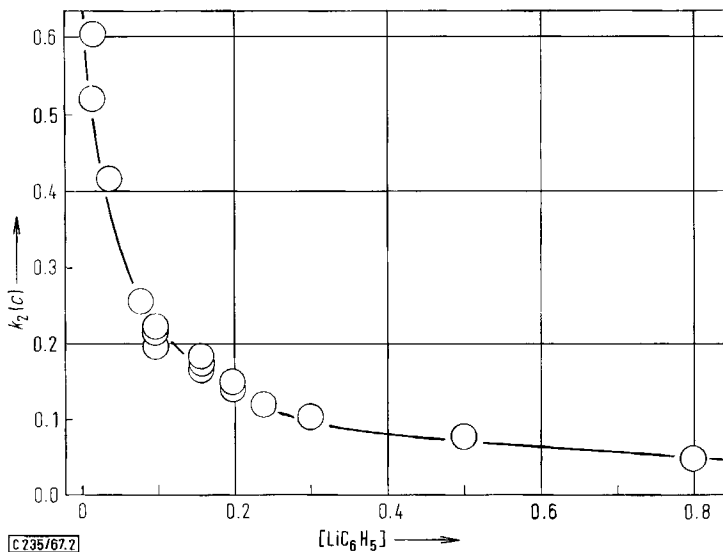
Abbild. 1. Konzentration/Zeit-Kurven bei einer Konzentration an eingesetztem Phenyllithium von 0.1 und 0.8 Mol/l

4. Die lineare Abhängigkeit der reziproken Konzentrationen von den Reaktionszeiten ist typisch für eine Reaktion 2. Ordnung. Bei unserem obligaten Molverhältnis 2:1 sollte die Geradensteigung ($\text{tg } \alpha$) das Doppelte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (*RGK*) betragen. Die so ermittelten *RGK* waren aber drastisch von den

¹²⁾ M. Schlosser und V. Ladenberger, J. organometal. Chem. 8, 193 (1967).

gewählten Ausgangskonzentrationen abhängig, und zwar wurden sie kleiner, wenn die Konzentrationen anstiegen. Die experimentellen *RGK* sind folglich nur Scheinkonstanten; das Symbol $k_2(c)$ soll an ihre Konzentrationsabhängigkeit erinnern.

Die Geschwindigkeit, mit der sich speziell *cis*-Styrylchlorid und salzfreies Phenyllithium umsetzen, wurde über einen größeren Konzentrationsbereich hinweg gemessen; die Abbild. 2 veranschaulicht das Ergebnis.



Abbild. 2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_2(c)$ von der Konzentration an eingesetztem Phenyllithium („[LiC₆H₅]_{gesamt}“, s. S. 3882)

5. Die kinetische Ordnung des Styrylchlorids ist 1: Während die gleiche Ausgangskonzentration an salzfreiem Phenyllithium beibehalten wurde, variierte man die *cis*-Styrylchlorid-Ausgangskonzentrationen. Unter der Voraussetzung, die Reaktion sei insgesamt 2. Ordnung, berechnete man die *RGK*, die lediglich innerhalb der Fehlergrenze voneinander abwichen. Folglich geht auch Phenyllithium mit 1. Ordnung in die Reaktionsgleichung ein.

Außerdem reagierte Styrylchlorid mit einem 14fachen Überschub an Phenyllithium unter den Bedingungen einer Reaktion pseudo-1. Ordnung und mit einer Geschwindigkeit, wie sie aufgrund der $k_2(c)$ -Werte vorausgesagt werden konnte.

6. Die Salze Lithiumbromid, Lithiumjodid, Lithiumperchlorat und Lithium-phenylacetylid vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich (Tab. 1), und zwar bei gleicher Konzentration alle um etwa den gleichen Faktor. Der Salzeffekt des Lithiumchlorids konnte wegen seiner Unlöslichkeit experimentell nicht demonstriert werden. Da Lithiumchlorid aber von Lithium-phenylacetylid in Lösung gehalten wird, hemmt es *in situ* vermutlich ebenfalls die Umsetzung des Styrylchlorids.

Methylithium verhält sich indifferent, Lithiumalkoholate verzögern und Triphenylmethylnatrium sowie, besonders kräftig, Kalium-tert.-butanolat¹³⁾ beschleunigen.

¹³⁾ M. Schlosser, J. organometal. Chem. 8, 9 (1967).

Lithium-tetraphenylborat, Natrium-tetraphenylborat und Pentaphenylphosphor bleiben bei den geringen Konzentrationen, wie sie in ätherischem Solvens erreichbar sind, ohne Wirkung.

Tab. 1. Geschwindigkeiten der Umsetzung von Styrylchlorid mit Phenyllithium in Gegenwart reaktionshemmender und reaktionsbeschleunigender Zusätze¹⁴⁾ bei 0° in Diäthyläther. (Alle Konzentrationen in Mol/l, alle RGK in l/Mol·min)

[Styrylchlorid] _{t=0}	[LiC ₆ H ₅] _{t=0}	Zusatz	Konzentr. d. Zusatzes	k ₂ (Zusatz)	$\frac{k_2(\text{Zusatz})}{k_2(\text{salzfrei})}$
0.08 <i>cis</i> -1	0.16	—	—	0.168	1.00
		LiBr	0.194	0.114	0.68
		NaB(C ₆ H ₅) ₄	<0.1	a)	1.00
0.05 <i>trans</i> -1	0.10	—	—	1.605	1.00
		LiBr	0.12	1.080	0.67
		LiJ	0.27	0.570	0.36
		LiClO ₄	0.30	0.685	0.43
		LiC≡CC ₆ H ₅	0.10	1.120	0.69
		LiC≡CC ₆ H ₅	0.30	0.675	0.42
		LiC≡CC ₆ H ₅	0.50	0.415	0.25
		LiOC ₂ H ₅	0.30	0.128	0.80
		LiO-t.-C ₄ H ₉	0.30	0.088	0.55
		LiCH ₃	0.50	1.603	1.00
		LiB(C ₆ H ₅) ₄	<0.05	1.600	1.00
		NaB(C ₆ H ₅) ₄	<0.01	1.605	1.00
		NaC(C ₆ H ₅) ₃	0.11	4.33	2.7
KO-t.-C ₄ H ₉	0.08	≥90	≥50		
P(C ₆ H ₅) ₅	<0.10	1.609	1.00		

a) Die RGK k₂ beträgt hier 6.5, weil ausnahmsweise in Äther/THF-Mischung (5:1) statt wie sonst üblich in Äther allein gemessen wurde.

Hauptzweck der kinetischen Messungen war, die Reaktionsordnung der Styrylchlorid-Reaktion aufzudecken. Die Ergebnisse sind scheinbar mehrdeutig. Die Konzentration/Zeit-Kurven (Abbild. 1) wollen nahelegen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in 1. Ordnung von der Phenyllithium-Konzentration abhängt. Trägt man dagegen die Logarithmen der RGK $k_2^{t=0}(c)$ (Abbild. 3) gegen die Logarithmen der entsprechenden Phenyllithium-Konzentrationen auf, dann folgt aus der Neigung der resultierenden Kurve als Reaktionsordnung des Phenyllithiums der Wert $\frac{1}{2}$.

Die Diskrepanz entwirrt sich, wenn man anders als bei früheren Messungen^{3,15)} die Assoziation¹⁶⁻¹⁸⁾ des Lithiumorganyls mit sich selbst und den freigesetzten

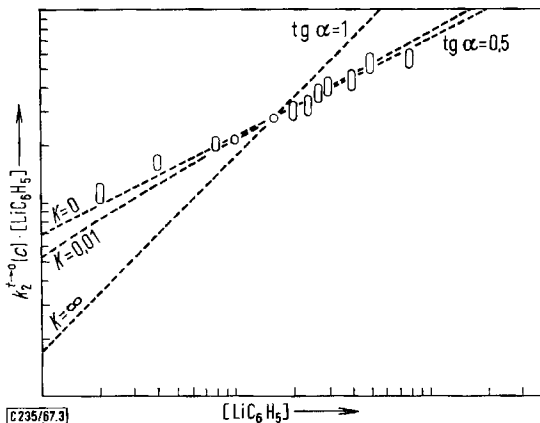
¹⁴⁾ Die in der Tabelle 1 der Kurzmitteilung¹⁰⁾ genannten RGK sind durch ein Versehen zum Teil falsch wiedergegeben worden.

¹⁵⁾ S. J. Cristol, J. W. Ragsdale und J. S. Meek, J. Amer. chem. Soc. **73**, 810 (1951).

¹⁶⁾ G. Wittig und G. Lange, Angew. Chem. **62**, 232 (1950); R. Huisingen und W. Mack, Chem. Ber. **93**, 332 (1960); R. Waack und M. A. Doran, Chem. and Ind. **1964**, 496; weitere Zitate bei W. Tochtermann, Angew. Chem. **78**, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 351 (1966).

¹⁷⁾ Vgl. beispielsweise A. Streitwieser, D. E. van Sickle und W. C. Langworthy, J. Amer. chem. Soc. **84**, 224 (1962).

¹⁸⁾ G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 (1951).



Abbild. 3. Logarithmen der mit der Phenyllithium-Anfangskonzentration multiplizierten $k_2^{t=0}(c)$ -Werte (RGK pseudo-1. Ordnung) gegen die Logarithmen der zugehörigen Phenyllithium-Anfangskonzentrationen aufgetragen.

(Die Ovale versinnbildlichen die Größe des wahrscheinlichen Meßfehlers)

Lithiumsalzen berücksichtigt. Versuchsweise lassen sich nun die gesamten kinetischen Befunde folgendermaßen deuten: Die Styrylchlorid-Reaktion gehorcht einem Reaktionszeitgesetz 2. Ordnung, je 1. Ordnung bezüglich eines jeden Partners. Reaktiv ist aber nicht die Gesamtmenge an eingesetztem Phenyllithium, sondern nur das *freie*, nicht assoziierte Phenyllithium¹⁷⁾. Bisher war die folgende Umsatzgleichung zugrunde gelegt worden:

$$\frac{d[\mathbf{I}]}{dt} = k_2(c) \cdot [\mathbf{I}] \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}$$

Mit $k_2(c \rightarrow 0)$ als „idealer“ RGK bei unendlicher Verdünnung des Phenyllithiums formulieren wir jetzt:

$$\frac{d[\mathbf{I}]}{dt} = k_2(c \rightarrow 0) \cdot [\mathbf{I}] \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}}$$

Zu Beginn der Eliminierung ist die Salzkonzentration praktisch null. Dann steht das freie Phenyllithium allein mit seinem Dimeren im Gleichgewicht¹⁸⁾, sofern man mögliche höhere Assoziate vernachlässigt:

$$\begin{aligned} [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}}^2 &= K \cdot \{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_2\} \\ [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}} &= [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}} - 2 \{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_2\} \end{aligned}$$

Laut Abbild. 3 muß unsere Gleichgewichtskonstante K jedenfalls kleiner als 0,001 sein¹⁹⁾, denn die Phenyllithium-Gesamtkonzentration geht praktisch mit dem Exponenten $\frac{1}{2}$ in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also von der Quadratwurzel der eingesetzten Phenyllithium-Menge ab. Wäre die

¹⁹⁾ Eine sehr viel größere Gleichgewichtskonstante möchte *F. J. Welch*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1345 (1959), der Assoziation von monomerem zu hexamerem *n*-Butyllithium in Petroläther zuordnen.

Gleichgewichtskonstante K sehr groß, dann läge nur wenig Lithiumorganyl assoziiert vor, und die Reaktionsordnung würde dem Wert 1 zustreben. Für mittlere K -Werte ist die Reaktionsordnung konzentrationsabhängig. Die Krümmung dieser Kurve läßt sich berechnen; sie wurde zum Vergleich für $K = 0.01$ in die Abbild. 3 eingezeichnet.

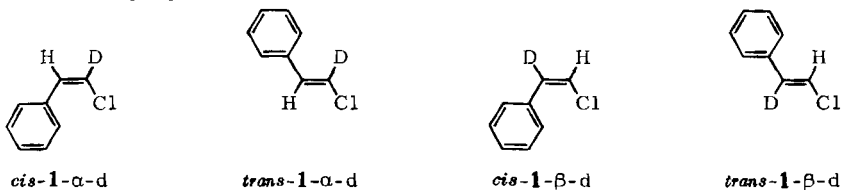
Wir folgern also: Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in 1. Ordnung von der Konzentration an monomerem („freiem“), in $\frac{1}{2}$. Ordnung von der Konzentration an insgesamt vorhandenem Phenyllithium ab. Wie läßt sich aber dann erklären, daß die Konzentrationsreziproken, gegen die Reaktionszeit aufgetragen, auf Geraden liegen und somit die Reaktionsordnung 1 bezüglich des *gesamten* Phenyllithiums vortäuschen? In dem Maß, wie das Lithiumorganyl abreagiert, verschiebt sich das Assoziationsgleichgewicht vom dimeren Phenyllithium weg zum reaktiven monomeren hin. Dieser Effekt wirkt reaktionsbeschleunigend. Andererseits nehmen jedoch während des Fortgangs der Eliminierung Lithiumchlorid und Lithium-phenylacetylid stetig zu und binden immer mehr Phenyllithium zu kinetisch unwirksamen Assoziaten. Dieser Effekt ist reaktionshemmend. Puffernd wirkt, daß Lithiumchlorid und Lithium-phenylacetylid mit sich selbst und untereinander zu 1:1-Addukten und höheren Aggregaten zusammentreten.

Die gegenläufigen Tendenzen halten sich offenbar gerade die Waage. Daraus resultiert die scheinbare Abhängigkeit 1. Ordnung von der Phenyllithium-Konzentration, weil dann während der ganzen Reaktionsdauer ein und desselben Ansatzes angenähert gilt:

$$\frac{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}}}{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}} = \text{const.}$$

Isotopieeffekte

Die Messung kinetischer H-D-Isotopieeffekte²⁰⁻²²⁾ sollte eine klare Aussage ermöglichen, welches Wasserstoffatom des Styrylchlorids zuerst durch das Lithiumorganyl abstrahiert wird. Selektiv α - und β -deuterierte *cis*- und *trans*-Styrylchloride **1-d** standen uns zur Verfügung²³⁾.



Die Isotopieeffekte wurden auf zweierlei Weise ermittelt. Einerseits bestimmte man durch *kinetische Einzelmessungen* für jedes der vier isomeren, deuterierten Styrylchloride die absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK), verglich sie mit den RGK des deuterium-freien *cis*- bzw. *trans*-Styrylchlorids bei der gleichen Konzen-

20) L. Melander, *Isotope Effects on Reaction Rates*, Ronald Press, New York 1960.

21) F. H. Westheimer, *Chem. Reviews* **61**, 265 (1961).

22) H. Simon und D. Palm, *Angew. Chem.* **78**, 993 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 920 (1966).

23) M. Schlosser, *Chem. Ber.* **97**, 3219 (1964).

tration und bildete den Quotienten k_H/k_D . Andererseits ließen sich die Isotopieeffekte auch bequem und zuverlässig durch *Konkurrenzreaktionen* erfassen. Dazu wurden Paare isotoper Styrylchloride gleicher Konfiguration, etwa *cis-1-d₀* und *cis-1- α -d*, mit einem Unterschuß an Phenyllithium behandelt. Die Isotopenzusammensetzung vor und nach der Umsetzung prüfte man massenspektrometrisch, die Konzentrationen an *gesamtem Styrylchlorid* gaschromatographisch. Legte man eine Reaktion 2. Ordnung zugrunde, so ließen sich die Isotopieeffekte nach folgender Beziehung berechnen:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\ln[1-d_0]_{\text{nachher}} - \ln[1-d_0]_{\text{vorher}}}{\ln[1-d_1]_{\text{nachher}} - \ln[1-d_1]_{\text{vorher}}}$$

Die nach beiden Methoden gewonnenen Werte stimmten befriedigend überein (Tab. 2). Sie beweisen, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bindung zum α -ständigen Wasserstoffatom gelöst wird. Die direkte β -Eliminierung oder eine Reaktion 3. Ordnung sind damit als Mechanismus unserer Eliminierung widerlegt.

Tab. 2. Isotopieeffekte bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Styrylchloride

deutertes Styrylchlorid	k_H/k_D	
	Einzelkinetik	Konkurrenz
<i>cis-1-α-d</i>	8.1	7.3
<i>trans-1-α-d</i>	15.3	14.7
<i>cis-1-β-d</i>	1.00	1.04
<i>trans-1-β-d</i>	1.04	1.01

Es fällt auf, daß α -ständiges Deuterium die Umsetzung des *trans*-Styrylchlorids doppelt so stark verzögert wie die Reaktion des *cis*-Isomeren. Während sich der Isotopieeffekt des *cis*-Isomeren gut mit den Befunden anderer Metallierungen²⁴⁻²⁶ vereinbaren läßt, fällt der hohe k_H/k_D -Wert des *trans*-Styrylchlorids aus dem Rahmen. Wir deuten diese Anomalie als Auswirkung eines Tunneleffekts²⁷). Sowie der α -ständige Wasserstoff des *trans*-Styrylchlorids im Zuge einer Metallierung abgelöst wird, kommt er mit dem *ortho*-ständigen Wasserstoff des Phenylrings in Konflikt, an dem er sich vorbeibewegen muß²⁸). Diese enge Zone hoher sterischer Abstoßung bedingt, daß das Aktivierungspotential um einen schmalen, aber steilen Gipfel erhöht wird. Ihn kann das Proton „durchtunneln“. Der Isotopieeffekt steigt sogar bis auf 17.7 an, wenn anstelle des Phenyllithiums das sperrige Lithium-dicyclohexylamid als Protonenakzeptor dient.

²⁴) D. Bryce-Smith, V. Gold und D. P. N. Satchell, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2743.

²⁵) S. Gronowitz und K. Halvarson, Arkiv Kemi **8**, 343 (1955).

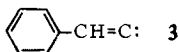
²⁶) D. A. Shirley und K. R. Barton, Tetrahedron [London] **22**, 515 (1966); vgl. auch B. M. Graybill und D. A. Shirley, J. org. Chemistry **31**, 1221 (1966).

²⁷) K. S. Pitzer, Quantum Chemistry, S. 29–30, Prentice-Hall, New York 1953; L. Funderburk und E. S. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2531 (1964), und dort zit. Arbeiten.

²⁸) Vgl. M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. **100**, 3901 (1967), Abbild. 5.

Basenkonkurrenz

Durch diese Isotopieeffektmessungen war seinerzeit⁸⁾ erstmals das intermediäre Auftreten von α -Chlor-lithiumalkenylen bei der Einwirkung von lithiumorganischen Reagenzien auf Vinylchloride sichergestellt worden. Es galt nun zu überprüfen, ob auch die anderen von *Cristol*³⁾ postulierten Zwischenstufen durchlaufen werden. Phenylacetylen und Benzyliden-carben (**3**) sind ungewöhnlich acide Kohlenwasserstoffe. Der pK -Wert des Phenylacetylens ist 21²⁹⁾. Das Carben **3** sollte noch erheblich acider sein, da **3** energiereicher als Phenylacetylen ist, aber zum gleichen Anion deprotoniert wird³⁰⁾.



Dank der hohen Protonenbeweglichkeit sollten Phenylacetylen und Benzyliden-carben (**3**) mit allen metallorganischen Reagenzien momentan reagieren und daher nur eine geringe Selektivität gegenüber verschieden starken Basen entfalten. In der Tat wirkt *n*-Butyllithium nur etwa 20mal rascher als Methyllithium auf Phenylacetylen ein. Zum Beweis tropfte man Phenylacetylen in ein Gemisch aus überschüssigem Methyllithium und überschüssigem *n*-Butyllithium ein. Vor und nach der Reaktion wurde ein Aliquot entnommen, das *n*-Butyllithium durch Bromolyse als *n*-Butylbromid fixiert und dessen Konzentration gaschromatographisch analysiert. Es gilt dann die Konkurrenzbeziehung:

$$\frac{k_{\text{LiC}_4\text{H}_9}}{k_{\text{LiCH}_3}} = \frac{\ln[\text{LiC}_4\text{H}_9]_{\text{vorher}} - \ln[\text{LiC}_4\text{H}_9]_{\text{nachher}}}{\ln[\text{LiCH}_3]_{\text{vorher}} - \ln[\text{LiCH}_3]_{\text{nachher}}}$$

Gleichartige Konkurrenzexperimente, an *cis*- und *trans*-Styrylchlorid ausgeführt, erbrachten sehr viel größere Konkurrenzkonstanten: die von *cis*- oder *trans*-Styrylchlorid abstammende Zwischenstufe, die das zweite Äquivalent Base verbraucht, wird von *n*-Butyllithium ungefähr 500 bzw. 800mal rascher angegriffen als von Methyllithium (Tab. 3)*).

Tab. 3. Reaktivitätsverhältnis tatsächlicher und möglicher Zwischenstufen der Styrylchlorid-Reaktion gegenüber Methyllithium und *n*-Butyllithium

Protonen-Donator	$\frac{k_{\text{LiC}_4\text{H}_9}}{k_{\text{LiCH}_3}}$
Phenylacetylen	16
Zwischenstufe aus <i>cis</i> - 1	530
Zwischenstufe aus <i>trans</i> - 1	840

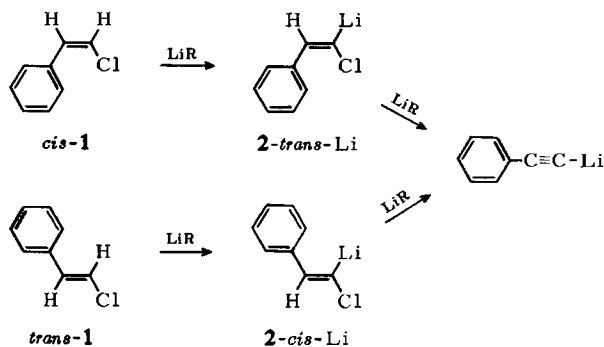
Für die *erste* Phase der Styrylchlorid-Reaktion kommt ausschließlich das *n*-Butyllithium auf: orientierenden kinetischen Messungen zufolge kommt es bei der einleitenden α -Metallierung zumindest um 10^4 mal öfter zum Zuge als das Methyllithium. In der *zweiten* Phase der Styrylchlorid-Reaktion dürfte das *n*-Butyllithium

*¹⁾ Für die Basenkonkurrenz mit *cis*- und *trans*-**1** gilt die oben verwendete Konkurrenzbeziehung nur näherungsweise, weil die relativen Reaktivitäten von *n*-Butyllithium und Methyllithium nicht für beide Reaktionsschritte (Metallierung und Eliminierung) gleich sind.

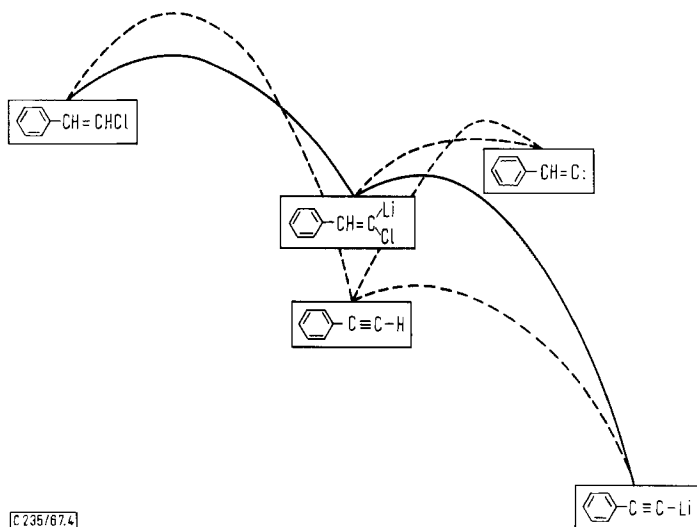
²⁹⁾ J. B. Conant und G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1212 (1932).

³⁰⁾ Vgl. R. Kuhn und D. Rewicki, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3513.

dem Methylithium wieder höchstens um einen Faktor 20 überlegen sein, würde Phenylacetylen oder Benzyliden-carben (**3**) als Protonendonator fungieren. In Wirklichkeit wird sehr viel schärfer zwischen der starken und der schwachen Base unterschieden (Tab. 3). Der zweite Basenangriff richtet sich folglich nicht gegen einen aciden Kohlenwasserstoff, wie Phenylacetylen oder **3**, sondern offensichtlich gegen die Zwischenstufen **2-trans-Li** bzw. **2-cis-Li** selbst. Lithiumorganyle spalten also aus Styrylchlorid Chlorwasserstoff in einer zweistufigen Reaktionsfolge ab: an eine langsame, geschwindigkeitsbestimmende α -Metallierung schließt sich eine rasche β -Eliminierung an. Der neue Eliminierungstyp läßt sich nach *Ingolds* Terminologie als ein *E2cB*-Mechanismus kennzeichnen:



Es mutet paradox an, daß das latente Styrylchlorid-Anion **2** rascher als Styrylchlorid selbst von Metallorganylen angegriffen werden soll. Jedoch geht **2**, wenn es Chlor-



C 235/67.4

Abbild. 4. Tatsächlicher Reaktionsablauf (ausgezogene Linie) und hypothetische Reaktionswege (gestrichelte Linien) für die Umsetzung von Styrylchlorid mit Lithiumorganylen (Ordinate: freie Energie, Abszisse: Reaktionskoordinate)

wasserstoff verliert, gleichzeitig in die schwächere Base Lithium-phenylacetylid über. Der Basizitätsabfall³¹⁾ vom Alkenyllithium zum Alkynyllithium fördert als zusätzliche treibende Kraft die β -Eliminierung.

Das Energiediagramm (Abbild. 4) veranschaulicht den tatsächlichen Reaktionsablauf und die hypothetischen Reaktionswege. Die E2cB-Eliminierung läuft den Alternativprozessen, Lithiumhalogenid-Abspaltung^{32a)} oder Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung^{32b)}, den Rang ab.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig danken wir herzlich für vielfältige Förderung, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, Bad Godesberg, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die finanzielle Unterstützung. Die Massenspektren hat freundlicherweise Herr Dipl.-Chem. C. Wünsche aufgenommen. Zahlreiche Gaschromatogramme verdanken wir Herrn W. Haseloff.

Beschreibung der Versuche

Alle kinetischen Messungen wurden unter einer Atmosphäre von $\geq 99.7\%$ reinem Stickstoff ausgeführt.

Reines *trans*-Styrylchlorid wurde folgendermaßen erhalten: *cis*- und *trans*-Styrylchlorid mischte man mit dem fünffachen Volumen Triäthylenglykol, in dem vorher — bezogen auf die eingebrachte Menge *cis*-Styrylchlorid — 1.1 Äquivalente Natrium aufgelöst worden waren und hielt 2 Stdn. bei 100°. Das *cis*-Styrylchlorid wurde hierbei quantitativ zu Phenylacetylen abgebaut; das übriggebliebene *trans*-Styrylchlorid wurde i. Vak. abdestilliert und mit einer Drehbandkolonne rektifiziert (Sdp. 87–88°/15 Torr). Reines *cis*-Styrylchlorid wurde aus dem Isomeren-Gemisch präparativ-gaschromatographisch²³⁾ abgetrennt. Es war nach zwei oder drei Durchgängen absolut isomerenrein.

I. Kinetische Messungen

1. Quantitativer Reaktionsverlauf

Äquivalente Mengen *cis*- oder *trans*-Styrylchlorid (1) und Phenyllithium, in 0.80 m, LiBr-haltiger, äther. Lösung, wurden gemischt und bei Raumtemp. stengelassen. Nach 5 Stdn. war der Gilman-Test³³⁾ negativ. Nach der Hydrolyse konnte man 98% Phenylacetylen gaschromatographisch nachweisen (Aerograph 1520, 1.5 m, Apiezon L (20%), 150°, n-Decan als „inneren Standard“). Wurde stattdessen carboxyliert, konnte man 97% Phenyl-propionsäure vom Schmp. 135–136° (Mischprobe) isolieren.

Außerdem ließen sich geringe Mengen an Nebenprodukten gaschromatographisch (Aerograph 1520, 1.5 m, Apiezon L (20%), 210°; Perkin-Elmer, 2 m, SE 30 (20%), 210°) nachweisen: aus *cis*-1 entstand etwa 0.9% *trans*-Stilben; *trans*-1 lieferte ungefähr 0.25% *trans*-Stilben und 0.5% *cis*-Stilben. Außerdem traten in beiden Fällen je 0.2% eines weiteren, unbekanntes Nebenprodukts auf, bei dem es sich wahrscheinlich um 1.2-Diphenyl-äthan handelte.

³¹⁾ Phenylacetylen: pK = 21, 2: pK ~30 (geschätzt³²⁾).

³²⁾ Styrylchlorid wird gerade noch von Triphenylmethyl-natrium (pK = 33) α -metalliert.

^{32a)} H. Günther und A. A. Bothner-By, Chem. Ber. 96, 3112 (1963).

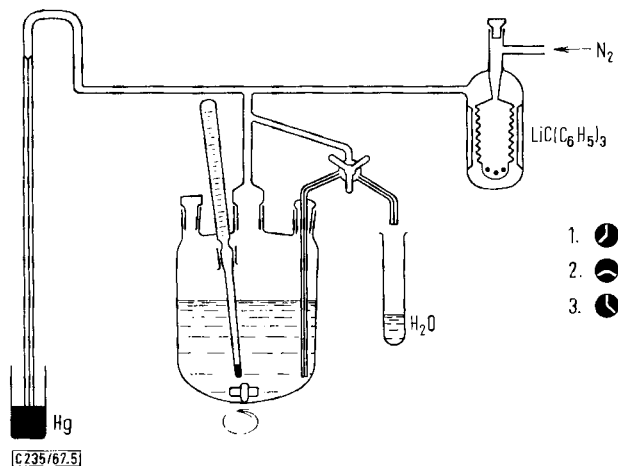
^{32b)} G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 88 (1965), 79, 22 (1967).

³³⁾ H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).

2. Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Meßmethode

Die kinetischen Messungen wurden in einem Vierhalskolben³⁴⁾ (Abbild. 5) ausgeführt. Das Reaktionsgefäß tauchte tief in ein Eiswasserbad und enthielt in verdünnt äther. Lösung die Reaktanden sowie eine genau eingewogene Menge n-Decan als „inneren Standard“³⁵⁾. Das Gefäß war über eine Abzweigung an eine Stickstoffleitung angeschlossen. Reinstickstoff, zwecks Nachreinigung durch eine Lösung von Triphenylmethyl-lithium in Diäthylenglykoldimethyläther („Diglyme“) geleitet, entwich über ein Quecksilberventil. Die Füllhöhe des Quecksilbers am Auslaß sorgte für einen stetigen Überdruck im ganzen System, solange der Czako-Hahn in der Ruhestellung 1 geschlossen blieb. Eine Probeentnahme dauerte 3–5 Sekunden. Drehte man den Hahn in Position 2, dann wurde Reaktionslösung durch die Kapillare herausgedrückt. Sobald 2–3 ccm herausgeflossen und durch sofortiges Umschütteln mit Wasser hydrolysiert waren, ließ man die Kapillare bei Hahnstellung 3 leerblasen und stellte wieder auf Ausgangsposition 1.



Abbild. 5. Reaktionsgefäß für kinetische Messungen

Die Proben wurden in ein Eis/Kochsalz-Bad getaucht und die Ätherlösung von der ausgefrorenen wäßr. Phase dekantiert. Man bestimmte gaschromatographisch die Konzentration [1] des noch vorhandenen Styrylchlorids (1), indem man die Fläche des Styrylchlorid-Peaks nach der Dreiecksmethode³⁵⁾ auswertete, mit der Peakfläche des Decans, das in bekannter und unveränderlicher Konzentration vorlag, verglich und anhand einer Eichkurve³⁶⁾ korrigierte. Pro Ansatz wurden durchschnittlich 10 Proben entnommen, die sich gleichmäßig auf den Bereich zwischen 10–90% verteilen. Jede Probe wurde dreimal in den Gaschromatographen eingespritzt, um Schwankungen bei der Aufzeichnung herauszumitteln.

Im mittleren Konzentrationsbereich (0.1 *m* LiC₆H₅) stieg beim Vermischen der Reaktionspartner die Temperatur um 1° an, bei hohen Konzentrationen (0.8 *m* LiC₆H₅) sogar um 3°.

³⁴⁾ Weiterentwicklung einer von U. Schöllkopf und W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. **642**, 1 (1961), **654**, 27 (1962), benutzten Anordnung.

³⁵⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Teil I, S. 191, 197–198, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960.

³⁶⁾ Bei Verwendung eines Aerographen 1520 mit Leitfähigkeitsmeßzelle, 1.5 m, Apiezon L (20%), 200 ccm/Min. N₂ als Trägergas, gilt: [trans-1]/[n-Decan] = 1.22 · Fläche (trans-1)/Fläche(n-Decan). Der entsprechende Eichfaktor für cis-1 ist 1.20.

Um diesen Temperatursprung auszugleichen, wurde die im Reaktionskolben vorgelegte äther. Phenyllithium-Lösung unterkühlt und dann erst in das Eisbad gebracht. Sobald die Innentemperatur auf die gewünschte Temperatur $1-3^\circ$ unter dem Nullpunkt angestiegen war, wurde in einem Analysenröhrchen das Styrylchlorid eingeworfen und so die Reaktion gestartet.

Zeitgesetze

Unter der Voraussetzung einer Reaktion 2. Ordnung ist die Geschwindigkeit, mit der sich Styrylchlorid umsetzt, definiert als

$$-\frac{d[\mathbf{I}]}{dt} = k_2 \cdot [\mathbf{I}] \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]$$

Für den Normalfall $[\text{LiC}_6\text{H}_5] = 2 \cdot [\mathbf{I}]$ ergibt sich daraus das Zeitgesetz:

$$\frac{1}{[\mathbf{I}]} - \frac{1}{[\mathbf{I}]_{t=0}} = 2 k_2 \cdot t$$

Für $\text{LiC}_6\text{H}_5 \gg [\mathbf{I}]$ nimmt das Zeitgesetz die Form an:

$$\ln[\mathbf{I}]_{t=0} - \ln[\mathbf{I}] = k_2[\text{LiC}_6\text{H}_5] \cdot t$$

Liegt das Molverhältnis $[\text{LiC}_6\text{H}_5] : [\mathbf{I}]$ nicht bei, aber in der Nähe von 2, läßt sich die *RGK* aus den Meßpunkten mit Hilfe einer Reihenentwicklung³⁷⁾ herleiten:

$$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} + \frac{s^2}{3} \frac{1}{(c_0 - x)^3} - \frac{1}{c_0^3} = 2 k_2 \cdot t$$

$$c_0 = \frac{1}{2} [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0} - [\mathbf{I}]_{t=0}$$

$$s = \frac{1}{2} [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0} + [\mathbf{I}]_{t=0}$$

$$x = [\mathbf{I}]_{t=0} - [\mathbf{I}]$$

Meßergebnisse^{14,38)}

In den Tabellen 4, 5 und 6 sind die *RGK* zusammengestellt, die für die Umsetzung von *cis*- bzw. *trans*-Styrylchlorid und lithiumorganischen Reagentien gemessen wurden, soweit sie nicht schon in der Tab. 1 (S. 3881) enthalten sind. Bei Molverhältnissen $[\text{LiC}_6\text{H}_5] : [\mathbf{I}] = 2$ wurde die *RGK* graphisch aus der Geradensteigung ermittelt. Zur Kontrolle wurde in einigen Fällen die *RGK* außerdem aus den Meßpunkten mit Hilfe der „Methode der kleinsten Quadrate“³⁹⁾ errechnet; die zusammengehörigen Werte waren praktisch identisch.

Schließlich wurden 2 mMol *cis*-1 in 100 ccm einer 0.27 *m* salzfreien äther. Phenyllithium-Lösung bei 0° unter den Bedingungen einer Reaktion pseudo-1. Ordnung umgesetzt. Aus der Steigung der Konzentration/Zeit-Geraden folgte eine *RGK* $k_2(c) = 0.137 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$. Die Konzentration/Zeit-Gerade schnitt allerdings die Ordinate bereits bei dem Logarithmus von etwa 0.8 $[\text{cis-}\mathbf{I}]_{t=0}$. Die mangelnde Übereinstimmung dürfte auf der geringeren Meßgenauigkeit, vor allem aber auf einem Gehalt von knapp 1% *n*-Butyllithium in der hier verwendeten Phenyllithium-Lösung beruhen.

³⁷⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, S. 17–18, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

³⁸⁾ Weitere Einzelheiten s. Dissertat. V. Ladenberger, Univ. Heidelberg 1966, S. 82–93.

³⁹⁾ K. B. Wiberg, Physical Organic Chemistry, S. 532, Wiley, New York 1964.

Tab. 4. *RGK* der Umsetzung zwischen *cis*-Styrylchlorid und salzfreiem Phenyllithium in Äther bei 0°. $2k_2(c)$ ist die Steigung der Konzentration/Zeit-Gerade nach ca. 50% Umsatz, $2k_x^{t \rightarrow 0}(c)$ zu Beginn der Reaktion (vgl. Abbild. 1)

Konzentrationen [$\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$]		<i>RGK</i> [$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]	
$[\text{cis-1}]_{t=0}$	$[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0}$	$k_2(c)$	$k_2^{t \rightarrow 0}(c)$
0.01	0.02	0.52	0.52
		0.605	0.605
0.02	0.04	0.415	0.415
		0.255	0.255
0.04	0.08	0.215	0.215
		0.195	0.195
0.05	0.10	0.220	0.220
		0.163	0.163
0.08	0.16	0.171	0.171
		0.170	0.170
0.10	0.20	0.180	0.180
		0.170	0.170
0.10	0.20	0.150	0.150
		0.140	0.140
0.12	0.24	0.120	0.129
0.15	0.30	0.102	0.135
0.25	0.50	0.075	0.106
0.40	0.80	0.045	0.074
0.10	0.40	0.080	—
0.20	0.40	0.085	0.104
0.40	0.40	0.090	—

Tab. 5. *RGK* der Umsetzung zwischen *trans*-Styrylchlorid und salzfreiem Phenyllithium in Äther bei 0°

$[\text{trans-1}]_{t=0}$	$[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0}$	$k_2(c)$ [$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
0.05	0.10	1.53
		1.62
		1.67
		1.60

Tab. 6. *RGK* der Umsetzung zwischen *cis*- und *trans*-Styrylchlorid und LiBr-haltigem Methyllithium in Äther bei 0°

[I]	$[\text{LiCH}_3]_{t=0}$	[LiBr]	$k_2(c)$ [$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
0.55 <i>cis</i> -1	1.10	1.32	$0.55 \cdot 10^{-3}$
0.55 <i>trans</i> -1	1.10	1.32	$0.20 \cdot 10^{-2}$

3. Abhängigkeit der *RGK* von der Phenyllithium-Konzentration

Die gemessenen *RGK* wurden mit der Phenyllithium-Anfangskonzentration multipliziert und dadurch so umgeformt, als seien sie aus Reaktionen pseudo-1. Ordnung erhalten worden, und in das Diagramm der Abbild. 3 eingetragen. Die *RGK*, die zu $[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0} = 0.16 \text{ Mol/l}$ gehört, wurde willkürlich als Bezugspunkt gewählt. Hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Gesamtkonzentration in 1. Ordnung ab, so müssen die anderen *RGK* auf einer Geraden

liegen, die mit einer Steigung $\text{tg } \alpha = 1$ durch diesen Angelpunkt läuft. Ist die Abhängigkeit 2. Ordnung, beträgt die Geradensteigung $\text{tg } \alpha = 1/2$. Für mäßig kleine Gleichgewichtskonstanten für die Assoziation des Phenyllithiums gelangt man in den Bereich zwischen den beiden Extremen. Die Abhängigkeit von $k_2^{t \rightarrow 0}(c)$ von $[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}$ wurde für $K = 0.01$ berechnet. Dazu verhalf die Beziehung f, die folgendermaßen abgeleitet werden konnte:

$$\frac{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}}^2}{\{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_2\}} = K \quad (\text{a})$$

$$[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}} + 2 \{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_2\} = [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}} \quad (\text{b})$$

$$[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}} = \frac{K}{4} \left(\sqrt{\frac{8}{K} [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}} + 1} - 1 \right) \quad (\text{c, aus a + b})$$

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_2(c \rightarrow 0) \cdot [\text{I}] \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}} = k_2(c) \cdot [\text{I}] \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}} \quad (\text{d})$$

$$\frac{k_2(c)}{k_2'(c)} = \frac{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}} \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}'}{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{frei}}' \cdot [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}} \quad (\text{e, aus d})$$

Mit $k_2'(c) = 0.171 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$, $[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}' = 0.16 \text{ Mol/l}$ und $K = 0.01$ ergibt sich:

$$k_2(c) = 0.00264 \frac{\sqrt{800 [\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}} + 1} - 1}{[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{\text{gesamt}}} \quad (\text{f, aus c + e})$$

II. Isotopieeffekte

1. Brutto-Umsetzung

cis-Styrylchlorid- α -d setzte sich mit Phenyllithium zu 99% Phenylacetylen, 0.5% *trans*-Stilben und 0.2% 1.2-Diphenyl-äthan um. *trans*-Styrylchlorid- α -d lieferte 98% Phenylacetylen, 0.6% *cis*- und 1.0% *trans*-Stilben, sowie 0.2% vermutliches 1.2-Diphenyl-äthan (Durchführung und Auswertung wie in Abschnitt I, 1 (S. 3887)).

2. Absolute RGK

Die Einzelmessungen wurden genau wie in Abschnitt I, 2 (S. 3888) beschrieben ausgeführt. Über die Resultate informiert Tab. 7.

Tab. 7. Isotopieeffekte, durch Meßpunkt-Kinetik ermittelt

deuteriertes Styrylchlorid	D-Gehalt pro Molekel	$[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0}$ [Mol·l ⁻¹]	$k_2^D(c)$ [l·Mol ⁻¹ ·min ⁻¹]
<i>cis</i> -1- α -d	0.927	0.56	0.00775
<i>trans</i> -1- α -d	0.927	0.10	0.105
<i>cis</i> -1- β -d	0.979	0.20	0.145
<i>trans</i> -1- β -d	0.979	0.10	1.54

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_2^D(c)$ sind bereits für vollständig monodeuteriertes Material korrigiert. Die RGK von *cis*-1- d_0 bei $[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{t=0} = 0.56 \text{ Mol/l}$ wurde aus der Konzentrationsabhängigkeits-Kurve (Abbild. 2) extrapoliert und mit $0.063 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$ eingesetzt.

3. Konkurrenzmessungen

Gewöhnliches und selektiv deuteriertes Styrylchlorid wurden gemischt. Diese Mischung von bekanntem Isotopenverhältnis löste man in Diäthyläther, kühlte in einem Eisbad auf 0° ab und tropfte vorgekühltes, salzfreies Phenyllithium im Unterschub zu, so daß das Styrylchlorid

zwangsläufig nur unvollständig umgesetzt wurde. Die Ausgangs- und Endkonzentration an Styrylchlorid bestimmte man gaschromatographisch (Aerograph 1520, SE-30 20%, 125°) im Vergleich mit einem „inneren Standard“ (n-Decan). Nach der Hydrolyse wurde die Ätherlösung von der wäßr. Schicht abgetrennt und ohne weitere Behandlung in einen präparativen Gaschromatographen (Wilkins A 700, Butandiolsuccinat 35%, 155°) eingespritzt. Man trennte das noch vorhandene Styrylchlorid ab, wobei man darauf achtete, den ganzen Peak und nicht etwa nur sein Mittelstück aufzufangen, um eine Isotopenfraktionierung zu vermeiden. Die (neue) Zusammensetzung des Styrylchlorids aus deuterierter und nicht deuterierter Verbindung wurde wieder massenspektrometrisch analysiert. Die Isotopieeffekte wurden mit Hilfe der Gleichung auf S. 3884 berechnet.

III. Basenkonkurrenz




Der beschriebene Vierhalskolben mit Kapillaranatz (Abbild. 5) wurde mit 100 mMol äther., LiBr-haltigem *Methylithium*, 3.50 mMol *n-Butyllithium* und einer genau bekannten Menge Toluol (2–6 mMol) beschickt. (Toluol diente als Bezugssubstanz für die Gaschromatographie. Es wird unter den Reaktionsbedingungen nicht verändert. Mit Cyclododecan als Standard erhält man die gleichen Resultate.)

Sobald das Gemisch unter schnellem Rühren im Eiswasserbad auf 0° abgekühlt war, entnahm man über den Czako-Hahn 2–3 Proben und ließ in vorgekühltes 1,2-Dibrom-äthan einfließen. Die Konzentration an n-Butylbromid wurde relativ zur Toluol-Konzentration gaschromatographisch gemessen (Perkin-Elmer F 6/4, 2 m, Silikonöl (15%), Temperaturprogramm von 60–170°).

Jetzt warf man ein Analysenröhrchen, in das genau 3.5 mMol *Phenylacetylen* eingewogen worden waren, in die n-Butyllithium-Methylithium-Mischung ein und rührte noch 8 Sidn. bei 0°. Anschließend wurden wieder 2–3 Proben über den Czako-Hahn herausgedrückt, mit Dibromäthan „getötet“ und gaschromatographisch untersucht. Die jetzt ermittelte Konzentration an n-Butylbromid („nachher“) war gegenüber dem früheren Wert („vorher“) um den Verbrauch an n-Butyllithium verringert.

cis- und *trans-Styrylchlorid* wurden unter denselben Bedingungen der Basenkonkurrenz unterworfen, nur daß man die doppelten Mengen an Methylithium (200 mMol) und n-Butyllithium (7.0 mMol) vorlegte. Über den Ausgang der Konkurrenzexperimente informiert Tab. 8. Die eingetragenen Zahlen sind bereits aus den 2–3 Proben gemittelt, die pro Messung entnommen worden waren.

Tab. 8. Gemeinsame Einwirkung von Methylithium und n-Butyllithium auf Phenylacetylen, *cis-* oder *trans-Styrylchlorid*

Substrat	Fläche(n-C ₄ H ₉ Br)/Fläche(Standard) „vorher“	Fläche(n-C ₄ H ₉ Br)/Fläche(Standard) „nachher“	nicht umgesetztes n-C ₄ H ₉ Li [%]
	1.495 0.455	1.075 0.305	68.0
	1.875 2.575	0.2175 0.2975	11.6
	1.590 1.060	0.1425 0.0835	8.45