

Gert Köbrich*) und Ernst Wagner

Trichlorallenyllithium¹⁻³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Februar 1970)

Trichlorallenyllithium (**11**) bildet sich in hoher Ausbeute aus 1,2,3,3-Tetrachlor-propen (**12**) mit 2 Mol Butyllithium bei -110° über eine geschwindigkeitsbestimmende Dehydrochlorierung zum Trichlorallen (**13**) und dessen schnelle Metallierung. Für die unterhalb -90° stabile, tiefviolette Verbindung wird eine mit Chloräthynyl-dichlormethylithium gemeinsame Ionenpaar-Struktur **11a** vorgeschlagen. Nach der Carboxylierung von **11** erhält man u. a. das Dimere **23b** der Trichlorallencarbonsäure, mit Cyclopentadien jedoch das Norbornen **24** (Ausbeute 91%).

Trichloroallenyllithium¹⁻³⁾

Trichloroallenyllithium (**11**) is formed in high yield by the reaction of 1,2,3,3-tetrachloropropene (**12**) with 2 moles of butyllithium at -110°C . The rate controlling step is the dehydrochlorination to trichloroallene (**13**), which is then rapidly metalated. **11** is stable below -90°C ; its deep-purple colour indicates an ion-pair structure **11a** in common with (chloroethynyl)dichloromethylithium. Carboxylation of **11** gives, among other products, the dimer **23b** of trichloroallencarboxylic acid, whereas, when cyclopentadiene is added at low temperature, the norbornene **24** is isolated in 91% yield.

Allenylanionen (**2a**) sind wegen ihrer zweiten Grenzstruktur **2b** die konjugaten Basen sowohl von Allenen (**1**) als auch von Propargylverbindungen **3** und demgemäß Zwischenstufen der basenkatalysierten Propin-Allen-Prototropie $3 \rightleftharpoons 1^{4,5)}$. Besonderes Interesse verdienen α -halogenierte Allenylanionen (**2**, X=Halogen) wegen ihrer Rolle bei der Dehydrohalogenierung von Halogenallen **1** (X=Halogen) zu den mesomeriestabilisierten — auch aus 3-Halogen-propinen-(1) **4** zugänglichen⁶⁻⁹⁾ — Alkyliden-carbenen **5**^{6, 10, 11)}.

*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, 3 Hannover, Schneiderberg 1 B.

1) Stabile Carbenoide XLI; XL. Mitteil.: G. Köbrich, H. Büttner und E. Wagner, *Angew. Chem.* **82**, 177 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 169 (1970).

2) Aus der Dissertat. E. Wagner, Heidelberg 1968.

3) Kurzmitteil.: G. Köbrich und E. Wagner, *Angew. Chem.* **80**, 481 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 470 (1968).

4) H. Fischer in S. Patai (Herausgeber), *The Chemistry of Alkenes*, S. 1043, Interscience Publishers, New York 1964.

5) J. H. Wotiz in H. G. Viehe (Herausgeber), *Chemistry of Acetylenes*, S. 371, Marcel Dekker, New York 1969.

6) G. F. Hennion und D. E. Maloney, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4735 (1951).

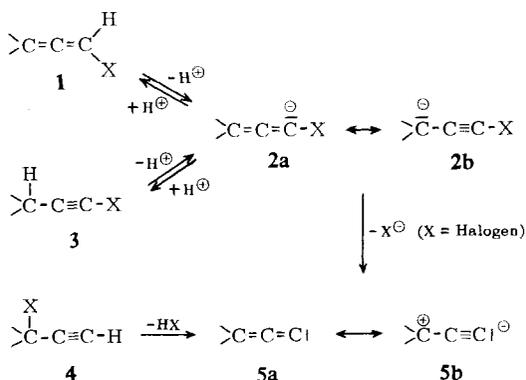
7) G. F. Hennion und K. W. Nelson, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2142 (1957).

8) H. D. Hartzler, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2026 (1959); **83**, 4990 (1961).

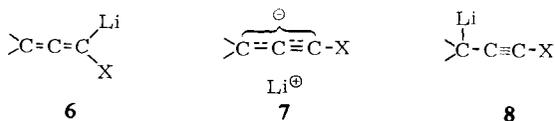
9) V. J. Shiner und J. W. Wilson, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2402 (1962).

10) H. D. Hartzler, *J. org. Chemistry* **29**, 1311 (1964).

11) S. R. Lador und P. F. Whiter, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 5625.



Während die Existenz der Carbene **5** wegen der gleichen Folgeprodukte aus **1** und **4**^{10,11} als gesichert gelten darf, ist ein Nachweis für die Halogen-allenylanionen **2** bisher weder unter basisch-protischen noch unter metallorganisch-aprotischen Bedingungen geglückt¹². Bei metallorganischen — insbesondere lithiumorganischen — Verbindungen fragt sich zudem, ob sie eine zum Anion **2** korrespondierende Ionenpaar-Struktur **7** oder aber stärker kovalente C-Metall-Bindungen im Sinne der Formeln **6** und/oder **8** (vielleicht im Tautomeriegleichgewicht) besitzen. Der mögliche Übergang in ein vergleichsweise „stabiles“ Carben **5** läßt jedenfalls sehr thermolabile Substanzen vermuten.



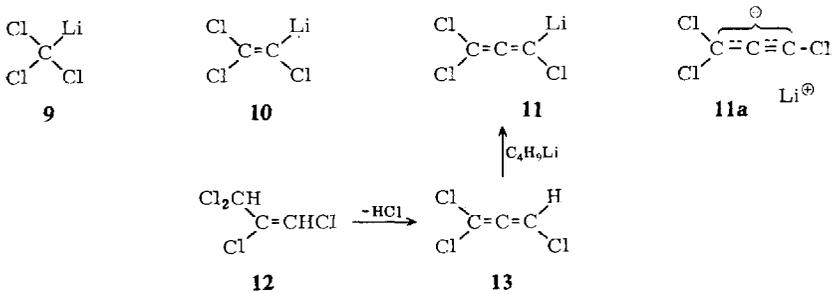
Uns interessierte die Darstellung von Trichlorallenyllithium (**11**), das sich formal den früher synthetisierten Verbindungen Trichlormethylithium (**9**)¹³ und Trichlorvinylithium (**10**)¹⁴ als nächstes C-Homologes angliedert. Es sollte wie diese bei der Tieftemperatur-Metallierung des zugehörigen Chlorkohlenwasserstoffes — Trichlorallen (**13**) — mit Butyllithium entstehen. Allerdings ist **13**, von *Roedig* und *Detzer*¹⁵ durch HCl-Abspaltung aus 1.2.3.3-Tetrachlor-propen (**12**) mit Natriumamid in flüss. Ammoniak erstmals dargestellt, sehr instabil. Besorgte aber Butyllithium auch die Dehydrohalogenierung **12** → **13**, wäre **11** in aprotischem Medium unmittelbar aus **12** zugänglich.

¹² Zum vermuteten Auftreten bei der Darstellung von Polyhalogenallen vgl. *F. Kai* und *S. Seki*, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **13**, 1374 (1965); **14**, 1122 (1966); Tetrahedron [London] **24**, 415 (1968).

¹³ *G. Köbrich*, *K. Flory* und *W. Drischel*, Angew. Chem. **76**, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 513 (1964); *G. Köbrich*, *K. Flory* und *R. H. Fischer*, Chem. Ber. **99**, 1793 (1966).

¹⁴ *G. Köbrich* und *K. Flory*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1137; Chem. Ber. **99**, 1773 (1966).

¹⁵ *A. Roedig* und *N. Detzer*, Angew. Chem. **80**, 482 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 471 (1968) und Privatmitteil. (1966).

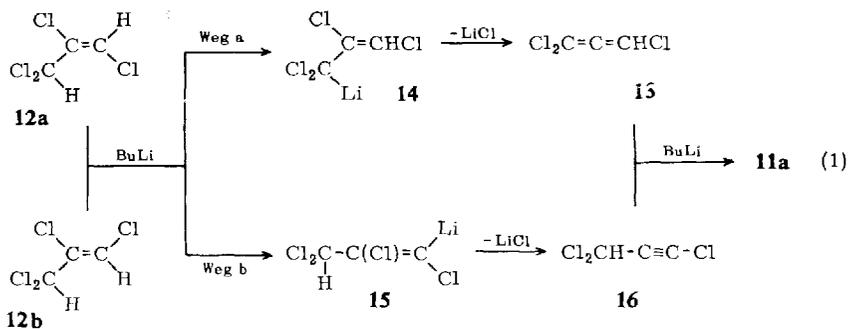


Darstellung und Bildungsweg

Tatsächlich entsteht Trichlorallenyllithium (**11**) in hoher Ausbeute³⁾, wenn man **12** bei -110° in *Trapp*-Mischung mit 2 Mol Butyllithium (BuLi) umsetzt. Die Verbindung zerfällt merklich erst oberhalb von -90° . Ihre intensiv violette Farbe steht in auffälligem Gegensatz zu den durchweg farblosen chlosubstituierten Methyl- und Vinyl-lithium-Verbindungen¹⁶⁾. Wir vermuten, daß es sich um die Eigenfarbe von **12** handelt und schlagen eine durch die elektronenziehenden Chloratome zusätzlich begünstigte Ionenpaarstruktur **11a** mit delokalisiertem Anion vor.

Der Nachweis für **11** wird im folgenden Abschnitt erbracht. Er läßt sich nur auf Umwegen führen, weil alle nucleophilen Folgereaktionen — ausgenommen die Carboxylierung — unübersichtlich und unter Harzbildung ablaufen. Auch die Carboxylierung ergibt kein einheitliches Produkt, sondern in über 90proz. Ausbeute eine Mischung mindestens zweier *dimerer* Carbonsäuren. Es war daher zu klären, ob dieses Gemisch aus verschiedenen Lithiumorganyleen oder ob es gemeinsam aus **11** hervorgeht.

Das eingesetzte **12**¹⁷⁾ ist ein etwa hälftiges Gemenge der Stereoisomeren **12a** und **12b**, die sich destillativ trennen, aber spektroskopisch nicht sicher zuordnen lassen. Es zeigte sich, daß jedes Isomere mit 2 Mol BuLi die gleichen Carbonsäuren ergibt, die Isomerie der Substrate also keinen erkennbaren Einfluß auf die Folgereaktionen

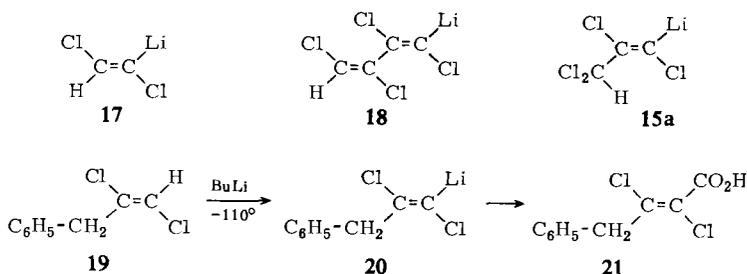


¹⁶⁾ Übersicht: G. Köbrich et al., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 41 (1967).

¹⁷⁾ H. J. Prins, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **68**, 898 (1949).

nimmt. Dieser Befund ist wichtig, weil er den Mechanismus der Dehydrohalogenierung von **12** durch BuLi erhellt: Da sowohl 1,2-Dichlor-äthylene als auch Dichlormethane unter den Bildungsbedingungen von **11** rasch metalliert werden, könnten a priori beide in Gl. (1) skizzierten Wege a und b eingeschlagen werden¹⁸⁾.

Nun sind aber *trans*-Dichlorvinyllithium-Isomere, wie **17**¹⁴⁾ und **18**¹⁹⁾, in *Trapp*-Mischung bei -110° beständig; das gleiche wäre von einem aus **12a** nach Weg b gebildeten, strukturanalogen **15a**²⁰⁾ zu fordern. Wir prüften diese Regel¹⁴⁾, indem wir Benzyl-*trans*-dichloräthylen (**19**)²⁰⁾ mit BuLi umsetzten. Die Verbindung wird wegen der geringeren Acidität der Benzyl/Allyl-Wasserstoffatome²¹⁾ vinylständig metalliert. Das in 87proz. Ausbeute isolierte Carboxylierungsprodukt **21** bestätigt die thermische Stabilität des Zwischenprodukts **20**. Die experimentell ermittelte rasche Dehydrohalogenierung *beider* **12**-Isomeren kann damit für das Isomere **12a** nicht nach Weg b verlaufen. Daß auch **12b** den Weg a einschlägt, ist eine Annahme, die sich auch auf die vergleichbare kinetische Acidität von *cis*- und *trans*-Dichloräthylenen stützen kann^{14,22)}.



Eine notwendige Bedingung für Weg a fand sich gleichfalls erfüllt: Aus dem nach *Roedig* und *Detzer*¹⁵⁾ bereiteten Trichlorallen (**13**) entsteht mit 1 Mol BuLi bei -110° und nachfolgender Carboxylierung in allerdings geringerer Ausbeute das gleiche Carbonsäure-Gemisch wie aus den **12**-Isomeren mit 2 Mol BuLi.

Es blieb noch zu klären, ob die Dehydrochlorierung von **12** oder die Metallierung des Allens **13** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von Weg a ist. Setzt man **12** mit nur 1 Mol BuLi um, wird nur halb so schnell Lithiumchlorid freigesetzt und nur die halbe Ausbeute an Carboxylierungsprodukten erzielt; rund 50% des Substrates bleiben unangegriffen. Damit ist die Dehydrochlorierung von **12** — genauer seine Metallierung zu **14** — als geschwindigkeitsbestimmend ausgewiesen.

¹⁸⁾ Der Schluß auf Weg a (Gl. (1)) aus der Tatsache, daß die Dehydrochlorierung von **12** mit Natriumamid überwiegend Trichlorallen (**13**) ergibt¹⁵⁾, wäre nicht zulässig, weil die Deprotonierung mit dieser relativ schwachen Base thermodynamischer Steuerung unterliegt, bei der Metallierung durch das stark basische BuLi (mit einem den Substraten ähnelnden Übergangszustand) hingegen die kinetische Acidität der C—H-Bindungen entscheidet.

¹⁹⁾ G. Köbrich und H. Büttner, *Tetrahedron* [London] **25**, 883 (1969).

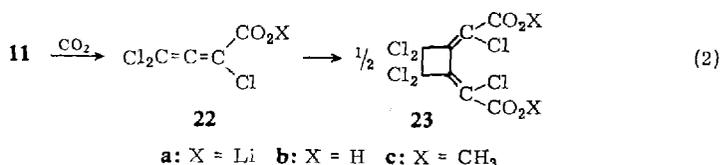
²⁰⁾ G. Köbrich und H. Büttner, *J. organomet. Chem.* **18**, 117 (1969).

²¹⁾ G. Köbrich und W. Drischel, *Tetrahedron* [London] **22**, 2621 (1966).

²²⁾ D. Daloz, H. G. Viehe und G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 3925; H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **92**, 1950 (1959).

Nachweis

Das aus **11** resultierende Carbonsäuregemisch erwies sich als schwierig trennbar. Nach der Diazomethan-Veresterung isolierte man als einen Hauptbestandteil eine kristalline Verbindung vom Schmp. 161.5–163°, deren Summenformel $C_{10}H_6Cl_6O_4$ auf ein Dimeres des aus **11** zu erwartenden Trichlorallen-carbonsäure-methylesters paßt. Ihr IR-Spektrum zeigt eine starke Carbonylbande bei 1770/cm und zwei ebenfalls starke, für Bismethylen-cyclobutane typische Absorptionen bei 1625 und 1590/cm. Wegen der NMR-Äquivalenz der Methoxygruppen ($\tau = 6.10$ ppm) besetzen die Estergruppen äquivalente Positionen des Moleküls. Die Verbindung erwies sich als identisch mit einem Präparat, das man aus der von *Roedig* und *Detzer*²³⁾ synthetisierten Dicarbonsäure **23b** mit Diazomethan bereitete. Der fehlgeschlagene Versuch, aus der Säure ein inneres Anhydrid zu gewinnen, ist mit der aus anderen Gründen vermuteten²³⁾ *trans-trans*-Anordnung **23** der Carboxylgruppen vereinbar.



Die Bildung von **23** nach Gl. (2) erscheint plausibel, weil Allene mit elektronenziehenden Substituenten schon unter milden Bedingungen dimerisieren²⁴⁾. Die mäßige **23**-Ausbeute — das restliche Carboxylierungsprodukt ist ebenfalls dimer, doch strukturell ungeklärt — läßt aber offen, ob das violette Lithiumorganyl einheitliches **11** darstellt, ja, schließt nicht einmal aus, daß statt Trichlorallenyllithium ein Dimeres vorliegt.

Diese Unsicherheit läßt sich eliminieren, indem man das Metallierungsgemisch nach der Carboxylierung bei tiefer Temperatur in Gegenwart von überschüssigem Cyclopentadien auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei entsteht in 91proz. Ausbeute (bezogen auf **12**!) ein einheitliches Cycloaddukt $C_5H_6 \cdot C_3Cl_3CO_2H$ der *monomeren* Säure **22b**, dessen Struktur sich folgendermaßen klären ließ:

Fehlgeschlagene Versuche, aus **22a** mit Cyclohexen, Tetracyanäthylen oder Norbornen ein [2+2]-Cycloaddukt zu gewinnen, machen wahrscheinlich — und das NMR-Spektrum bestätigt —, daß es sich bei dem Cyclopentadien-Addukt um ein Diels-Alder-Produkt handelt. Es sind vier Strukturen denkbar, nämlich **24** und **26** sowie deren Isomere mit *exo*- bzw. *trans*-ständiger Carboxylgruppe. Die Umsetzung mit $KJ_3/NaHCO_3$ ^{25,26)} zu einem Jodlacton (**25**) entscheidet zugunsten von **24** mit *endo*-ständigem Carboxyl. Das Jodlacton **25** zeigt eine Carbonylabsorption bei 1800/cm, wie sie für ein α -chloriertes γ -Lacton erwartet wird, und ein überraschend langwelliges UV-Maximum bei 232 nm (ϵ 9600, in Äthanol).

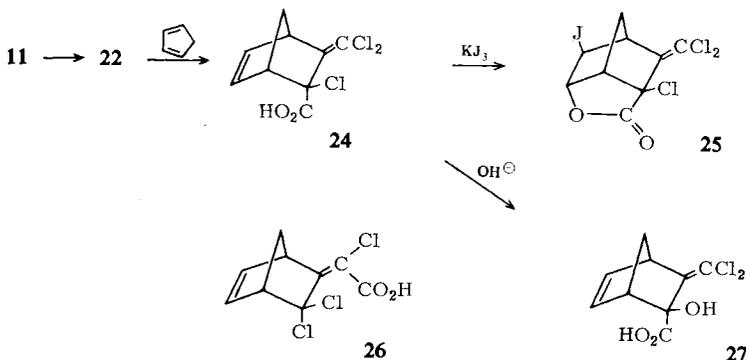
²³⁾ A. *Roedig* und N. *Detzer*, *Angew. Chem.* **80**, 483 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 483 (1968); wir danken Herrn Prof. *Roedig* herzlich für ein Vergleichspräparat.

²⁴⁾ l. c.⁴⁾, S. 1064; l. c.¹⁵⁾, sowie A. *Roedig*, F. *Bischoff*, B. *Heinrich* und G. *Märkl*, *Liebigs Ann. Chem.* **670**, 8 (1963).

²⁵⁾ K. *Alder*, R. *Hartmann* und W. *Roth*, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 6 (1958).

²⁶⁾ Ausführung: E. E. *van Tamelen* und M. *Shamma*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2315 (1954).

Die *exo*-Stellung von Cl in **24** wird zudem durch die Solvolyse in warmer NaHCO_3 -Lösung belegt²⁵⁾. Allerdings unterdrückt die exocyclische Doppelbindung von **24** eine Homoallylumlagerung, wie sie das analoge α -Chloracrylsäure-Cyclopentadien-Addukt (**24**, H_2 statt CCl_2) eingeht²⁵⁾. Das NMR-Spektrum des Solvolysates aus **24**



läßt keinen Zweifel am unveränderten Norbornengerüst. Der Spektrvergleich mit **24** (Tab.) macht den (auch aus anderen Gründen zu vermutenden) Eintritt von OH aus *exo*-Stellung und damit die Struktur **27** wahrscheinlich.

Die stereospezifische Bildung des Adduktes **24** ist nicht an das Li-Carboxylat **22a** gebunden, sondern auch bei der (durch Eisessig freigesetzten) Carbonsäure **22b** zu beobachten. Sie gehorcht im übrigen der *endo*-Regel²⁷⁾, die durch symmetriestimmte sekundäre Orbitalwechselwirkungen erklärt²⁸⁾, bei Allencarbonsäuren nach bislang spärlicher Literatur aber nicht stets befolgt wird²⁹⁾.

Mit der Klärung der Reaktionsfolge $12 \rightarrow 13 \rightarrow 11 \rightarrow 22 \rightarrow 24$, die mit 91 proz. Ausbeute abläuft, ist der Nachweis für die Bildung von Trichlorallenyllithium aus **12** geführt. Über weitere Umsetzungen³⁾ dieser und verwandter Verbindungen wollen wir gesondert berichten.

Zu den Spektren

Bi- und tricyclische Systeme sind dank ihres starren Gerüsts günstige Objekte für NMR-spektroskopische Studien; Norbornene wurden daher eingehend untersucht³²⁾. Die in der Tabelle zusammengestellten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (soweit sie sich ohne Entkopplungsexperimente ermitteln lassen) stimmen ausgezeichnet mit den Literaturdaten überein, wenn man berücksichtigt, daß die

²⁷⁾ K. Alder und G. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).

²⁸⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969), dort S. 855; *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

²⁹⁾ Allencarbonsäure bildet nur *endo*-Addukt³⁰⁾, Allen-dicarbonsäure-(1.3) ein hälftiges *exo/endo*-Adduktgemisch³¹⁾.

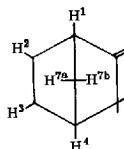
³⁰⁾ E. R. H. Jones, G. H. Mansfield und M. C. Whiting, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 4073.

³¹⁾ W. C. Agosta, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 110 (1962).

³²⁾ Z. B.: K. Tori, R. Muneyuki und H. Tanida, *Canad. J. Chem.* **41**, 3142 (1963); P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1171 (1964); H. E. Simmons, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1657 (1961); C. A. Coulson und T. H. Goodwin, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 3161; J. Meinwald und A. Lewis, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2769 (1961); E. I. Snyder und B. Franzus, ebenda **86**, 1166 (1964).

Chlorsubstituenten der Verbindungen **24**, **25** und **27** die Resonanzen räumlich naher Protonen nach tiefem Feld verschieben³³). Die geminalen Kopplungskonstanten der CH₂-7-Gruppe liegen im oberen Abschnitt des normalen Bereiches³⁴). Das gemeinsame Signal der Carboxyl- und Hydroxylprotonen von **27** belegt ihren — in der NMR-Zeitskala — raschen Platztausch.

¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **24**, **25** und **27**



Verbindung	Chemische Verschiebungen (τ -Werte)						andere
	H ¹	H ⁴	H ²	H ³	H ^{7a}	H ^{7b}	
24	6.18 (m)	6.55 (m)	3.55 (m)	3.82 (m)	8.07 (t)	7.70 (m)	—1.17 (s) (CO ₂ H)
27	6.28 (m)	6.96 (m)	3.64 (q)	3.79 (q)	8.12 (t)	7.68 (t)	2.6—3.25 (breit) (OH+CO ₂ H)
25	6.37 (m)	6.53 (m)	5.97 (d)	4.73 (dd)	7.45* (t)	7.65* (t)	

*¹ Die umgekehrte Zuordnung ist nicht auszuschließen.

Verbindung	Kopplungskonstanten (Hz)				
	$J_{1,7a}$ ($J_{4,7a}$)	$ J_{7a,7b} $	$J_{1,2}$	$J_{3,4}$	andere
24	~2	10			
27	1.8	9	2.5	3.0	$J_{1,7b}$: 1.8 $J_{2,3}$: 5.5
25	1.6	11.5		5.5	$J_{2,7b}$: 2.0 $J_{1,3}$: 1.1

Bei den IR-Spektren ist vor allem die starke Absorption der exocyclischen Dichlormethylengruppe charakteristisch (**24**: 1645/cm; **27**: 1650/cm), die auch bei verwandten Verbindungen stets um 1645/cm erscheint²) und sich, zusammen mit einer weiteren Schwingung bei 880/cm, als hilfreich bei der Strukturzuordnung erweist (im Jodlacton **25** ist sie auf 1635/cm verschoben). Dagegen ist die endocyclische Doppelbindung um 1570/cm meist kaum erkennbar³⁵).

Wir danken Frau *S. Schneider*, Frau *A. Rissmann* und Fräulein *I. Sieburger* für die Aufnahme zahlreicher Spektren und Gaschromatogramme, ferner der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

³³) Das NMR-Spektrum des Jodlactons **25** zeigt gute Übereinstimmung mit dem des *5exo*-Jod-6*endo*-hydroxy-norbornan-carbonsäure-(*Zendo*)-lactons: *K. C. Ramey, D. C. Lini, R. M. Moriarty, H. Gopal* und *H. G. Welsh*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2401 (1967).

³⁴) Vgl. *R. Cahill, R. C. Cookson* und *T. A. Crabb*, *Tetrahedron* [London] **25**, 4711 (1969).

³⁵) Vgl. *L. Kaplan, H. Kwart* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2341 (1960).

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Schmp. sind korrigiert. Die allgemeinen Versuchsbedingungen für Tieftemperatur-Metallierungen hielten sich an frühere Angaben^{14,36}. *Spektren*: UV: Gerät 350 (Perkin-Elmer); IR: in KBr oder als Kapillarfilm, Gerät 21 oder 221 (Perkin-Elmer); NMR: in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard, Gerät A 60 (Varian). „Petroläther“ bezeichnet eine zwischen 60 und 70° siedende Fraktion.

Ausgangsmaterial: Pentachlorpropan wurde aus 1,2-Dichlor-äthyl- und Chloroform mit Aluminiumchlorid gewonnen (Ausb. 66%; Sdp.₁₂ 82–83°) und mit Kalilauge in 1,2,3,3-Tetrachlor-propen (**12**) übergeführt¹⁷) (Ausb. 82%, Sdp.₁₈ 58–61°, n_D^{20} 1.5168). Durch Destillation an der Drehbandkolonne (Normag) trennte man in die Stereoisomeren, wobei das Rücklaufverhältnis so eingestellt wurde, daß etwa 2 Tropfen/Min. Destillat entnommen wurden. Nach einem Vorlauf (Sdp.₁₂ 44–49°, 8–10% der Gesamtmenge), der neben dem tiefersiedenden **12**-Isomeren zu 10–20% aus 1,3,3,3-Tetrachlor-propen bestand, gewann man das einheitliche leichterflüchtige Isomere mit Sdp.₁₂ 50–50.5°, n_D^{20} 1.5128 (Lit.: Sdp.₁₂ 50.6–50.7°, n_D^{20} 1.5121¹⁷); als Sumpf verblieb das zweite Isomere, das durch Spuren der leichterflüchtigen Komponente verunreinigt war; Sdp.₁₂ 59–60°, n_D^{20} 1.5206 (Lit.: Sdp.₁₂ 60.3–60.5°, n_D^{20} 1.5191¹⁷).

Spektren: Tiefersiedendes Isomeres (**12b**?): IR: 3085 (m, =C–H), 3015 (m, C–H) und 1598/cm (w, C=C); NMR: $\tau = 3.08$ (s, =C–H) und 3.77 ppm (s, C–H) im Verhältnis 1 : 1. Höhersiedendes Isomeres (**12a**?): IR: 3080 und 3070 (s, =C–H), 2995 (m, C–H), 1598 und 1615/cm (s, C=C); NMR: $\tau = 3.08$ (s, =C–H) und 3.72 ppm (s, C–H) im Verh. 1 : 1.

2. Umsetzung von **12** (Isomeren-Gemisch) mit 2 Mol BuLi

Man mischte 3.60 g (20 mmol) **12** (beide Isomeren) mit 48 ccm Trapp-Mischung^{14,36}, kühlte im Ultrakryomaten auf –110° (innen) und tropfte in 8–15 Min. 40 mmol petroläther. BuLi zu. Die Lösung färbte sich nach den ersten Tropfen gelb, später über Braun nach Tiefviolett. Man rührte weitere 40–50 Min. und gab danach überschüss., vorgekühltes Trockeneis zu. Die hellblaue Mischung wurde beim Aufwärmen auf Raumtemp. tiefbraun. Der Hydrolyse folgte die Trennung in Säure- und Neutralteil. Der Neutralauszug bestand aus 150–300 mg schwarzbrauner, uneinheitlicher Flüssigkeit, die verworfen wurde. Der Säureteil hinterließ nach üblicher Vorbehandlung und Abziehen des Lösungsmittels (60–80°/15 Torr) etwa 3.6–4.2 g Rohsäure. Hiervon löste man 1.443 g in wenig trockenem Äther und versetzte bis zum Ende der N₂-Entwicklung mit äther. Diazomethan (der Endpunkt läßt sich wegen der gelben Eigenfarbe der Lösung schlecht erkennen; die Veresterung ist vollständig, wenn etwas aus dem Gemisch abdestillierter Äther durch Diazomethan gelb gefärbt ist). Engte man die Lösung auf wenige ccm (doch nicht zu weit) ein, fielen in der Kälte (in insges. 3 Fraktionen) 0.431 g (28%, bez. auf Rohsäure) Ester **23c** aus. Aus dem eingedampften Filtrat fielen in Äthanol in 2 Fraktionen zusammen 0.313 g (ca. 20%, bez. auf Rohsäure) eines zweiten, strukturell ungeklärten Esters (Ester II) vom Zers.-P. 140.5–142° (Äthanol) aus. Ein Kontrollversuch ergab 1.916 g **23c** und 2.834 g Ester II aus 7.77 g Rohsäure. Ester **23c** schmolz bei 161.5–163° (aus Äthanol).

UV (Methanol): λ_{\max} 299 (ϵ 18900) und 312 nm (18200).

IR: 1770 (s, C=O), 1590 und 1625/cm (s, C=C).

³⁶) G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

NMR (CDCl₃): $\tau \approx 6.10$ ppm.

C₁₀H₆Cl₆O₄ (402.9) Ber. C 29.81 H 1.50 Cl 52.81

Gef. C 30.02 H 1.60 Cl 52.54

Mol.-Gew. 401 (osmometr. in 1,2-Dichlor-äthylen)

Der Ester **23c** entstand auch, als man in eine Lösung aus 2.20 g Rohsäure in 25 cm Methanol 2 Stdn. Chlorwasserstoff einleitete und die Mischung anschließend über Nacht unter Rückfluß kochte; beim Erkalten schieden sich 0.82 g (37%) **23c** ab.

3. Umsetzung der reinen 12-Isomeren mit 2 Mol BuLi

Bei der Umsetzung von 20 mMol des tiefersiedenden 12-Isomeren bei -110° nach 2. trat die violette Farbe schon vor dem Ende der BuLi-Zugabe auf. Die Carboxylierung führte zu 3.74 g Rohsäure (0.38 g Neutralstoffe wurden verworfen). 1.49 g Rohsäure digerierte man mehrfach mit Petroläther, der beim Abdunsten einen schmierigen Kristallbrei hinterließ. Die öligen Bestandteile löste man in wenig Benzol und erhielt als Rückstand 0.66 g (44%) Dicarbonsäure **23b**, deren Veresterung mit äther. Diazomethan zu 0.49 g **23c** und 29 mg (6%) Ester II führte. Aus 0.70 g flüssigem Anteil der Rohsäure gewann man analog 0.150 g (20%) Ester **23c** und wies ihn und Ester II dünn-schichtchromatographisch nach (Kieselgel 254 + 360, Merck, Entwickeln mit Benzol, UV-Lampe).

Bei der Umsetzung von 20 mMol des höhersiedenden 12-Isomeren nach 2. trat die tiefviolette Farbe erst nach dem Ende der BuLi-Zugabe auf. Die Carboxylierung ergab 4.18 g Rohsäure (die wahrscheinlich Lösungsmittel festgehalten hatte). Aus 1.59 g Rohsäure resultierten 0.63 g (40%) festes **23b**, das mit Diazomethan 0.435 g (81%) **23c** ergab. Die Säure **23b** erwies sich im IR-Spektrum als identisch mit einer auf anderem Wege bereiteten Probe²³), die sich mit Diazomethan in **23c** überführen ließ (Mischprobe, IR-Spektrum). Im flüssigen Anteil der aus dem höhersiedenden 12-Isomeren gewonnenen Rohsäure wurden nach der Behandlung mit Diazomethan gleichfalls die Ester II und **23c** dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen.

4. Metallierung von Trichlorallen (13)

Nach Roedig und Detzer¹⁵) setzte man aus **12** mit Natriumamid in flüss. Ammoniak bei -75° **13** frei und nahm es in Propan/Butan-Gemisch auf, das man unter Stickstoff in ein angeschlossenes, gekühltes Gefäß überführte. Nach Abziehen der Lösungsmittel hinterblieb ein gelbrotes Öl, das zur Metallierung eingesetzt wurde. [Ließ man es auf Raumtemp. kommen, zeigte es im Gaschromatogramm vier kleinere und zwei Hauptpeaks, von denen der mit kleinerer Retentionszeit laut Mischchromatogramm von unverändertem **12** (tiefersiedendes Isomeres) herrührte, der zweite vermutlich von **13**-Dimerem¹⁵). Demnach wird das tiefersiedende 12-Isomere langsamer dehydrochloriert, und aus dem nachfolgenden Versuch sind keine quantitativen Rückschlüsse auf die Metallierung von **13** zulässig.] Das aus 30 mMol **12** erhaltene gelbrote Öl nahm man bei -75° in 100 cm vorgekühlter Trapp-Mischung auf, überführte die Lösung in einen gleichfalls vorgekühlten Metallierungskolben³⁶) und setzte sie nach 2. mit 30 mMol BuLi um. Die Carboxylierung der tiefvioletten Mischung ergab 2.0 g Rohsäure mit starkem Geruch nach Valeriansäure (aus BuLi). Man veresterte mit Diazomethan, destillierte Valeriansäure-methylester ab ($70^\circ/0.7$ Torr) und fällte aus dem Rückstand mit Äthanol Kristalle, die sich durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich als **23c** erwiesen. Beim stufenweisen Einengen des Filtrates kristallisierte Ester II, später ein Gemisch beider Ester aus.

5. Umsetzung von 12 (Isomerengemisch) mit 1 Mol BuLi

2.70 g (15 mMol) **12** (Isomerengemisch) setzte man nach 2., jedoch mit 15 mMol BuLi um (Wartezeit 40 Min.). Die Carboxylierung erbrachte 1.25 g Rohsäure als gelben Sirup. Ein Parallelversuch mit 30 mMol BuLi ergab 2.46 g Rohsäure gleicher Beschaffenheit (IR-Spektrum).

6. Umsetzung von **12** (höhersiedendes Isomeres) mit 1 Mol BuLi

3.60 g (20 mMol) höhersiedendes **12**-Isomeres setzte man in 48 ccm Trapp-Mischung bei -110° mit 20.0 mMol BuLi um (Zutropfen und Nachrühren bis zur Carboxylierung jeweils 7 Min.). Man verarbeitete auf Säure- (2.13 g) und Neutralteil (2.88 g) und bestimmte im wäbr. Auszug durch potentiometr. Titration¹⁴⁾ 6.63 mMol Cl[⊖]. Demnach hatten sich 6.63 mMol (33%) **12** umgesetzt. Der Neutralteil enthielt außer Lösungsmittel laut gaschromatographischer Analyse (Säulen: SE 30 und C-Wax 20 M) 2.21 g **12** (62%, Mittel aus 4 Bestimmungen). Ein Parallelansatz, bei dem man völlig analog verfuhr, jedoch 40.0 mMol BuLi einsetzte, führte zu 4.36 g Rohsäure und 2.25 g (noch Lösungsmittel enthaltendem) Neutralteil, der 1.62 g (45% vom eingesetzten) Substrat **12** enthielt. Im wäbr. Auszug fanden sich 12.8 mMol Cl[⊖] (entspr. 64% umgesetztem **12**).

7. Metallierung von Benzyl-trans-dichloräthylen (**19**)

1.87 g (10 mMol) **19**²⁰⁾ versetzte man in 48 ccm Trapp-Mischung bei -108° mit 20 mMol BuLi und rührte unter langsamem Erwärmen auf -80° insges. 3 Stdn. bis zur Carboxylierung. Die Weiterverarbeitung auf Carbonsäure erbrachte eine Paste, die etwas Valeriansäure enthielt. Nach Umlösen aus Petroläther farblose, sublimierbare Kristalle, die nach längerem Trocknen (50°/1 Torr) bei 85–86.5° schmolzen; Ausb. 2.00 g (87%) **21**; NMR: $\tau = -1.65$ (OH), 2.72 (5 H arom.) und 5.98 ppm (CH₂).

C₁₀H₈Cl₂O₂ (231.1) Ber. C 51.97 H 3.49 Cl 30.69 Gef. C 51.27 H 3.24 Cl 30.77

8. Darstellung von **24**

20.0 mMol nach 2. bereitetes **11** versetzte man nach der Carboxylierung bei -100° mit 24 ccm (0.29 Mol) frisch dest. Cyclopentadien und ließ die Mischung anschließend in 10 Stdn. auf -40° , danach in weiteren 13 Stdn. auf Raumtemp. kommen. Man extrahierte mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat und gewann nach Ansäuern, Ausäthern und Trocknen sowie Abdampfen des Äthers 4.61 g (91%, bez. auf **12**) kristalline Säure **24** vom Schmp. 141–143° (nach Umkristallisieren aus CCl₄ und Sublimieren bei 110°/1 Torr). Die Veresterung einer Probe des Rohproduktes mit Diazomethan ergab ein Öl, das im Gaschromatogramm nur einen Peak zeigte.

UV (Methanol): λ_{\max} 213 nm (ϵ 9700).

IR: 1712 (s, C=O), 1645 (s, C=C), 1570 (sw, C=C) und 885/cm (s, C=CCl₂).

NMR: s. Tab.

C₉H₇Cl₃O₂ (253.5) Ber. C 42.64 H 2.78 Cl 41.96 Gef. C 42.60 H 2.85 Cl 41.74

9. Jodlacton-Reaktion von **24**

1.26 g (5 mMol) **24** löste man in 30 ccm 0.5*m* wäbr. Natriumhydrogencarbonat (unter Erwärmen) und versetzte die kalte Lösung mit 2.54 g (10 mMol) *Jod* und 2.98 g (18 mMol) Kaliumjodid in 15 ccm Wasser. Nach 48stdg. Stehenlassen im Dunkeln fügte man Chloroform und bis zur Entfärbung beider Phasen Natriumthiosulfat hinzu. Man trennte die organ. Phase ab und extrahierte die wäbr. Lösung noch 2mal mit Chloroform. Die wäbr. Lösung lieferte nach dem Ansäuern 0.53 g (42%) **24** zurück, die vereinigten organ. Auszüge ergaben nach dem Einengen 1.37 g rohes Jodlacton **25** (da dies einer Ausb. von 73% entspräche, während wegen der zu 42% rückgewonnenen Säure **24** nur 58% **25** entstehen konnten, dürfte die Verbindung Lösungsmittel festgehalten haben). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol und gründlichem Trocknen (2 Tage bei 60°/1 Torr) Schmp. 157–158°.

UV (Äthanol): λ_{\max} 232 nm (ϵ 9600).

IR: 1800 (s, C=O), 1635 (s, C=C) und 880/cm (C=CCl₂).

NMR: s. Tab.

C₉H₆Cl₃JO₂ (379.4) Ber. C 28.49 H 1.59 Cl 28.04 J 33.45

Gef. C 28.61 H 1.68 Cl 28.01 J 33.18

10. Überführung von **24** in **27**

Eine Lösung von 1.0 g (4 mMol) **24** in 10 ccm gesättigtem, wäbr. *Natriumhydrogencarbonat* hielt man 2 Stdn. bei 80–90° (Badtemp.) und schüttelte sie nach dem Abkühlen 2mal mit Äther aus (hierauf kein Rückstand), säuerte an und extrahierte erneut mit Äther. Die nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibenden Kristalle (0.95 g) schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und gründlichem Trocknen (50°/1 Torr) bei 111–112°.

UV (Methanol): Endabsorption bis 209 nm.

IR: 3420 (O–H), 1711 (C=O), 1650 (s, C=C), 1565 (sw, C=C) und 885/cm (s, C=CCl₂).

NMR: s. Tab.

C₉H₈Cl₂O₃ (235.1) Ber. C 45.98 H 3.43 Cl 30.17 Gef. C 45.36 H 3.90 Cl 29.56

[78/70]