

Manfred Schlosser und Volker Ladenberger

Basen-induzierte Eliminierungen, III¹⁾

Der Einfluß von Stereochemie und Substituenten auf die Reaktivität von Vinylchloriden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

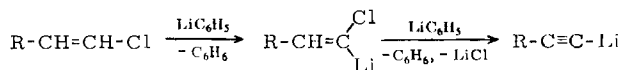
(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Mehrere neue β -substituierte Vinylchloride wurden synthetisiert und mit Phenyllithium umgesetzt. Die höhere Reaktivität des *trans*-Styrylchlorids und seiner Abkömmlinge im Vergleich zu den *cis*-Isomeren wird auf intramolekulare sterische Pressung zurückgeführt: Der α -ständige Wasserstoff ist zwischen dem Chloratom und dem *ortho*-ständigen, ringgebundenen Wasserstoff eingezwängt. Die damit verknüpfte Spannungsenergie wird bei der Metallierung frei und wirkt als zusätzliche Triebkraft.

In Äther und bei 0° metalliert Phenyllithium das *trans*-Styrylchlorid beinahe 8mal schneller als sein *cis*-Isomeres²⁾. Dieses Reaktivitätsverhältnis überrascht auf den ersten Blick. Denn eigentlich sollte der benachbarte Phenylring die Annäherung des Lithiumorganyls an den zum Chlor α -ständigen Wasserstoff stören und somit die Reaktionsgeschwindigkeit des *trans*-Styrylchlorids vermindern. In der Tat setzt sich etwa das *trans*-1.2-Dichlor-äthylen, dessen Wasserstoffe durch die vicinalen Chloratome stärker abgeschirmt sind, mit Methyllithium langsamer um als das *cis*-1.2-Dichlor-äthylen mit seinen ideal zugänglichen Wasserstoffen³⁾.

Gleichgültig, welche Faktoren die Reaktivität der isomeren Styrylchloride gegenüber Phenyllithium beeinflussen: sie würden sich am ehesten durch einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verschieden β -substituierter Vinylchloride zu erkennen geben. Wir haben daher eine Anzahl Vinylchloride, vorwiegend neue, synthetisiert. Darstellung und Strukturbeweis werden im experimentellen Teil besprochen.

Alle untersuchten Vinylchloride vom Typ $R-CH=CH-Cl$ eliminieren unter der Einwirkung von zwei Äquivalenten Phenyllithium Chlorwasserstoff und gehen in die entsprechenden Lithiumacetylide über. Die Struktur der Acetylene wurde durch Verbrennungsanalysen und Kernresonanzspektren gesichert:



¹⁾ II. Mittel.: M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3893 (1967), vorstehend.









²⁾ M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3877 (1967).

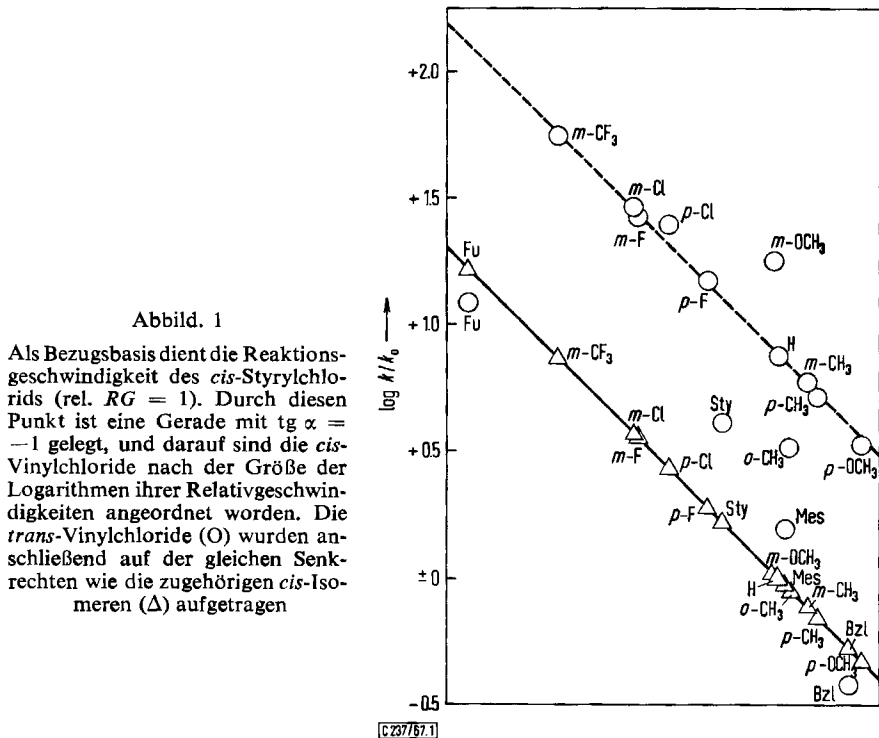
³⁾ H. G. Viehe, Chem. Ber. 92, 1950 (1959).

Die hier getroffene Annahme, daß in allen Fällen die Eliminierung dem gleichen E2cB-Mechanismus gehorcht, erscheint uns zulässig. Elektronenanziehende Liganden R erleichtern einen Basenangriff nicht nur auf den unmittelbar benachbarten Wasserstoff, sondern gleichzeitig auch auf den entfernteren, zum Chlor α -ständigen, so daß dessen Aciditätsvorsprung zwar verringert, aber kaum eingeholt werden wird.

Mit Hilfe der Konkurrenztechnik²⁾ ließ sich recht zuverlässig messen, wie schnell jedes der Vinylchloride relativ zu seinem geometrischen Isomeren und relativ zu *cis*-Styrylchlorid mit Phenyllithium reagiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abbild. 1 veranschaulicht.

Tab. 1. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten β -substituierter Vinylchloride (rel. RG des *cis*-Styrylchlorids = 1.00)

	Symbol (Abbild. 1)	Vinylchlorid R-CH=CH-Cl R	$\frac{k_{trans-R}}{k_{cis-R}}$	$\frac{k_{cis-R}}{k_{cis-1}}$
1	H	C ₆ H ₅	7.6	1.000
				
2	<i>m</i> -CH ₃ O	X = CH ₃ O	17.0	1.05
3	<i>m</i> -CH ₃	X = CH ₃	7.7	0.77
4	<i>m</i> -CF ₃	X = CF ₃	7.5	7.4
5	<i>m</i> -F	X = F	7.4	3.6
6	<i>m</i> -Cl	X = Cl	7.8	3.7
				
7	<i>p</i> -CH ₃ O	X = CH ₃ O	7.1	0.47
8	<i>p</i> -CH ₃	X = CH ₃	7.4	0.70
9	<i>p</i> -F	X = F	7.8	1.9
10	<i>p</i> -Cl	X = Cl	9.2	2.7
11	<i>o</i> -CH ₃		3.6	0.91
12	Mes		1.65	0.95
13	Fu		0.74	16.5
14	Bzl		0.90	0.53
15	Sty		2.45	1.67
16	—		0.61	130

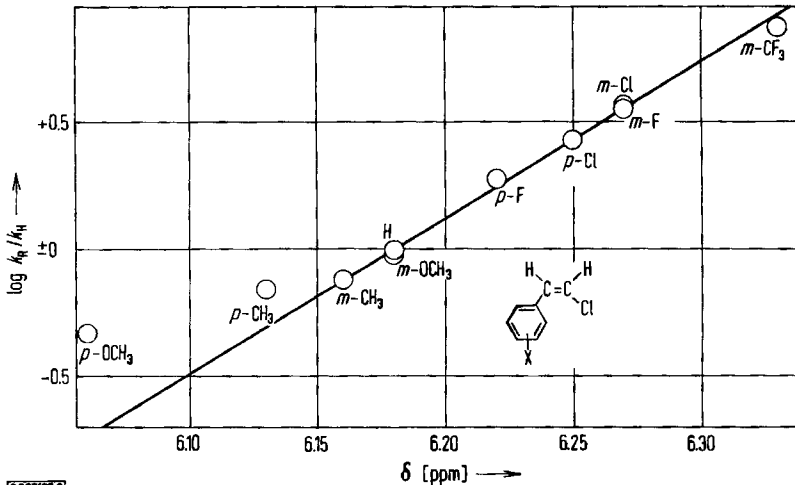


Betrachten wir zunächst die Relativgeschwindigkeiten der *cis*-Vinylchloride (k_{cis-R}/k_{cis-1})! Je elektronreicher der Ligand R ist, desto träger setzt sich das Vinylchlorid mit Phenyllithium um, je elektronärmer, desto rascher gelingt der Basenangriff. Die Logarithmen der Relativgeschwindigkeiten der *cis*-Vinylchloride 1–10 sind weder den induktiven noch den mesomeren Substituentenkonstanten σ_I bzw. σ_M proportional⁴⁾, wohl aber den chemischen Verschiebungen der α -ständigen Wasserstoffe (Abbild. 2), sofern man die Abweichung der elektronreichen Vinylchloride *cis*-7 (*p*-CH₃O) und *cis*-8 (*p*-CH₃) von der Geraden duldet. Für die *trans*-Styrylchloride besteht keine Linearbeziehung zwischen den logarithmischen Relativgeschwindigkeiten einerseits und den σ -Werten oder den chemischen Verschiebungen andererseits.

Aufschlußreicher sind die Relativgeschwindigkeiten $k_{trans-R}/k_{cis-R}$ der Isomerenpaare (Tab. 1). Es fällt auf, daß alle *m*- und *p*-substituierten *trans*-Styrylchloride — ausgenommen das *m*-Methoxy-Derivat 2 — immer noch rund 8mal rascher als ihre *cis*-Isomeren von Phenyllithium metalliert werden. Alle sonstigen Vinylchloride (11 bis 16) weisen deutlich kleinere *trans/cis*-Reaktivitätsverhältnisse auf.

Da *m*- und *p*-Substituenten die *trans/cis*-Reaktivitäten nicht verändern, lassen sich für die Ausnahmestelle der *Styryl*chlorid-Abkömmlinge keine mesomeren Effekte ver-

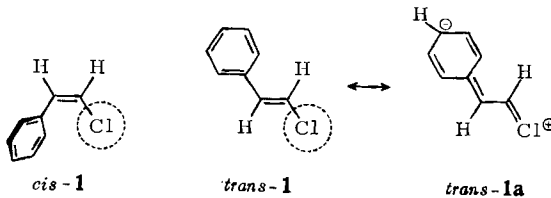
⁴⁾ Vgl. R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, J. Amer. chem. Soc. 85, 3146 (1963), sowie dort referierte Zitate.



[C 23767.2]

Abbild. 2. Linearbeziehung zwischen den Logarithmen der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten und den chemischen Verschiebungen des α -ständigen Wasserstoffs in den *cis*-Vinylchloriden 1–10

antwortlich machen. Eine solche Erklärung lag ursprünglich wegen der Konformationsunterschiede zwischen den *cis*- und *trans*-Isomeren nahe: Im *cis*-Styrylchlorid muß der Phenylring dem raumerfüllenden Chloratom ausweichen; er ist (am Modell) um etwa 45° aus der Ebene der olefinischen Doppelbindung herausgedreht. Im Gegensatz dazu kann das *trans*-Styrylchlorid nahezu ebene Gestalt annehmen und deshalb zwitterionische Grenzstrukturen wie *trans*-1a betätigen; deren Beteiligung mag man sogar in dem Befund bestätigt sehen, daß die magnetische Resonanz des Fluorkerns im *trans*-*p*-Fluor-styrylchlorid (*trans*-9) um 0.8 ppm nach höherem Feld als im *cis*-Isomeren (*cis*-9) verschoben ist.



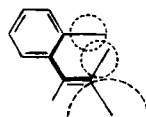
Offenbar spielen jedoch mesomere Strukturen wie 1a nur eine untergeordnete Rolle, und sie beeinflussen nicht oder kaum die Acidität des α -ständigen Wasserstoffatoms. Denn andernfalls müßte die elektronenspendende *p*-Methoxyl-Gruppe das *trans/cis*-Reaktivitätsverhältnis empfindlich verkleinern, elektronenanziehende Substituenten müßten es spürbar steigern.

Die gleiche Argumentation gilt für alle sonstigen polaren Effekte; so etwa für die Annahme, der Feldeffekt des Arylrestes acidifiziert das α -ständige Wasserstoffatom in den *trans*-Isomeren wegen der geringeren Entfernung durch den Raum so viel nachhaltiger als in den *cis*-Isomeren. Zur Deutung des *trans/cis*-Reaktivitätsverhält-

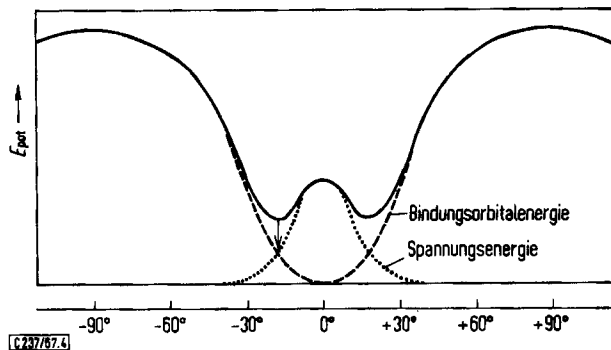
nisses bleibt nur ein substituente-unabhängiger, also ein sterischer Effekt übrig. Eine genaue Betrachtung des räumlichen Baus des *trans*-Styrylchlorids hilft hier weiter (Abbild. 3).

Abbild. 3

Maßstabgetreues Modell des *trans*-Styrylchlorids. Alle Bindungswinkel betragen 120° ; Bindungslängen⁵⁻⁷⁾ und Wirkungsradien $r_{w,T}$ ⁸⁾ laut Literaturdaten



Allgemein werden konjugierte Doppelbindungen oder Anderthalbfach-Bindungen am günstigsten in der gleichen Ebene angeordnet. Entsprechend läßt sich auch die Orbitalenergie des *trans*-Styrylchlorids, gegen den Rotationswinkel aufgetragen, als Sinuskurve mit Minima bei 0 bzw. 180° darstellen. Die planare Anordnung konjugierter Doppelbindungen kann jedoch nur selten, etwa im *s-trans*-Butadien, spannungsfrei verwirklicht werden. Die sterischen Verhältnisse des *trans*-Styrylchlorids gleichen denen des *s-cis*-Butadiens: die Wirkungssphären zweier Wasserstoffe in 1- und 4-Position bzw. in α - und in *ortho*-Stellung kollidieren miteinander. Während das *trans*-Styrylchlorid also ein Maximum an Bindungsenergie gewinnt, wenn es alle π -Orbitale parallel einstellt, bleibt ihm ein Energieverlust durch sterische Spannung erspart, wenn die sich störenden Wasserstoffatome weit auseinander streben. Die gegenläufigen Kräfte überlagern sich zu dem tatsächlichen Potentialverlauf, dessen Energieminimum bei einem Torsionswinkel von vermutlich $15-20^\circ$ erreicht wird (Abbild. 4)⁹⁾.



Abbild. 4. Potentielle Energie des *trans*-Styrylchlorids in Abhängigkeit vom Torsionswinkel des Phenylrestes gegen die Ebene der Vinyl-doppelbindung. Ausgezogene Kurve: realer Potentialverlauf, gestrichelt: Bindungsorbitalenergie („Resonanzenergie“), gepunktet: sterische Spannungsenergie⁹⁾. Der eingezeichnete Pfeil zeigt den Betrag der Spannungsenergie bei einem Torsionswinkel von 20°

Daß der günstigste Verdrillungswinkel bei 15 bis 20° liegt, darf aus Modellen und durch Vergleich mit Biphenyl (17) abgeschätzt werden. Auch im Biphenyl zwingen sich, wenn beide Phenylringe in einer Ebene liegen, 1,4-ständige Wasserstoffe gegen-

⁵⁾ L. O. Brockway, J. Y. Beach und L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2693 (1935).

⁶⁾ L. Pauling und L. O. Brockway, J. chem. Physics **2**, 867 (1934).

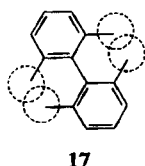
⁷⁾ M. J. S. Dewar und H. N. Schmeißing, Tetrahedron [London] **5**, 166 (1959).

⁸⁾ G. Briegleb in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/1, S. 544 ff., 569, Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

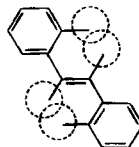
⁹⁾ Vgl. G. Kortüm und G. Dreessen, Chem. Ber. **84**, 181 (1951).

seitig ein⁹⁾; nur mit dem einen Unterschied, daß zwei Paare von Wasserstoffatomen miteinander in Konflikt kommen und somit die Abstoßung doppelt so kräftig ist. Nach einer Berechnung besitzt Biphenyl bei einem Torsionswinkel von 20–30° die geringste potentielle Energie¹⁰⁾. Tatsächlich sind, der Elektronenbeugung zufolge, die beiden Benzolringe des Biphenyls sogar um ungefähr 45° gegeneinander verdreht¹¹⁾; freilich ist das Molekül im kristallisierten Zustand dank der Gitterkräfte praktisch eben¹²⁾.

Der Widerstreit zwischen Einebnungs- und Abstoßungstendenz braucht nicht unbedingt zu einer Verdrillung zu führen, sondern er kann sich auch in einer Aufweitung von Bindungslängen und vor allem Bindungswinkeln äußern. *trans*-Stilben (18) tritt in zwei kristallographisch verschiedenen Molekülen auf¹³⁾: einer ebenen Struktur, wobei die Phenylringe unter einem Winkel von 133° von der olefinischen Doppelbindung wegragen, und einer leicht verdrillten Form mit einem Bindungswinkel von 128°.

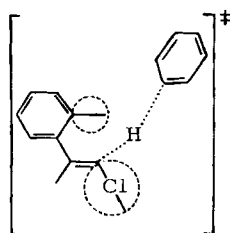


17



18

Aber gleichgültig ob das Molekül verdrillt ist oder ob seine Winkel aufgespreizt sind, es enthält zusätzliche potentielle Energie, die frei wird, sobald eines der beiden störenden Wasserstoffatome verschwindet. Genau das geschieht, wenn man den α -ständigen Wasserstoff des *trans*-Styrylchlorids durch Lithium substituiert. Im Übergangszustand (Abbild. 5) sind der C-H α -Abstand und der H α -H $ortho$ -Abstand angewachsen. Überdies dürfte das Wasserstoffatom protonähnlicher, also kleiner, geworden sein. Die sterisch bedingte Spannung zwischen dem α -ständigen und dem *ortho*-ständigen Wasserstoff läßt somit während der Reaktion nach; die freiwerdende Spannungsenergie fördert als zusätzliche Triebkraft die Metallierung. Dagegen bleiben die sterischen Wechselwirkungen im *cis*-Styrylchlorid von der Metallierung unberührt, weil hier das Chloratom mit dem *ortho*-ständigen Wasserstoff des Phenylrings zusammenstößt.



Abbild. 5

Übergangszustand der Metallierung von *trans*-Styrylchlorid mit Phenyllithium. (Das Lithium liegt hinter der Zeichenebene und ist zu weit entfernt, um zu stören)

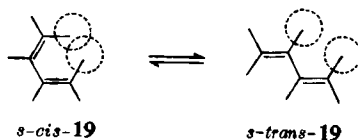
¹⁰⁾ F. J. Adrian, J. chem. Physics 28, 608 (1958).

¹¹⁾ O. Bastiansen, Acta chem. scand. 3, 408 (1949).

¹²⁾ J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 70, 283 (1929).

¹³⁾ J. Robertson und I. Woodward, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 162, 436 (1938).

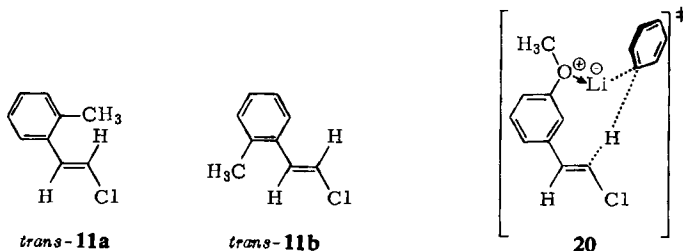
Die Energie der sterischen Abstoßung wurde für das planar gebaute Biphenyl zu 5 kcal/Mol, am Potentialminimum zu 4.5 kcal/Mol berechnet^{9,10}. Thermodynamische Daten fordern, daß die *s-cis*-Form des Butadiens (**19**) um mindestens 2.3 kcal/Mol energiereicher als die im wesentlichen spannungsfreie *s-trans*-Form ist¹⁴.



Man wird also für die Spannungsenergie des *trans*-Styrylchlorids ebenfalls einen Wert von 2–3 kcal/Mol veranschlagen dürfen. Es ist nicht zu erwarten, daß die Aktivierungsenergie der Metallierungsreaktion um den vollen Betrag vermindert wird, da sicherlich die sterische Pressung im Übergangszustand nicht vollständig beseitigt ist. Außerdem muß vorab kompensiert werden, daß der sperrige Phenylring den Angriff des Lithiumorganyls auf den α -ständigen Wasserstoff des *trans*-Styrylchlorids behindert. Aus dem Wechselspiel eines reaktionsfördernden und eines reaktionshemmenden sterischen Effektes resultiert insgesamt eine 7.6fache höhere Reaktivität des *trans*-Styrylchlorids gegenüber seinem *cis*-Isomeren. Dem Beschleunigungsfaktor 7.6 entspricht eine Differenz der freien Aktivierungsenergien $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.1$ kcal/Mol¹⁵.

Wie fügen sich die Reaktivitäten der Vinylchloride **2** und **11–16** in die entworfenen Hypothese ein? Die extrem hohe Relativgeschwindigkeit des *trans-m*-Methoxystyrylchlorids (*trans*-**2**) deuten wir versuchsweise mit einer stabilisierenden intramolekularen Solvataion des Lithiums im Übergangszustand (**20**).

trans-2-o-Tolyl-vinylchlorid (*trans*-**11**) ist zweifellos stärker verdrillt als *trans*-**1**, da insbesondere die Konformation **11a**, aber auch das Konformere **11b** stärkeren intramolekularen Abstoßungskräften ausgesetzt ist.

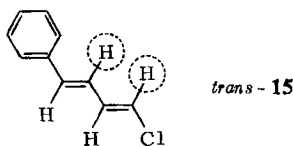


Das 2-Mesityl-vinylchlorid (**12**) kann auch als *trans*-Isomeres nur in einer stark verdrillten Form existieren. Die Methylgruppen schirmen im *cis*-Isomeren den zum Chlor α -ständigen Wasserstoff noch wirksamer als im *trans*-Isomeren ab. Die für **11** und **12** beobachteten *trans/cis*-Relativgeschwindigkeiten von 3.7 bzw. 1.65 decken sich mit den Modellbetrachtungen.

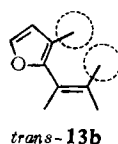
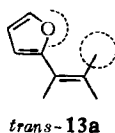
¹⁴ J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley und F. G. Brickwedde, J. chem. Physics **14**, 67 (1946); R. G. Parr und R. A. Mulliken, ebenda **18**, 1338 (1950).

¹⁵ $\Delta\Delta G^\ddagger = 2.303 \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{k^{trans}}{k^{cis}}$; ($T = 273^\circ \text{K}$).

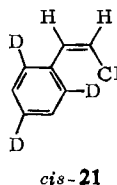
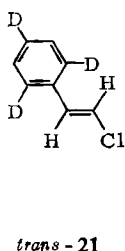
Weshalb das *all-trans*-2-[β -Styryl]-vinylchlorid (*trans*-15) dem *cis*-2-[*trans*- β -Styryl]-vinylchlorid um das 2.5fache reaktiv überlegen ist, läßt sich noch nicht erkennen. Vielleicht spielt eine H¹-H³-Abstoßung im *all-trans*-Isomeren mit.



Das Reaktivitätsverhältnis von 2-[α -Furyl]-vinylchlorid (**13**; *trans*: *cis* = 0.74), von 2-Benzyl-vinylchlorid (**14**; *trans*: *cis* = 0.90) und von 2-Phenyläthynyl-vinylchlorid (**16**; *trans*: *cis* = 0.61) spiegelt offenbar die sterische Behinderung des diesseitigen Basenangriffs durch den raumerfüllenden Liganden wider. Das *trans*-2-[α -Furyl]-vinylchlorid kann zwei stabile, ebene Konformationen, *trans*-13a und *trans*-13b, besetzen, ohne dafür eine H-H-Abstoßung in Kauf nehmen zu müssen. Deshalb fehlt ihm die Energiereserve, die den Austausch des α -ständigen Wasserstoffs gegen Lithium unterstützt hätte.



Eine weitere Bestätigung unserer Hypothese fanden wir schließlich noch, als wir den Einfluß *ortho*-ständigen Deuteriums auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelten. *cis*- und *trans*-Styrylchlorid-*o,o',p*-d₃ (**21**) wurden über das Jodbenzol-*o,o',p*-d₃ als Zwischenstufe aufgebaut. Die drei Deuteriumatome setzten die Reaktivität des *trans*-Styrylchlorids gegenüber Phenyllithium stärker herab als die seines *cis*-Isomeren: für das Paar *trans*-1/*trans*-21 wurde mit Hilfe der Konkurrenztechnik ein Isotopieeffekt $k_{d_0}/k_{d_3} = 1.035 \pm 0.007$, für das Paar *cis*-1/*cis*-21 ein Isotopieeffekt $k_{d_0}/k_{d_3} = 1.012 \pm 0.005$ gemessen.

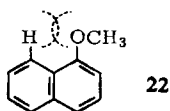


Daß *cis*-21 um ein wenig langsamer reagiert als *cis*-1, läßt sich mit dem induktiv elektronenliefernden Effekt des Deuteriums¹⁶⁾ begründen. Der dreimal höhere Isotopieeffekt des *trans*-21 läßt sich dann auf dieser Basis allein nicht verstehen, wohl aber

¹⁶⁾ E. A. Halevi, Tetrahedron [London] **1**, 174 (1957).

wenn man die H¹-H⁴-Abstoßung als zweiten Effekt heranzieht. Da nämlich eine C—D-Bindung kürzer ist als die analoge C—H-Bindung¹⁷⁾, erniedrigt sich das Potential der sterischen Spannung (s. Abbild. 4) um ein geringes. Entsprechend kleiner ist der „Schub“, der die Reaktion vorantreibt.

Daß das Nachlassen einer Pressung benachbarter Substituenten Reaktionen beschleunigen kann, ist ein der Kationochemie geläufiges Phänomen¹⁸⁾. In der Anionochemie war bislang keine derartige Reaktionsbeschleunigung aufgezeigt worden¹⁹⁾. Möglicherweise lassen sich mit sterischem Zwang noch eine Reihe anderer scheinbarer Anomalien in der metallorganischen Chemie erklären. Beispielsweise könnte die ungewöhnliche Acidität des *peri*-Wasserstoffs in 1-Methoxy-naphthalin (**22**)²⁰⁾ nicht allein eine Folge der Elektronendichteverteilung, sondern auch der sterischen Pressung sein.



22

Jedenfalls empfiehlt es sich auch bei Verbindungen mit verhältnismäßig unkomplizierter Molekülstruktur in Betracht zu ziehen, daß kinetische und thermodynamische Acidität nicht unbedingt parallel laufen müssen.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig danken wir herzlich für vielfältige Förderung, dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung*, Bad Godesberg, für einen großzügigen finanziellen Zuschuß.

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. *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*²¹⁾: Eine Lösung von 2 Mol *Tripheylphosphin* (aus Dimethylformamid umkristallisiert) in 1 l Dichlormethan wurde mit 2 Mol *Paraformaldehyd* versetzt. Dann leitete man so lange *Chlorwasserstoff* (H₂SO₄-Waschflasche!) ein, bis die Lösung völlig klar geworden war. Jetzt fügte man 2.2 Mol *Thionylchlorid* hinzu, kochte 1 Stde. unter Rückfluß, vertrieb das Lösungsmittel und überschüss. Thionylchlorid vollständig, hielt noch 1 Stde. im Ölbad (150°) i. Vak., löste den Rückstand in 500 ccm Äthanol und kochte mit viel Aktivkohle. Es wurde filtriert, eingengt, mit Äther ausgefällt, der Niederschlag aus

¹⁷⁾ L. S. Bartell, K. Kuchitsu und R. J. DeNeui, J. chem. Physics **35**, 1211 (1965).

¹⁸⁾ M. Hanack, Conformation Theory, S. 92 ff., S. 108 ff., Academic Press, New York 1965; G. Dallinga, P. J. Smit und E. L. Mackor in G. W. Gray, „Steric Effects in Conjugated Systems“, S. 150 ff., Butterworth, London 1958.

¹⁹⁾ Überlegungen, wonach neben anderen Effekten ein Nachlassen innerer Spannung die Acidität des *o*-Xylols steigern könnte, sind nur spekulativ ausgesprochen worden: J. E. Hofmann, R. J. Muller und A. Schriesheim, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3005 (1963).

²⁰⁾ R. A. Barnes und L. J. Nehmsmann, J. org. Chemistry **27**, 1939 (1962); B. M. Graybill und D. A. Shirley, ebenda **31**, 1221 (1966).

²¹⁾ Vgl. M. Schlosser, Chem. Ber. **97**, 3221 (1964); G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 693 (1966).

Dichlormethan durch Zusatz von heißem Essigester kristallisiert und in der Pistole (5 Stdn., 120°, 2 Torr) getrocknet. Ausb. 73% *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* vom Schmp. 260–261° (Zers.), gelegentlich vom Schmp. 239–240° (Zers.)²⁰.

2. *Styrylchlorid-o.o'.p-d₃*: Die Darstellung des *Anilins-o.o'.p-d₃* orientierte sich an bestehenden Vorschriften²²): Zu 250 mMol *Anilin* und 25 ccm *Deuteriumoxid* tropfte man unter Eiskühlung 250 mMol *Thionylchlorid*. Der Reaktionskolben wurde mit Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr versehen und 20 Stdn. in ein auf 100° thermostatisiertes Ölbad getaucht. Dann destillierte man das schwere Wasser ab (Badtemp. bis 190°), vertrieb den Rest im Rotationsverdampfer, zuletzt als azeotrope Mischung mit Benzol, gab 25 ccm frisches D₂O hinzu und hielt wieder 20 Stdn. bei 100°. Das D₂O wurde noch drei weitere Male durch frisches ersetzt.

Das *Aniliniumchlorid-d₆* löste man nun in einer Mischung aus 100 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure, fügte etwa 200 g Eis hinzu und kühlte auch von außen mit Eis. Nachdem etwa 15 g *Natriumnitrit* in 60 ccm Wasser zugeflossen waren, bläute die Reaktionslösung Kaliumjodid-Stärke-Papier. Jetzt setzte man 35 g *Kaliumjodid* in 50 ccm Wasser zu und ließ unter Wasserkühlung stehen. Anderntags brachte man die dunkle Reaktionsmischung kurz zum Rückflußkochen, machte sie mit konz. Natronlauge stark alkalisch und trieb die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf über. Das schwere Öl wurde mit Dichlormethan von der wäßr. Schicht getrennt, getrocknet und rektifiziert. Man erhielt 62% *Jodbenzol-o.o'.p-d₃* (bez. auf eingesetztes *Anilin-d₆*) vom Sdp. 79–81°.

Laut Massenspektrum war das Jodbenzol zu $2.8 \pm 0.1\%$ dideuteriert und zu etwa 97.2% trideuteriert.

Das *Jodbenzol* (100 mMol) wurde in 150 ccm Äther gelöst und bei –70° mit 100 mMol *n-Butyllithium* (als 2.3 *m* Hexan-Lösung) und nach 2stdg. Rühren mit 100 mMol *Methylformanilid*²³) versetzt. Man ließ auf Raumtemp. auftauen, gab 4 Stdn. später 100 mMol *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* sowie 150 ccm THF hinzu und erhitze, weiterhin unter stetigem Rühren, 90 Min. unter Rückfluß. Anschließend wurde filtriert, gründlich mit verd. Salzsäure, technischer Bisulfit-Lauge, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt und nach Trocknen eingedampft. Aus dem Rückstand konnte das *Styrylchlorid-o.o'.p-d₃* herausdestilliert werden, Ausb. 77%.

3. *Vinylhalogenide*²⁴): 100 mMol äther. *Phenyllithium* tropften binnen 30 Min. zu einer bei –50° gehaltenen Aufschlämmung von 100 mMol *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 50 ccm THF und 50 ccm Äther und gaben eine eigelbe Suspension. Nachdem man noch weitere 30 Min. gerührt hatte, ließ man auf Raumtemp. auftauen und fügte 100 mMol *Aldehyd* hinzu. Der Ansatz entfärbte sich momentan. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde über eine Fritte abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Man schüttelte zweimal mit 40proz. Natriumhydrogensulfit-Lauge aus, wusch die Ätherschicht neutral, trocknete und vertrieb das Lösungsmittel. Das *Vinylchlorid* wurde durch Destillation i. Wasserstrahlvak. isoliert.

Die Ausbeuten und Fixpunkte der Substanzen sind in Tab. 2 zusammengefaßt, die Verbrennungsanalysen in Tab. 3. Tab. 4 zeigt außer den Kernresonanzdaten einige charakteristische IR-Banden; die notorischen Abweichungen der *cis-trans*-isomeren Vinylchloride im Bereich der aromatischen „out-of-plane“-Schwingungen zwischen 650 und 850/cm waren meistens untypisch. Das *cis-p*-Dimethylamino-styrylchlorid absorbierte bei 675, 760, 815 und 1340/cm, das *trans*-Isomere bei 780, 820, 925 und 950/cm.

²²) L. H. P. Weldon und C. L. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1946, 235; A. Streitwieser und H. S. Klein, J. Amer. chem. Soc. 86, 5170 (1964).

²³) L. F. Fieser und J. E. Jones, Org. Syntheses 20, 66 (1940).

²⁴) Methode: G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

Tab. 2. Ausbeuten, Siede- und Schmelzintervalle der Vinylchloride.
 1^{24, 25)}, *trans*-7²⁶⁾, 14²⁷⁾ und *trans*-15²⁸⁾ waren bereits in der Literatur beschrieben

	Vinylchlorid	Ausb. [%]	Sdp./Torr	Schmp.	
				<i>cis</i> -Vinylchlorid	<i>trans</i> -Vinylchlorid
1	Styrylchlorid	88	80—82°/12	—27°	4°
2	<i>m</i> -Methoxy-styrylchlorid	69	126—128°/12	—	—
3	<i>m</i> -Methyl-styrylchlorid	81	92—94°/12	—	—
4	<i>m</i> -Trifluormethyl-styrylchlorid	85	82—85°/12	—	—
5	<i>m</i> -Fluor-styrylchlorid	52	80—82°/12	—	—
6	<i>m</i> -Chlor-styrylchlorid	72	105—108°/12	—	—
—	<i>p</i> -Dimethylamino-styrylchlorid	75	175—180°/12	35—36°	42—43°
7	<i>p</i> -Methoxy-styrylchlorid	73	128—130°/12	—	30—32°
8	<i>p</i> -Methyl-styrylchlorid	87	98—100°/12	—	31.5—33°
9	<i>p</i> -Fluor-styrylchlorid	82	82—85°/12	—	—
10	<i>p</i> -Chlor-styrylchlorid	79	108—110°/12	—	34—35°
11	<i>o</i> -Methyl-styrylchlorid	56	91—93°/12	—	—
12	2-Mesityl-vinylchlorid	63	123—128°/12	—	43—44°
13	2-[Furyl-(2)]-vinylchlorid	80	80—85°/50	—	—
14	2-Benzyl-vinylchlorid	69	90—93°/12	—	—
15	2- <i>trans</i> -Styryl-vinylchlorid	73	127—128°/12	—	55—56°
16	2-Phenyläthinyl-vinylchlorid	83	85—87°/2	—	—

Tab. 3. Verbrennungsanalysen

	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen			
			Ber.		Gef.	
			C	H	C	H
1	C ₈ H ₇ Cl	138.6	69.32	5.09	69.62	5.02
2	C ₉ H ₉ ClO	168.6	64.14	5.37	64.38	5.46
3	C ₉ H ₉ Cl	152.6	70.82	5.94	70.70	6.07
4	C ₉ H ₆ ClF ₃	206.6	52.32	2.93	52.24	3.26
5	C ₈ H ₆ ClF	156.6	61.36	3.86	64.49	4.09
6	C ₈ H ₆ Cl ₂	173.0	55.52	3.49	55.79	3.41
a)	C ₁₀ H ₁₂ ClN	181.7	66.11	6.66	66.06	7.06
7	C ₉ H ₉ ClO	168.6	64.14	5.37	64.28	5.46
8	C ₉ H ₉ Cl	152.6	70.82	5.94	70.96	6.15
9	C ₈ H ₆ ClF	156.6	61.36	3.86	61.48	4.06
10	C ₈ H ₆ Cl ₂	173.0	55.52	3.49	55.80	3.41
11	C ₉ H ₉ Cl	152.6	70.82	5.94	71.03	6.09
12	C ₁₁ H ₁₃ Cl	180.7	73.15	7.24	73.54	7.39
13	C ₆ H ₅ ClO	128.6	56.04	3.92	56.11	4.06
14	C ₉ H ₉ Cl	152.6	70.82	5.94	71.00	6.22
15	C ₁₀ H ₉ Cl	164.6	72.95	5.51	73.58	5.72
16	C ₁₀ H ₇ Cl	162.6	73.85	4.33	73.64	4.54

a) = *p*-Dimethylamino-styrylchlorid.

Der α - und β -ständige Wasserstoff im *trans*-2-[*a*-Furyl]-vinylchlorid weisen die gleiche chemische Verschiebung auf. Die Zuordnung der einzelnen Signale wurde gestützt durch die Kernresonanzspektren von *cis*- und *trans*-2-[*a*-Furyl]-vinylchlorid-*d*. *trans*-13 reagiert mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid wieder um Größenordnungen rascher als sein *cis*-Isomeres.

25) H. Biltz, Liebigs Ann. Chem. **296**, 266 (1897).

26) W. Borsche und G. Heimbürger, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 456 (1915).

27) L. Bert, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 1504 (1925).

28) I. E. Muskat und K. A. Huggins, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2501 (1929).

Tab. 4. Charakteristische IR-Banden und Kernresonanzdaten der Vinylchloride 1 - 16

	Charakteristische IR-Banden [cm ⁻¹]		Kernresonanzsignale [ppm]					
			<i>cis</i> -Vinylchlorid			<i>trans</i> -Vinylchlorid		
	<i>cis</i> -Vinylchlorid	<i>trans</i> -Vinylchlorid	H ^α	H ^β	J _{H^αH^β} a)	H ^α	H ^β	J _{H^αH^β} a)
1	770, 1355	810, 935, 1240	6.18	6.53	8	6.52	6.73	14
2	1340	935, 1225	6.18	6.53	8	6.56	6.72	14
3	790, + 810, 1340	770, 840, 935, 1260	6.16	6.50	8	6.55	6.72	13.5
4	810, 900, 1350	785, 935, 1240	6.33	6.61	8	6.71	6.83	14
5	875, 1230, 1250, 1270, 1340	935, 1220, 1260	6.27	6.56	8	6.63	6.75	14
6	1180, 1350	935, 1200, 1245	6.27	6.53	8	6.62	6.71	14
7	690, 1350	930 + 950	6.06	6.48	8	6.39	6.68	14
8	695, 855, 1125, 1175, 1350	930 + 945	6.13	6.51	8	6.50	6.80	14
9	690, 1350	935 + 945	6.22	6.57	8.5	6.52	6.75	14
10	830 + 855, 1350	690, 785 + 820, 930 + 950	6.25	6.54	8	6.57	6.73	13.5
11	1335	930 + 945, 1240	6.31	6.73	8	6.45	6.99	13.5
12	—	—	6.33	6.63	8	6.15	6.80	13.5
13	810, 940, 1335, 1380	780, 845, 925, 1260	6.05	6.55	8	6.54	6.54	—
14	1335	925 + 945, 1240	5.87	6.07	7.5		b)	
15	970, 1345	790, 810, 980		b)			b)	
16	1320 + 1335	915, 1220, 1270 + 1290	6.00	6.34	7.5	6.10	6.55	13.5

a) In Hz.

b) Die Signale konnten nicht zugeordnet werden.

Die Fluorresonanz von *cis*- und *trans-p*-Fluor-styrylchlorid (9) wurde mit einem Varian-Gerät HR 60 gemessen²⁹⁾. Die Signale erschienen bei gleicher Feldstärke wie das Signal des Fluorbenzols. In einer Mischung der beiden Isomeren absorbierte *trans*-9 bei geringfügig höherem Feld ($\delta = 0.8$ ppm) als *cis*-9.

4. *Acetylene*: 10 mMol eines Vinylchlorids wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 25 mMol salzfreiem, äther. Phenyllithium behandelt. Nach 3stdg. Stehenlassen wurde hydrolysiert. Aus der gewaschenen und getrockneten Ätherschicht wurden zuerst die niedrigsiedenden Anteile über eine Widmer-Spirale, dann das Acetylen abdestilliert. Die Acetylene reinigte man gaschromatographisch nach (Aerograph A 700, 6 m, Butandiolsuccinat 35%) und sicherte ihre Struktur mit Verbrennungsanalysen und Kernresonanzspektren (Tab. 5).

5. *α,ω -Dimetallierung des Benzylacetylen³⁰⁾*: 10 mMol 2-Benzyl-vinylchlorid (1-Chlor-3-phenyl-propen-(1) (14)) wurden in Äther bei 0° mit 33 mMol salzfreiem Phenyllithium versetzt. Die Lösung färbte sich blutrot. Nach 3 Stdn. stoppte man die Umsetzung mit 2 ccm Deuteriumoxid, rührte noch 1 Stde., trocknete, zog den Äther im Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand sorgfältig i. Vak. Bei Sdp.₁₂ 63–64° gingen 60% Benzylacetylen- α,ω -d₂ über.

NMR von Benzylacetylen-d₀ (in CCl₄): 5 arom. H 7.26 ppm (s), 2H (–CH₂–) 3.50 (d, $J = 2.8$ Hz), 1H (\equiv CH) 2.02 (t, $J = 2.8$ Hz).

NMR von Benzylacetylen- α,ω -d₂ (in CCl₄): 5 arom. H 7.26 ppm, 1H (–CH₂–) 3.50 (1:1:1-Triplett, 2.9 Hz), 0 Acetylen-Protonen.

6. Konkurrenz-Kinetiken

a) Verschieden substituierte *cis*- und *trans*-isomere Vinylchloride

Von den zu vergleichenden Vinylchloriden $R-CH=CH-Cl$ und $R'-CH=CH-Cl$ wurden zusammen stets 1.5 mMol eingesetzt, bei gleich reaktiven Konkurrenten etwa gleiche

²⁹⁾ Herrn Dr. H. P. Latscha sei für die Aufnahme herzlich gedankt.

³⁰⁾ α,ω -Dimetallierung von Butin-(1): K. C. Eberly und H. E. Adams, J. organometal. Chem. 3, 165 (1965).

Tab. 5. C,H-Analysen und Kernresonanz-Daten der dargestellten Acetylene

Acetylen	Sdp./Torr (Schmp.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		$\delta_{\equiv\text{CH}}$ [ppm] (Tetra- methyl- silan = 0)
			C	H	
Phenylacetylen	141–142°/760	—	—	—	3.05
<i>m</i> -Methoxy-phenylacetylen	88–89°/12	C ₈ H ₈ O (132.2)	Ber. 81.79 Gef. 82.12	6.10 6.23	3.10
<i>m</i> -Tolylacetylen	68–70°/30	C ₈ H ₈ (116.2)	Ber. 93.06 Gef. 93.34	6.94 6.77	3.03
<i>m</i> -Trifluormethyl-phenylacetylen	141–145°/760	C ₉ H ₅ F ₃ (170.1)	Ber. 63.53 Gef. 63.76	2.96 3.15	3.14
<i>m</i> -Fluor-phenylacetylen	140–142°/760	C ₈ H ₅ F (120.1)	Ber. 80.00 Gef. 79.99	4.19 4.48	3.11
<i>m</i> -Chlor-phenylacetylen	70–72°/12	C ₈ H ₅ Cl (136.6)	Ber. 70.35 Gef. 70.42	3.69 3.53	3.10
<i>p</i> -Methoxy-phenylacetylen	98–101°/13 (29–31°)	C ₈ H ₈ O (132.2)	Ber. 81.79 Gef. 82.11	6.10 6.11	3.00
<i>p</i> -Tolylacetylen	64–66°/12	C ₈ H ₈ (116.2)	Ber. 93.06 Gef. 93.14	6.94 6.72	3.00
<i>p</i> -Fluor-phenylacetylen ³¹⁾	140–142°/760 (24–26°)	C ₈ H ₅ F (120.1)	Ber. 80.00 Gef. 80.22	4.19 4.48	3.02
<i>p</i> -Chlor-phenylacetylen	75–78°/12 (43–45°)	C ₈ H ₅ Cl (136.2)	Ber. 70.35 Gef. 70.42	3.69 3.76	3.10
Furyl-(2)-acetylen	94–98°/12	C ₆ H ₄ O (92.1)	Ber. 78.24 Gef. 78.32	4.37 4.52	—
Benzylacetylen (3-Phenyl-propin-(1)) ³²⁾	62–65°/12	C ₈ H ₈ (116.2)	Ber. 93.06 Gef. 92.76	6.94 6.98	2.02 —
4-Phenyl- <i>trans</i> -buten-(3)-in-(1) ³³⁾	84–88°/12	—	—	—	—
Phenylbutadiin ³⁴⁾	—	—	—	—	—

Mengen von jedem, sonst der langsamere Partner im Überschuß. R-CH=CH-Cl, R'-CH=CH-Cl und ungefähr 0.15 g eines geeigneten „Standards“ wurden in 3.9 ccm Äther gelöst und in einem Eisbad auf 0° abgekühlt. 0.4 ccm entnahm man der Lösung, um gaschromatographisch die relativen Anfangskonzentrationen c_0 an R-CH=CH-Cl und R'-CH=CH-Cl zu bestimmen.

In den Ansatz ließ man 1.5 mMol (1.5 ccm, 1.0 *m*) salzfreie, äther. Phenyllithium-Lösung einfließen. Nach 10 bis 60 Min. wurde hydrolysiert, die wäbr. Phase ausgefroren, die überstehende äther. Schicht dekantiert und gaschromatographisch die neuen relativen Konzentrationen c_t an R-CH=CH-Cl und R'-CH=CH-Cl festgestellt.

Die ausgemessenen Peakflächen wurden gegebenenfalls anhand von Eichkurven korrigiert. Dies war unerlässlich, wenn sich *cis-trans*-Isomere, die um das Lithiumorganyl konkurrierten, nicht hinreichend in den Retentionszeiten unterschieden, weil sonst das Gaschromatogramm eine zu hohe Konzentration an *trans*-Vinylchlorid vortäuschte.

³¹⁾ R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3147 (1963).

³²⁾ L. Bert und P. C. Dorier, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1611 (1926).

³³⁾ R. Quelet und R. Golse, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **224**, 661 (1947).

³⁴⁾ H. H. Schubach und V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. **573**, 109 (1951). Wie von diesen Autoren erwähnt, zersetzt sich das Diin beim Destillieren explosionsartig.

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten $k_R/k_{R'}$ wurden dann mit Hilfe folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{k_R}{k_{R'}} = \frac{\ln c_t^R - \ln c_0^R}{\ln c_t^{R'} - \ln c_0^{R'}}$$

Beispiel: 1.0 mMol *cis-p-Fluor-styrylchlorid* (*cis-9*) und 0.5 mMol *trans-p-Fluor-styrylchlorid* (*trans-9*) wurden in Gegenwart von 0.15 g tert.-Butylbenzol als Standard, wie oben beschrieben, mit 1.5 mMol *Phenyllithium* umgesetzt. Nach 10 Min. hydrolysierte man. An relativen Konzentrationen wurde gaschromatographisch gemessen: $c_0^{trans-9} = 0.757$, $c_t^{trans-9} = 0.053$, $c_0^{cis-9} = 1.379$, $c_t^{cis-9} = 0.961$. Daraus folgte $k_{trans-9}/k_{cis-9} = 7.3$.

Die so gemessenen relativen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Tab. 6 geordnet. Die eingeklammerten Werte sind recht unzuverlässig. Die übrigen Quotienten sind mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 10\%$ behaftet; aus ihnen wurden durch Umformung und Mittelung die in Tab. 1 genannten Werte gewonnen. Als Reaktivitätsverhältnis *trans-1* : *cis-1* wurde der Faktor 7.6²⁾ zugrunde gelegt.

Tab. 6. Relative Reaktivitäten der Vinylchloride R—CH=CH—Cl und des Styrylchlorids (I)

Vinylchlorid	$\frac{k_{trans-R}}{k_{cis-R}}$	$\frac{k_{trans-R}}{k_{trans-1}}$	$\frac{k_{trans-R}}{k_{cis-1}}$	$\frac{k_{cis-R}}{k_{trans-1}}$	$\frac{k_{cis-R}}{k_{cis-1}}$
1	(7.0)	1.00	(7.0)	(0.143)	1.0
2	(16.5)	2.4	—	—	1.07
	—	2.3	—	—	1.03
3	(6.1)	0.78	(6.2)	—	0.77
4	(6.8)	(6.37)	—	0.87	5.32
5	7.5	—	(18.4)	0.415	—
6	(6.8)	3.8	—	0.50	3.7
	—	3.8	—	—	—
7	—	0.435	—	—	0.468
8	(4.9)	0.685	—	—	0.70
9	7.3	1.80	(13.6)	0.233	—
	8.4	—	—	—	—
	7.5	—	—	—	—
10	8.4	3.3	—	0.33	2.8
	—	3.2	—	—	2.6
11	3.2	0.435	3.3	—	0.91
	—	—	3.5	—	—
12	1.6	0.206	—	—	—
	1.7	—	—	—	—
13	0.735	—	(8.0)	1.92	—
14	0.90	0.07	—	—	0.527
15	2.45	0.475	—	—	—
16	0.62	(9.1)	—	(16.0)	—
	0.60	(8.5)	—	—	—

Gaschromatographie: In präparativem Maßstab ließen sich die meisten *cis-trans*-Isomerenpaare auf einer Butandiolsuccinat-Säule (35% auf Chromosorb W, 6 m lange, außen 1.04 cm weite Säule, Wilkens A 700) zerlegen. Im allgemeinen haben die *trans*-Vinylchloride die längeren Retentionszeiten; nur *trans*-Furylvinylchlorid (*trans-13*) und *trans*-Phenyläthylvinylchlorid (*trans-16*) erschienen früher als ihre *cis*-Isomeren. In einigen Fällen konnte keine befriedigende gaschromatographische Trennung erzielt werden. Deshalb wurden *p*-Methoxystyrylchlorid und 1-Chlor-4-phenylbutadien-(1.3) mit einer hinreichenden Menge Kalium-

butanolat in Dimethylsulfoxid behandelt und dadurch das *cis*-Isomere selektiv zerstört. *p*-Dimethylamino-styrylchlorid wurde an basischem Aluminiumoxid mit Petroläther/Dichlormethan (10:1) chromatographiert. In allen Fällen wurden so die *trans*-Isomeren rein erhalten.

Die Konkurrenzexperimente wurden gaschromatographisch analysiert, wobei sich folgende stationäre Phasen als optimal erwiesen (Geräte: Perkin-Elmer F 116 oder Wilkens 1520, 2 m bzw. 1.5 m lange, außen 0.635 cm weite Säulen):

Apiezon L (20%):	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12
Carbowax M 20 (20%):	4, 7
Butandiolsuccinat (35%):	2, 6, 10, 16
Diäthylenglykolsuccinat (20%):	2, 4, 5, 6, 9, 13, 14, 15, 16
Silikongummi SE 30 (20%):	13, 14, 16

Folgende Kohlenwasserstoffe dienen als „innerer Standard“:

n-Decan:	1, 4, 5, 9
Cyclododecan:	3, 4, 6, 7, 10, 11, 14
Cumol:	5, 8, 13, 14
tert.-Butylbenzol:	9
<i>cis</i> -Decalin:	3, 11, 12
Tetralin:	2, 6, 10, 15, 16
Undecan:	16

b) *cis*- und *trans*-Styrylchlorid-*o.o'.p-d*₃ (21)

Die Isotopieeffekte des kerngebundenen Deuteriums wurden wie die Effekte der α - und β -Markierung²⁾ in Konkurrenz mit deuteriumfreiem Styrylchlorid gemessen und berechnet. Über die Ergebnisse informiert Tab. 7.

Tab. 7. Isotopieeffekte kerngebundenen Deuteriums durch Konkurrenzkinetik zwischen 1 und 21

C ₈ H ₄ D ₃ Cl	C ₈ H ₇ Cl	Rk.- Zeit [Min.]	„vorher“		„nachher“		$\frac{k_H}{k_D}$
			C ₈ H ₄ D ₃ Cl c ₀	C ₈ H ₇ Cl c ₀	C ₈ H ₄ D ₃ Cl c _t	C ₈ H ₇ Cl c _t	
<i>trans</i> -21	<i>trans</i> -1	30	0.8710	0.4366	0.8648	0.4226	1.036
		30	0.8032	0.4591	0.8318	0.4659	1.036
		30	0.7929	0.4608	0.8343	0.4764	1.032
		30	0.6667	0.2715	0.6783	0.2696	1.026
		30	0.6570	0.3324	0.6810	0.3345	1.044
<i>cis</i> -21	<i>cis</i> -1	120	0.7138	0.3106	0.7291	0.3135	1.014
		120	0.6913	0.3133	0.6985	0.3159	1.003
		120	0.6302	0.3046	0.6347	0.3034	1.014
		120	0.6679	0.3466	0.6805	0.3495	1.015
		120	0.5808	0.2808	0.6024	0.2884	1.013

Das Phenyllithium wurde stets in 50proz. Unterschub eingesetzt (1 Äquiv. LiC₆H₅ bez. auf 1 + 21). Um eine gaschromatographische Isotopenfraktionierung zu vermeiden, mußte der ganze Peak, nicht etwa nur sein Mittelstück, aufgefangen werden. Denn ein Test-Gemisch aus 52.4% *cis*-1 und 47.6% *cis*-21 verließ den Gaschromatographen als inhomogener Peak: dessen erste Hälfte enthielt 51.5% *cis*-1 und 48.5% *cis*-21, seine zweite Hälfte enthielt 53.5% *cis*-1 und 46.5% *cis*-21. Wurde jedoch der ganze Peak aufgefangen, dann hatte laut Massenspektrum die aufgefangene Probe genau die gleiche Isotopenzusammensetzung wie die eingespritzte.

[237/67]