

Manfred Schlosser und Volker Ladenberger

Basen-induzierte Eliminierungen, II¹⁾

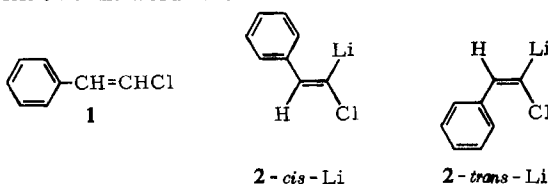
α -Chlor-*cis*-styryllithium und α -Chlor-*trans*-styryllithium

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Die in α -Stellung lithium-substituierten Styrylchloride sind in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen²⁾ beständig. Übereinstimmend mit den Forderungen des E2cB-Mechanismus spalten Lithiumorganyle aus diesen Derivaten Chlorwasserstoff ab.

α -Chlor-*cis*- und α -Chlor-*trans*-styryllithium (**2-cis-Li** und **2-trans-Li**) waren als Zwischenstufen bei der Reaktion zwischen *trans*- bzw. *cis*-Styrylchlorid (**1**) und Lithiumorganylen erkannt worden¹⁾.



In jüngster Zeit war es gelungen, zahlreiche andere Derivate, die Lithium und Chlor am gleichen Kohlenstoff tragen, bei tiefen Temperaturen und in polaren Äthern zu fassen^{2,3)}. Mit Köbrichs Methodik⁴⁾ war es uns möglich, die Umsetzung des *trans*-Styrylchlorids mit Phenyllithium oder Lithiumalkylen nach dem ersten Reaktionsschritt, der α -Metallierung, anzuhalten: α -Chlor-*cis*-styryllithium (α -Lithium-*trans*-styrylchlorid, **2-cis-Li**) entstand in nahezu quantitativer Ausbeute. Es war unterhalb von -60° in polaren Äthern beständig und ließ sich durch Carboxylieren als α -Chlor-*cis*-zimsäure charakterisieren (Tab. 1).



1) I. Mitteil.: M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3877 (1967), vorstehend.

2) Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967).

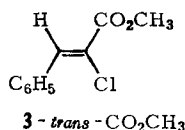
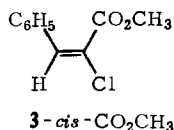
3) Wenn Verbindungen an der gleichen Position einen elektropositiven Liganden, also ein Metallatom, und einen elektronegativen Liganden, etwa ein Halogenatom oder einen Ätherrest, gebunden haben, bezeichnen wir sie als „geminal konterpolarisiert“. Der erste stabile Vertreter dieses sp^2 -hybridisierten Verbindungstyps dürfte das von R. Paul und S. Tchelitcheff, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 235, 1226 (1952), Bull. Soc. chim. France, Documentat. 19, 808 (1952), präparierte 1-Äthoxy-buten-(1)-yl-natrium gewesen sein. Geminal konterpolare Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom war schon früher verwirklicht worden: G. Wittig und L. Löhmann, Liebigs Ann. Chem. 550, 260 (1942); G. Wittig und E. Mangels, Diplomarbeit, E. Mangels, Freiburg 1942; G. Wittig und W. Happe, Liebigs Ann. Chem. 557, 205 (1947); G. Wittig und M. H. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 193 (1947).

4) G. Köbrich und H. Trapp, Z. Naturforsch. 186, 1125 (1963).

Tab. 1. Metallierung von *cis*- und *trans*-Styrylchlorid

1	Metallier.- Reagens	Rk.- Temp. T	Rk.- Dauer t [Min.]	zurück- gew. Ausg.- material	Phenyl- acetylen	2	Abfang- reagens
	n-C ₄ H ₉ Li	-100°	120	—	—	96%	CO ₂
	sek.-C ₄ H ₉ Li	-100°	60	—	3%	92%	CO ₂
	sek.-C ₄ H ₉ Li	-100°	60	—	1%	98%	C ₂ H ₅ OD
	n-C ₄ H ₉ Li	-115°	2	61%	8%	13%	CO ₂
	n-C ₄ H ₉ Li	-125°	6	38%	49%	9%	CO ₂
	sek.-C ₄ H ₉ Li	-125°	6	79%	5%	9%	CO ₂

Zur exakten Ausbeutebestimmung wurde entweder mit Äthanol-O-d solvolysiert und der Deuteriumgehalt des zurückgewonnenen *trans*-Styrylchlorids massenspektrometrisch erfaßt, oder die α -Chlor-*cis*-zimtsäure wurde mit Diazomethan in den Ester 3-*cis*-CO₂CH₃ übergeführt und dessen Menge gaschromatographisch bestimmt. Zum Ester gelangte man auch direkt, wenn man 2-*cis*-Li bei -100° in überschüssigen Chlorameisensäure-methylester einfließen ließ:

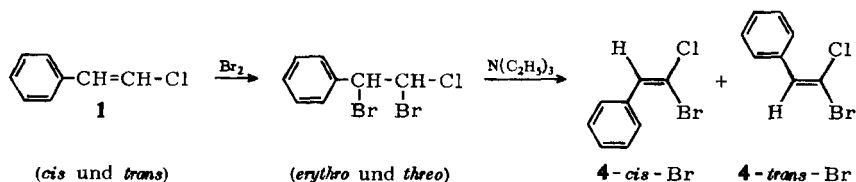


Weniger befriedigend verliefen die zahlreichen Versuche zur analogen Metallierung des *cis*-Styrylchlorids (*cis*-1). Im günstigsten Falle waren 13% 2-*trans*-Li nachzuweisen (Tab. 1). Aufgrund der genauen Kenntnisse über den Reaktionsablauf war dieses Mißlingen zu erwarten: *cis*-Styrylchlorid unterzieht sich wesentlich träger als sein *trans*-Isomeres der Metallierung; es sollte aber wegen der *trans*-Stellung von Wasserstoff- und Chloratom und der Acidifizierung durch den aus der Doppelbindungsebene herausgedrehten Phenylring⁵⁾ besonders eliminierungsfreudig sein.

Um der Entstehung der Zwischenstufe 2-*trans*-Li den notwendigen Vorsprung vor ihrer Zerstörung durch HCl-Abspaltung zu geben, ist offenbar der Wasserstoff-Metall-Austausch zu langsam. Mit Hilfe des schnelleren Halogen-Metall-Austausches jedoch gelang es, das Lithium rasch genug in die α -Stellung einzuführen. 2-*trans*-Li ließ sich ausgehend von ω -*cis*-Chlor- ω -*trans*-Jod-styrol (4-*trans*-J) in guten Ausbeuten fassen (Tab. 2). 2-*cis*-Li ist ebenfalls durch Jod-Lithium-Austausch zugänglich (Tab. 2). Die ω -Chlor- ω -brom-styrole eignen sich weniger gut als Ausgangsverbindungen, da Brom viel langsamer als Jod durch Lithium ersetzt wird und sich die Bromide außerdem bei den tiefen Temperaturen recht wenig lösen.

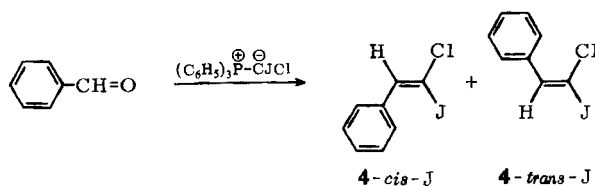
Die isomeren ω -Chlor- ω -brom-styrole (4-Br) erhielten wir bequem durch Anlage-
rung von Brom an Styrylchlorid und nachfolgende HBr-Abspaltung. Die Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt.

⁵⁾ D. H. Hunter und D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5478 (1964), und zwar S. 5488.

Tab. 2. Halogen-Metall-Austausch an ω -Chlor- ω -halogen-styrolen

gem. Dihalogenid	Metallier.-Reagens	T	t [Min.]	zurück-gew. Ausg.-material	Phenyl-acetylen	2	Abfang-reagens
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-100°	15	—	1%	90%	CO_2
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-100°	45	15%	38%	35%	CO_2
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-125°	5	—	3%	82%	CO_2
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-125°	5	12%	10%	67%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-120°	3	3%	28%	20%	CO_2
	sek.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-125°	6	12%	16%	58%	CO_2

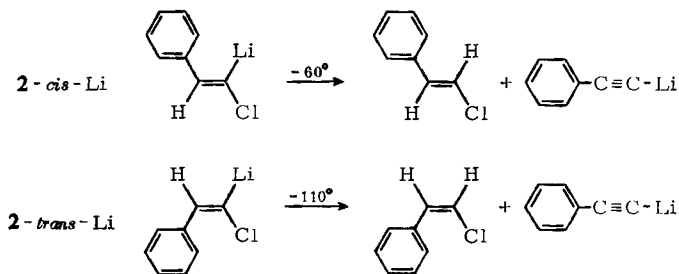
ω -Chlor- ω -jod-styrol (**4-J**) wurde als Isomerengemisch aus der Wittig-Reaktion zwischen Triphenylphosphonium-chlor-jod-methylid und Benzaldehyd in 12proz. Ausbeute gewonnen⁶⁾:



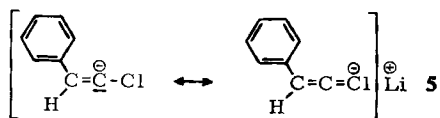
4-cis-J wurde auch glatt durch Metallierung von *trans*-Styrylchlorid und Jodolyse des resultierenden **2-cis-Li** erhalten. Bei 155° ließ sich **4-cis-J** teilweise zu **4-trans-J** isomerisieren.

2-cis-Li zersetzte sich bei -60° zu Lithium-phenylacetylid und *trans*-Styrylchlorid, **2-trans-Li** bei -110° zu Lithium-phenylacetylid und *cis*-Styrylchlorid:

⁶⁾ Ähnlich schlechte Ausbeuten hat man bereits bei der Carbonyl-Olefinierung mit Triphenylphosphonium-jodmethylid beobachtet (R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **689**, 1 (1965), und zwar S. 11).

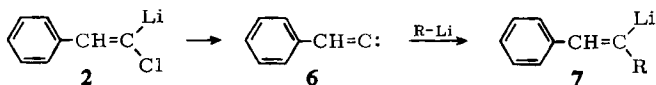


Die so entstandenen Styrylchloride waren völlig frei von dem jeweiligen Isomeren, woraus hervorgeht, daß die α -metallierten Vinylchloride **2** weder als gestrecktes Carbanion **5** vorliegen, noch über eine derartige Zwischenstufe ihre Konfiguration wechseln.



Die Disproportionierung der α -metallierten Styrylchloride zu Styrylchlorid und Lithium-phenylacetylid hat man sich so vorzustellen, daß die Hälfte der Moleküle **2**, als Base fungierend, aus ihren Nachbarn Chlorwasserstoff eliminieren. *Es handelt sich um eine basen-induzierte HCl- und nicht um eine spontane LiCl-Abspaltung.* Für diese Auffassung sprechen drei experimentelle Kriterien.

Erstens sollte ein kurzzeitig auftretendes Carben **6** analog dem Cyclohexylden-carben⁷⁾ von dem überschüssigen Lithiumorganyl großteils zu Lithium-alkenylen **7** (R = CH₃, n-C₄H₉, C₆H₅ usw.) abgefangen werden. In Wirklichkeit fanden wir solche Folgeprodukte überhaupt nicht oder nur in Spuren.



Zweitens läßt sich aus den unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen von -110° bzw. -60° ablesen, daß die freie Energie der Aktivierung ΔG^\ddagger für den Zerfall des *cis*-Styrylchlorid-Abkömmlings *2-trans*-Li um mindestens 2.5 kcal geringer ist als für den Zerfall des isomeren *2-cis*-Li. Im Falle einer spontanen LiCl-Abspaltung würde für Aktivierungsunterschiede im wesentlichen nur die Differenz der freien Energien zwischen *cis*- und *trans*-Styrylchlorid aufzukommen haben. Diese Differenz beträgt etwa 1 kcal⁸⁾, ist also deutlich zu klein. Bekanntlich sind aber *trans*-Eliminierungen an Olefinen gegenüber *cis*-Eliminierungen stark bevorzugt^{9,10)}. Die Möglichkeit zur *trans*-Eliminierung von HCl erklärt daher hinreichend die Instabilität von *2-trans*-Li.

7) H. Günther und A. A. Bothner-By, Chem. Ber. **96**, 3112 (1963).



8) Bei 155° liegen im thermodynamischen Gleichgewicht, dessen Einstellung mit einer Spur Jod katalysiert wurde, 22.5% *cis*-**1** und 77.5% *trans*-**1** vor.

9) Vgl. D. V. Banthorpe, Elimination Reactions, S. 142ff., Elsevier, Amsterdam 1963.

10) Ausnahmen: R. Huisgen und J. Sauer, Angew. Chem. **72**, 102 (1960).

Drittens sind die Derivate **2** ausgeprägt basenempfindlich. Ganz im Einklang mit den Voraussagen des E2cB-Mechanismus konnte das metallierungsträge, aber eliminierungsfreudige α -Chlor-*trans*-styryllithium (**2-trans**-Li) erst durch den raschen Jod-Lithium-Austausch befriedigend präpariert werden, weil auf diese Weise das Lithiumorganyl rasch verbraucht wurde und nicht mehr das bereits entstandene **2-trans**-Li gefährdete. Folgerichtig werden dann die Zwischenprodukte **2** schon unterhalb ihrer Zerfallstemperatur von stärkeren Basen, als sie selbst es sind, angegriffen und zerstört. Wie Tab. 3 verdeutlicht, überlebte in Gegenwart von überschüssigem *n*-Butyllithium bei -70 bzw. -125° nur etwa die Hälfte des ursprünglich vorhandenen α -Chlor-*cis*- und α -Chlor-*trans*-styryllithiums.

Tab. 3. Reaktion zwischen überschüssigem *n*-Butyllithium und **2-cis**-Li sowie **2-trans**-Li

eingesetztes 2	<i>T</i>	<i>t</i> [Min.]	ohne <i>n</i> -C ₄ H ₉ Li		in Ggw. von 2 Äquivv. <i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	
			Phenyl- acetylen	faßbares 2	Phenyl- acetylen	faßbares 2
	-100°	120	0.2 %	99 %	1 %	99 %
	-85°	120	0.3 %	99 %	12 %	88 %
	-70°	120	4 %	89 %	42 %	58 %
	-55°	120	56 %	10 %	100 %	0 %
	-125°	5	10 %	82 %	62 %	32 %

Daß die „konterpolarisierten“ Verbindungen **2** in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen gefaßt werden konnten, beweist nicht das Auftreten von **2** unter den Standardbedingungen der Styrylchlorid-Reaktion¹⁾ (Diäthyläther, 0°). Die vorliegenden Untersuchungen haben aber sichergestellt, daß α -Chlor-*cis*- und α -Chlor-*trans*-styryllithium, die bereits auf andere Weise als Zwischenstufen erkannt worden sind, unter dem Einfluß lithiumorganischer Basen leicht β -Eliminierung erleiden. Damit hat sich ein wesentliches Postulat des E2cB-Mechanismus bestätigt.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig danken wir herzlich für vielfältige Förderung, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, Bad Godesberg, für die finanzielle Unterstützung.

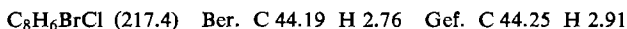
Beschreibung der Versuche

Alle Operationen mit metallorganischen Reagenzien wurden unter einer Atmosphäre von $\geq 99.7\%$ reinem Stickstoff ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden im Silikonölbad bestimmt und sind korrigiert.

1. ω - ω -Dihalogen-styrole

ω -Chlor- ω -brom-styrol (**4-cis**-Br und **4-trans**-Br): Zu einer Lösung von 100 mMol *cis*- und *trans*-Styrylchlorid in 100 ccm Tetrachlormethan wurden bei 70° 100 mMol Brom in 50 ccm Tetrachlormethan so langsam getropft, daß stets nur wenig freies Halogen in der Lösung war; im Dunkeln dauerte die Zugabe mindestens 5, im Sonnenlicht höchstens 1 Stde. Tags darauf isolierte man durch Destillation 80% 1-Chlor-1,2-dibrom-2-phenyl-äthan, Sdp.₁₂ 150–155°.

Die Gesamtmenge (80 mMol) wurde in 100 ccm Dichlormethan aufgenommen und mit 85 mMol *Triäthylamin* versetzt. Nach 6 Stdn. saugte man vom Triäthylaminhydrobromid ab, konzentrierte das Filtrat, fügte Äther hinzu, schüttelte dreimal mit je 20 ccm *2n* HCl aus, wusch mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral und trocknete mit „Sikkon“ (CaSO₄). Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand destilliert; es gingen beim Sdp.₁₂ 112–115° 61% *ω-Chlor-ω-brom-styrol* über, das die beiden geometrischen Isomeren in etwa gleichen Mengen enthielt.

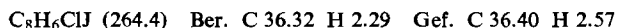


Die Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt (6 m, Butandiolsuccinat (35%) bei 175°, Gerät: Wilkens A 700).

ω-Chlor-ω-jod-styrol (4-*cis*-J und 4-*trans*-J)

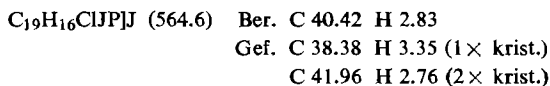
a) 10 mMol *trans-Styrylchlorid* wurden in 20 ccm THF und 4 ccm Äther gelöst und unter heftigem Magnetrühren auf –110° abgekühlt. Dann tropfte man 12 mMol *n-Butyllithium* zu, brachte 30 Min. später 15 mMol feinpulverisiertes *Jod* ein, rührte noch 1 Stde. bei –110° und 5 Stdn. bei –80°. Nach dem Auftauen wurde das überschüss. Jod mit SO₂-Wasser ausgeschüttelt und die gewaschene Ätherschicht mit Sikkon getrocknet. Durch Vakuumdestillation erhielt man 84% *α-Chlor-cis-styryljodid* vom Sdp.₁₂ 130–138°.

Die Gesamtmenge wurde mit einer Spur konz. Salzsäure als Katalysator 48 Stdn. bei 155° isomerisiert. Es wurde in 85proz. Ausb. ein Gemisch aus *α-Chlor-cis-styryljodid* und *α-Chlor-trans-styryljodid* im Verhältnis 36 : 64 zurückgewonnen.



Die Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt (6 m, Silikongummi SE 30 (30%) bei 180°, Gerät: Wilkens A 700).

b) Aus 100 mMol *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* und 100 mMol äther. *Phenyllithium* wurde in 100 ccm THF bei –50° das *Ylid* hergestellt. Bei –20° setzte man 240 mMol *Jod* zu und rührte über Nacht bei Raumtemp. Das ausgeschiedene Phosphoniumsalz wurde abfiltriert und durch kräftiges Rühren 1 Stde. in 250 ccm Wasser suspendiert, um die Lithiumsalze herauszulösen. Das [*Chlor-jod-methyl*]-*triphenyl-phosphoniumjodid* wurde i. Ölpumpenvak. bei 50° getrocknet. Die Analysen stimmten nur angenähert mit der angenommenen Zusammensetzung überein. Nach der ersten Kristallisation aus Dimethylformamid (DMF) waren die Kristalle noch braun verfärbt (*Jod*?). Farblose Substanz erhielt man erst aus DMF, das SO₂-Wasser enthielt.



25 mMol des rohen *Phosphoniumjodids* und 25 mMol *Lithiumpiperidid* (aus Piperidin und Methylolithium) wurden in 80 ccm Äther und 10 ccm THF 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Bei –20° setzte man dann 30 mMol *Benzaldehyd* zu und rührte über Nacht. Nachdem vom Niederschlag abgesaugt war, wurde das Filtrat dreimal mit je 50 ccm *2n* HCl, dann dreimal mit je 50 ccm techn. Hydrogensulfit-Lauge und schließlich mit NaHCO₃-Lösung und Wasser durchgeschüttelt. Nach Trocknen (CaSO₄) wurde der Äther vertrieben; der Rückstand ging bei Sdp.₁₂ 132–139° über; es waren 12% *α-Chlor-cis-styryljodid* (4-*cis*-J) und *α-Chlor-trans-styryljodid* (4-*trans*-J) im Verhältnis 63 : 37.

2. Metallierung

α-Chlor-cis-zimtsäure: In einem Schlenk-Rohr wurde ein Solvensgemisch aus 25 ccm Tetrahydrofuran (THF), 5 ccm Diäthyläther und 2.5 ccm Hexan auf –80° abgekühlt. Darin löste

man 5 mMol *n*-Butyllithium und tropfte dann unter kräftigem Magnetführen binnen 2 Min. 5 mMol *trans*-Styrylchlorid zu. Nach 15 Min. Rühren warf man zerstoßenes, festes Kohlendioxid ein und ließ dann auftauen. Mit Na₂CO₃-Lösung konnte *α*-Chlor-*cis*-zimtsäure¹¹⁾ gegen Äther ausgeschüttelt werden. Sie wog, durch Ansäuern ausgefällt, 0,82 g (90%), Schmp. (aus Petroläther 40–60°) 112–114° (Lit.¹¹⁾: 112–114°.

C₉H₇ClO₂ (182.6) Ber. C 59.20 H 3.85 Gef. C 59.44 H 4.12

α-Chlor-*cis*-zimtsäure-methylester: Entsprechend wurde ein Ansatz im 2 mMol-Maßstab in 13 ccm Lösungsmittelgemisch bei –100° durchgeführt. Nach 60 Min. Rühren wurde carboxyliert. Nachdem man dem Reaktionsgemisch eine genau bekannte Menge Benzoesäure zugesetzt hatte, um daraus einen gaschromatographischen Standard zu gewinnen, schüttelte man zuerst die Säuren alkalisch aus, säuerte dann schwach an, nahm in Äther auf und gab zu dieser Lösung soviel äther. Diazomethan, bis die gelbe Farbe gerade bestehen blieb. Die Konzentration der Lösung ließ sich jetzt gaschromatographisch exakt bestimmen (Wilkins 1520; Säulenfüllung: SE 30 (Silikongummi), 20% auf Chromosorb P, 150 cm lang, 0,635 cm weit; 170°; Standard: Benzoesäure-methylester; Eichfaktor: 0,95). Es waren 95% *α*-Chlor-*cis*-zimtsäure-methylester¹²⁾ entstanden, der durch Destillation und Gaschromatographie isoliert wurde (Wilkins A 700, SE 30, 30% auf Chromosorb P, 6 m lang, 1,04 cm weit, 185°).

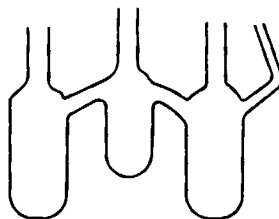
C₁₀H₉ClO₂ (196.6) Ber. C 61.08 H 4.61 Gef. C 61.20 H 4.65

IR (KBr, charakteristische Banden): 860, 1015 + 1030, 1225/cm.

trans-Styrylchlorid-*α*-*d*: Ein gleichartig durchgeführter Ansatz wurde, statt carboxyliert zu werden, mit 1 ccm (etwa 20 mMol) vorgekühltem Äthanol-*O*-*d*¹³⁾ versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei –70° untersuchte man das Reaktionsgemisch gaschromatographisch: außer *trans*-Styrylchlorid (98%) enthielt die Lösung nur noch Spuren an Phenylacetylen (<1%). Durch Destillation und präparative Gaschromatographie wurden 80% *trans*-Styrylchlorid-*α*-*d* abgetrennt, die laut Massenspektrum durchschnittlich 0,992 Atome D im Molekül hatten.

3. Halogen-Metall-Austausch

Benutztes Dreischenkel-Schlenk-Rohr



1228/76/1

α-Chlor-*cis*-zimtsäure-methylester: Im ersten Rohr eines Dreischenkel-Schlenk-Rohres (Abbild.) befanden sich 2,2 mMol *n*-Butyllithium, 3 ccm *n*-Hexan, 10 ccm Tetrahydrofuran und 4 ccm Diäthyläther. Im zweiten Schenkel hatte man 2 mMol *α*-Chlor-*cis*-styryljodid und etwa 1 mMol Cumol als gaschromatographischen Standard in 4 ccm THF suspendiert, im dritten 2 ccm Chlorameisensäure-methylester in 4 ccm THF und 1 ccm Äther gelöst. Sobald

¹¹⁾ P. Pfeiffer und G. Haefelin, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1769 (1922), und zwar S. 1785.; J. J. Sudborough und T. C. James, J. chem. Soc. [London] **89**, 105 (1906), und zwar S. 107.

¹²⁾ R. Stoermer und H. Kirchner, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1289 (1920), und zwar S. 1294.

¹³⁾ Hergestellt in Analogie zu der von A. Streitwieser, L. Verbit und P. Stang, J. org. Chemistry **29**, 3706 (1964), für Methanol-*O*-*d* angegebenen Vorschrift.

die Reaktionstemp. von -100° erreicht war, überführte man die *n*-Butyllithium-Lösung durch Kippen in den zweiten Schenkel, und zwar zusammen mit einer kleinen Magnetperle, so daß sofort weitergerührt werden konnte. 4 Min. später goß man durch neuerliches Kippen die Reaktanden in den dritten Schenkel zur Abfangmischung. Dort wurde noch 10 Min. gerührt; dann ließ man auftauen. Die Lösung wurde mit Äther verdünnt, gründlich mit Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, über eine Widmer-Spirale konzentriert und dann gaschromatographiert. Der Vergleich mit dem Standard (Eichfaktor $f = 0.98$) zeigte, daß 86% α -Chlor-*cis*-zimtsäure-methylester entstanden waren.

α -Chlor-trans-zimtsäure-methylester: In einem Schlenk-Rohr wurden 1 mMol *n*-Butyllithium, 5 ccm THF, 2 ccm Äther und 2 ccm Petroläther vorgelegt. Bei -125° setzte man 1 mMol *α -Chlor-trans-styryljodid* zu und rührte noch 5 Min., ehe man die Umsetzung mit festem Kohlendioxid abbrach. Es wurde wie S. 3899 aufgearbeitet. Gaschromatographisch waren, bez. auf Benzoesäure-methylester als Standard, 82% *α -Chlor-trans-zimtsäure-methylester* und daneben 3% *Phenylpropiolsäure-methylester* zu erkennen.

Der *α -Chlor-trans-zimtsäure-methylester* schmolz, wie in der Literatur beschrieben, bei $32-34^{\circ}$, und war nach gaschromatographischem und infrarotspektroskopischem Vergleich identisch mit authent.¹⁴⁾ Material. Charakteristische IR-Banden (KBr): 1045, 1200, $1250 + 1270/\text{cm}$.

cis-Styrylchlorid-a-d: Ein weiterer Versuch mit *α -Chlor-trans-styryljodid* und *n*-Butyllithium, gleichartig durchgeführt wie der voranstehende Ansatz, wurde nicht durch Carboxylieren, sondern durch Zugabe von 1 ccm Äthanol-O-d abgestoppt und noch 15 Min. bei -125° gerührt. In der Reaktionslösung fand man dann gaschromatographisch außer 12% Ausgangsmaterial und 10% *Phenylacetylen* noch 72% *cis-Styrylchlorid-a-d*, laut Massenspektrum mit 0.905 Atomen D im Molekül. Berücksichtigt man, daß im verwendeten Äthanol-O-d knapp 2% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ festgestellt wurden, dann hatten 67% *α -Chlor-trans-styryllithium* vorgelegen.

4. Einwirkung von überschüssigem *n*-Butyllithium

Die Umsetzungen wurden als Parallelansätze im gleichen Kältebad durchgeführt. In zwei Schlenk-Rohren wurden bei -100° je 10 ccm THF, 4 ccm Diäthyläther, 2 ccm Hexan und 2 mMol *trans-Styrylchlorid* vorgelegt. Beide Ansätze wurden zunächst mit je 0.85 ccm einer 2.35 *m* Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und kräftig gerührt. Dann tropfte man binnen 5 Min. 2.55 ccm Hexan/THF (2:1) in dem einen Fall zu, jedoch 4 mMol *n*-Butyllithium in 2.55 ccm Hexan/THF (2:1) in dem anderen Fall. Jetzt wurde das Kältebad gegebenenfalls gegen ein solches von -85 , -70 oder -55° ausgetauscht und noch 2 Stdn. weitergerührt. Dann wurden die beiden Mischungen gleichzeitig bei -100° mit 1 ccm (20 mMol) vorgekühltem Äthanol-O-d versetzt und, wie beschrieben, aufgearbeitet. (Bei inverser Zugabe erhielt man gleichartige Resultate: man legte 2 bzw. 6 mMol *n*-Butyllithium im gleichen THF-Äther-Hexan-Gemisch vor und tropfte bei -100° das Styrylchlorid zu.)

Analog ließ man bei -125° überschüssiges *n*-Butyllithium auf *α -Chlor-trans-styryljodid* einwirken.

¹⁴⁾ P. Pfeiffer, J. Engelhardt und W. Alfuss, Liebigs Ann. Chem. **467**, 158 (1928), und zwar S. 180.