

Stereoselektivität diastereogener CC-Verknüpfungen, IV<sup>1)</sup>

## Verlaufen 1,3-Eliminierungen konzertiert oder nicht?

Manfred Schlosser\* und Gerd Fouquet

Institut de chimie organique, Université de Lausanne, Rue de la Barre 2,  
CH-1005 Lausanne (Schweiz)<sup>2)</sup>

Eingegangen am 22. November 1973

4-Brom-6-jodnonan (6), 4-Brom-6-fluorononan (5) und 4,6-Dibromnonan (4) lassen sich mit einer Vielzahl metallischer oder organometallischer Reduktionsmittel in 1,2-Dipropylcyclopropan (7) überführen. Die Cyclisierung verläuft im allgemeinen *stereokonvergent*: diastereomere Dihalogenide liefern meist gleiche Mischungen an *cis/trans*-isomeren Reaktionsprodukten. Im Normalfall dürften also die beiden Halogenatome *nicht-konzertiert* abgelöst werden. — Die Isomerenverhältnisse sind in ganz ausgeprägter Weise von der Art des Reduktionsmittels und eventuellen Salzzusätzen abhängig. Dieses Verhalten, das für Reaktionen kurzlebiger Zwischenstufen typisch zu sein scheint, steht mit der Annahme von Einelektrontransfer-Mechanismen im Einklang. — Insgesamt zeichnet sich erneut eine „*endo*-Tendenz“ ab: das *cis*-disubstituierte Cyclopropan entsteht — obwohl thermodynamisch weniger stabil als das *trans*-Isomere — in den meisten Fällen vorherrschend.

### Stereoselectivity of Diastereogenic Carbon-Carbon Linking Reactions, IV<sup>1)</sup>

#### 1,3-Elimination Reactions — are they Concerted or not?

6-Bromo-4-iodononane (6), 4-bromo-4-fluorononane (5), and 4,6-dibromononane (4) are converted to 1,2-dipropylcyclopropane (7) by a variety of metallic or organometallic reducing agents. Normally cyclization occurs in a *stereoconvergent* manner, *i.e.* diastereoisomeric dihalides usually lead to the same mixture of *cis/trans*-isomeric reaction products. Therefore it seems that the two halogen atoms are generally cleaved off in a non-concerted mode. — Isomer ratios depend in a very pronounced manner on the nature of the reducing agents and on any salt additives that may be present. This behavior seems to be typical for reactions of short-lived intermediates and is compatible with the assumed one-electron transfer mechanism. — Again „*endo* tendency“ is observed. Though thermodynamically less stable, the *cis*-disubstituted cyclopropane is formed predominantly in most cases.

Die konzertierte (simultane) Natur vieler Eliminierungsabläufe<sup>3)</sup> ist zweifellos kein „Mythos“<sup>4)</sup>. Sie ist jedoch ebenso gewiß auch kein Phänomen, das sich von selbst versteht oder gar ohne Gegenleistung in Anspruch zu nehmen ist. In konzertierten

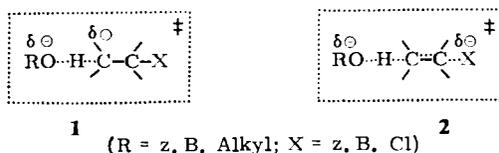
1) III. Mitteil.: M. Schlosser und G. Fouquet, Chem. Ber. 107, 1162 (1974), vorstehend.

2) Diese Arbeit ist noch größtenteils im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg entstanden.

3) Übersichten: D. V. Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1963; J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 225 (1962); J. Sicher, Angew. Chem. 84, 177 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 200 (1972); M. Schlosser in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, S. 9, Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

4) F. G. Bordwell, Accounts Chem. Res. 3, 281 (1970).

Reaktionen sind Änderungen der Elektronenverteilung und der Molekelgestalt im Bereich zweier oder mehrerer Bindungen zeitlich parallel geschaltet. Dazu müssen in jedem Augenblick die notwendigen Wechselwirkungen mit dem Reaktanden und mit dem umgebenden Medium sorgfältig aufeinander abgestimmt sein, und manche „Unbequemlichkeiten“, wie etwa ungünstige konformative Einstellungen, müssen erduldet werden. Welchen Lohn verspricht aber eine derartige Zucht? Vergleichen wir dazu einmal die Übergangszustände **1** und **2** basen-induzierter Dehydrohalogenierungen vom nicht-konzertierten (E1cb) bzw. konzertierten (E2) Typ:



Der zweite Fall unterscheidet sich vom ersten durch die weitere Ausdehnung des Delokalisationsbereiches, wobei der Vorteil in einer Optimierung der Gesamtbindungsstärke sowie einer Anhäufung von Elektronenüberschuß am elektronegativsten Element, dem Halogen, liegt. Der Übergangszustand einer konzertierten Reaktion hat somit einiges gemeinsam mit einer mesomeriestabilisierten Molekel, die eine starre oder verzerrte Gestalt in Kauf nimmt, um Konjugationsenergie zu gewinnen.

Das Überwechseln von einer 1,2- zu einer 1,3-Eliminierung ( $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Eliminierung) ähnelt demnach dem Gang von einem Allyl- zu einem Homoallyl-Teilchen (Kation, Radikal oder Anion) oder vom Benzol zum Cycloheptatrien. Beide Male wächst der Aufwand, der nötig ist, um die besondere, reaktions- oder mesomerietaugliche Geometrie einzustellen und zu bewahren, und beide Male schwindet wegen der Abstandsvergrößerung zwischen den wechselwirkenden Zentren der erzielbare Stabilisierungseffekt. Wenn sich schon klassische  $\beta$ -Eliminierungen oftmals an der Grenze zwischen Konzertiertheit und Nichtkonzertiertheit bewegen<sup>5)</sup>, sollten dann 1,3-Eliminierungen nicht ausnahmslos auf der Seite mehrstufiger Reaktionen angesiedelt sein und die abzusplattendenden Gruppen immer nur nacheinander preisgeben?

In der Tat durchläuft die *Ramberg-Bäcklund-Reaktion*<sup>6)</sup> eine  $\alpha$ -Sulfonylcarbanion-Zwischenstufe, ehe unter nucleophilem Abgang des  $\gamma$ -ständigen Halogens der Dreiring zum Episulfon geschlossen wird. Analoge Etappen werden bei der *Favorsky-Umlagerung*<sup>7)</sup> und der basen-induzierten Cyclopropanbildung aus  $\gamma$ -Halogenketonen<sup>8)</sup> und  $\gamma$ -Halogenitrilen<sup>8)</sup> zurückgelegt.

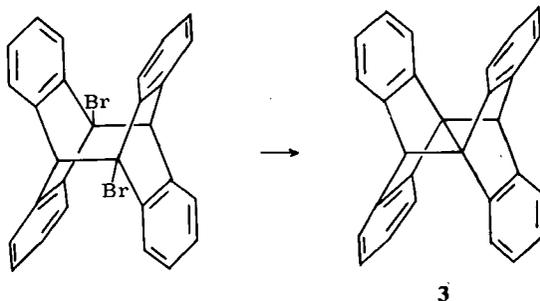
<sup>5)</sup> M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. **104**, 2873 (1971).

<sup>6)</sup> L. Ramberg und B. Bäcklund, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **13A**, Nr. 27, 50 (1940) [C. A. **34**, 4725 (1940)]; F. G. Bordwell und G. D. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5187 (1951); L. A. Paquette, Accounts Chem. Res. **1**, 209 (1968).

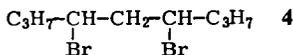
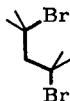
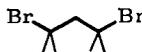
<sup>7)</sup> A. Favorsky und K. Desbout, J. Prakt. Chem. [2] **51**, 533 (1895); A. S. Kende, in Organic Reactions, Bd. 11, S. 261, Wiley, New York 1960; D. Redmore und C. D. Gutsche, in Advances in Alicyclic Chemistry (Herausgeber: H. Hart und G. J. Karabatsos), Bd. 3, S. 46, Academic Press, New York 1971.

<sup>8)</sup> D. Wendisch, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, S. 89, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

Die Erinnerung an diese Musterfälle von 1,3-Dehydrohalogenierungsmechanismen mag suggestiv gewirkt haben, als es um die Beschreibung der s plich bekannt gewordenen ringschließenden 1, -Enthalogenierungen ging. So formulierte man die Bildung des Dehydrodianthracens **3** bei Einwirkung von Phenyllithium auf 9,10'-Dibromdianthracen (vinyloge 1,3-Eliminierung!) als Kondensation im Gefolge eines vorgelagerten Brom/Lithium-Austausches<sup>9)</sup>, obwohl sich auch ansprechende Argumente zugunsten einer konzertierten Ablösung beider Halogenatome hätten finden lassen.



Ein *nicht-konzertierter* Reaktionsverlauf b te auch die einfachste Erklärung für das Auftreten beider geometrisch isomerer 1,2-Dipropylcyclopropane bei der Enthalogenierung von (*R,R*)-4,6-Dibromnonan<sup>1)</sup>. Jede radikalische oder organometallische (carbanionische) Zwischenstufe m u te die ursprünglich vorgegebene stereochemische Einheitlichkeit vollständig oder wenigstens teilweise verloren gehen lassen. Andererseits könnte das Cyclopropan-Isomerenmisch aber auch bei einem Nebeneinander zweier oder mehrerer *konzertierter* Abspaltungsprozesse entstehen, sofern diesen unterschiedliche Stereospezifit ten zu eigen sind. So etwa geht die Brom-Ablösung aus der U-Konformation **4a** des 4,6-Dibromnonans (**4**) mit Konfigurationserhaltung an beiden Chiralitätszentren einher (und kommt somit nach unseren neuen Ergebnissen<sup>1)</sup> nicht mehr in Frage), aus der S(Sichel)-Konformation **4b** mit Inversion und Retention an je einem Zentrum und aus der W-Konformation **4c** mit zweimaliger Konfigurationsumkehrung. Ein „Verschnitt“ aus zwei konkurrierenden, sich teils **4b**, teils **4c** bedienender Mechanismen könnte somit zu dem beobachteten Isomerenmisch führen.

**4a**, U**4b**, S**4c**, W

<sup>9)</sup> D. E. Applequist, R. L. Little, E. C. Friedrich und R. E. Wall, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 452 (1959).

Um zwischen diesen Alternativen zu unterscheiden, haben wir zunächst *meso*- und *dl*-4,6-Dibromnonan getrennt mit einer Reihe verschiedener Reduktionsmittel behandelt und das Isomerenverhältnis im entstandenen 1,2-Dipropylcyclopropan ermittelt.

### Stereokonvergenz

Wie Tab. 1 verdeutlicht, verliefen die meisten Enthaloxygenierungen *stereokonvergent*, d.h. man gelangte zum gleichen Stereoisomeregemisch, gleichgültig welches Diastereomere eingesetzt worden war. Auch in den übrigen Fällen erhielt man aus beiden Quellen sehr ähnlich zusammengesetzte Produktgemische. Die einzige hervorstechende Ausnahme bildet die Umsetzung mit *n*-Butyllithium bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Hier liefert die *meso*-Form praktisch reines *cis*-Cyclopropan, wogegen die *cis*-Selektivität bei Verwendung von *dl*-4 noch deutlich hinterherhinkt. Unter anderen Bedingungen ( $0^{\circ}\text{C}$ ) ist aber Stereokonvergenz wieder nahezu erreicht (*cis* : *trans*  $\sim 90:5$ ; vgl. Tab. 4, S. 1183).

Tab. 1. Stereoisomerenzusammensetzung des 1,2-Dipropylcyclopropan, das bei der Behandlung von *meso*- und *dl*-4,6-Dibromnonan (*meso*- bzw. *dl*-4) mit verschiedenen Reduktionsmitteln entstand

Reduktionsmittel <sup>a)</sup>	<i>cis/trans</i> -Verhältnis <sup>b)</sup>	
	aus <i>meso</i> -4	aus <i>dl</i> -4
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnH	100 : 0	100 : 0
Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	50 : 50	50 : 50
Zn	e)	65 : 35
Li/Hg	e)	50 : 50
K/Na	70 : 30	60 : 40
BPh/Li <sup>d)</sup>	60 : 40	60 : 40
Nph/Li <sup>e)</sup>	70 : 30 <sup>f)</sup>	60 : 40
TPhE/Li <sup>g)</sup>	50 : 50	50 : 50
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	100 : 0	70 : 30
<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	95 : 5	95 : 5
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	95 : 5	90 : 10
<i>sec</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> MgCl	85 : 15	85 : 15

a) Reaktionsbedingungen s. Tab. 4, S. 1183.

b) Soweit das *meso*-Dibromid 4 nicht rein, sondern von *dl*-4 begleitet eingesetzt worden war, korrigierte man die gemessenen Verhältniswerte (s. Tab. 4, S. 1183). Außerdem sind alle Verhältnisangaben der Übersichtlichkeit zuliebe auf Fünfer- oder Zehnerzahlen gerundet.

c) Ausbeute zu gering.

d) BPh/Li = Biphenyl/Lithium-1:1-Addukt.

e) Nph/Li = Naphthalin/Lithium-1:1-Addukt.

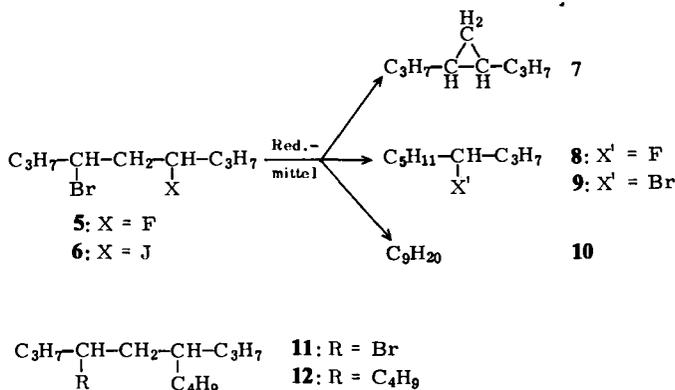
f) Unter etwas anderen Bedingungen 60:40. Das Ergebnis ist nicht gut reproduzierbar, weil selbst frisch bereitetes Nph/Li bereits Zersetzungsprodukte enthält.

g) TPhE/Li = Tetraphenyläthylen/Lithium-1:1-Addukt. Praktisch gleiche Ergebnisse erhält man mit dem entsprechenden 1:2-Addukt sowie mit Tetraphenyläthylen/Natrium-1:1- oder -1:2-Addukt.

### Halogen-Einfluß

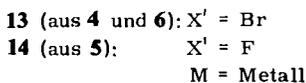
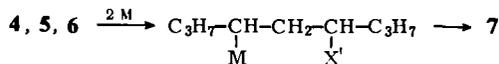
Einblicke in das Reaktionsgeschehen, ob einstufig-konzentriert oder mehrstufig, hofften wir auch durch Variation des Halogens in unserem Substrat 4 zu erhalten. 4-Brom-6-fluor-nonan (5, *erythro* und *threo*) und 4-Brom-6-jod-nonan (6, untrenn-

bares *erythro/threo*-Gemisch) wurden neu hergestellt. Verschiedene Reduktionsmittel vermochten beide Substanzen zu 1,2-Dipropylcyclopropan (**7**) zu enthalogenieren. Es traten analoge Nebenprodukte — mitunter auch vorherrschend — auf wie mit Dibromnonan **4** als Ausgangsverbindung: 4-Halogennonane, nämlich 4-Fluornonan (**8**) aus **5** und 4-Bromnonan (**9**) aus **6**, sowie Nonan (**10**).



Daneben ließen sich mehrere höhermolekulare Substanzen nachweisen, unter anderem vermutlich 4-Brom-6-propyldecan (**11**; vgl. S. 1182) und 5,7-Dipropylundecan (**12**).

Stellen wir uns nun einmal vor, die Cyclopropan-Bildung werde durch einen Metall/Halogen-Austausch eingeleitet: Da sich Jod leichter als Brom und dieses wieder leichter als Fluor ersetzen läßt, sollten **4** und **6** zur gleichen organometallischen Zwischenstufe **13**, dagegen **5** zu einem anderen Zwischenprodukt **14** führen.



Folglich dürfte man in erster Näherung mit einem Reaktionsgemisch gleicher Zusammensetzung aus Dibromnonan **4** und Bromjodnonan **6** rechnen, während aus Bromfluornonan **5** durchaus auch andere Produkte oder die gleichen Substanzen in anderen Mengenverhältnissen hervorgehen könnten.

Die Tatsachen bestätigen nicht diese Erwartung (Tab. 2). Zwar sind die Unterschiede in den Cyclopropan-Ausbeuten (vgl. Tab. 4 — 6, S. 1183—1186) und den zugehörigen Isomerenverhältnissen größer, wenn man **5** mit **4** oder **6** statt **4** und **6** untereinander vergleicht; identisches Verhalten zeigen **4** und **6** aber keineswegs. Müssen wir deshalb konzertierte Eliminierungsmechanismen, die allen drei Substraten (**4**, **5** und **6**) ihre Individualität belassen würden, als erwiesen ansehen?

Tab. 2. Stereoisomerenzusammensetzung des 1,2-Dipropylcyclopropan, das bei der Behandlung von 4-Brom-6-halogennonanen (Halogen X: 4, X = Br; 5, X = F; 6, X = J) mit verschiedenen Reduktionsmitteln entstand

Reduktionsmittel <sup>a)</sup>	<i>cis/trans</i> -Verhältnis <sup>b)</sup>		
	aus X = J ( <i>erythro</i> : <i>threo</i> = 38:62)	aus X = Br (reine <i>dl</i> -Form)	aus X = F ( <i>erythro</i> : <i>threo</i> = 19:81 oder 74:26)
Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	50 : 50	50 : 50	95 : 5
Zn	75 : 25	65 : 35	c)
Li/Hg	70 : 30	50 : 50	50 : 50 <sup>d)</sup>
K/Na	70 : 30	60 : 40	70 : 30
BPh/Li <sup>e)</sup>	60 : 40	60 : 40	50 : 50 <sup>f)</sup>
Nph/Li <sup>e)</sup>	80 : 20	60 : 40	50 : 50
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	55 : 45	70 : 30	c)
<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	80 : 20	95 : 5	60 : 40
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	—	90 : 10	50 : 50
<i>sec</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> MgCl	50 : 50	85 : 15	—

a) Reaktionsbedingungen s. Tab. 4–6, S. 1183–1186.

b) Alle Verhältnisangaben sind der Übersichtlichkeit zuliebe auf Fünfer- oder Zehnerzahlen gerundet.

c) Ausbeute zu gering.

d) Reines *erythro*-5 liefert nur sehr wenig Dipropylcyclopropan.

e) Symbole: s. Tab. 1, Fußnoten d) und e).

f) Gleiches Isomerenverhältnis ausgehend von einer 75:25-Mischung aus *erythro*- und *threo*-5.

### Salzeinflüsse

Unberücksichtigt blieb bislang das Metallhalogenid, das im Zuge des Metall/Halogen-Austausches anfällt. Mit Dibromnonan 4 entsteht dabei ein Metallbromid, mit Bromjodnonan 6 ein Metalljodid. Es war also zu prüfen, ob Salzzusätze die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte zu verändern vermögen. Dies erwies sich zumindest in einigen Fällen als zutreffend (Tab. 3).

Tab. 3. Salzeinflüsse auf die Diastereomerenzusammensetzung des 1,2-Dipropylcyclopropan, das aus den Dihalogennonanen 4, 5 und 6 bei Behandlung mit Reduktionsmitteln entsteht

Dihalogennonan <sup>a)</sup>	Reduktionsmittel <sup>b)</sup>	<i>cis/trans</i> -Verhältnis <sup>c)</sup>	
		ohne Salzzusatz	mit zugesetztem Salz <sup>d)</sup>
4	Zn	60 : 40	45 : 55 (LiClO <sub>4</sub> ) 40 : 60 (ZnCl <sub>2</sub> )
4	Li/Hg	45 : 55	50 : 50 (LiClO <sub>4</sub> ) 50 : 50 (LiJ)
4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	70 : 30	80 : 20 (LiBr)
4	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	95 : 5	80 : 20 (LiClO <sub>4</sub> )
5	Li/Hg	< 50 : 50 <sup>e)</sup>	60 : 40 (LiClO <sub>4</sub> )
5	BPh/Li <sup>f)</sup>	50 : 50	70 : 30 (LiBr)
5	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	60 : 40	60 : 40 (LiClO <sub>4</sub> )
6	Li/Hg	70 : 30	60 : 40 (LiClO <sub>4</sub> )
6	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	80 : 20	80 : 20 (LiClO <sub>4</sub> )

a) Diastereomerenzusammensetzung der Ausgangsmaterialien: reines *dl*-4, *erythro*/*threo*-5 = 74:26, *erythro*/*threo*-6 = 38:62.

b) Reaktionsbedingungen s. Tab. 4–6, S. 1183–1186.

c) Alle Verhältnisangaben sind der Übersichtlichkeit zuliebe auf Fünfer- oder Zehnerzahlen gerundet.

d) Jeweils 1 Moläquiv. des in Klammern genannten Salzes bzgl. Dihalogennonan.

e) Wegen der geringen Ausbeute bei hohem Gehalt an *erythro*-5 nur unzuverlässig bestimmbar.

f) BPh/Li = Biphenyl/Lithium-1:1-Addukt.

Demnach müssen **4** und **6**, auch wenn sie sich bei der formal gleichen Zwischenstufe **13** treffen, nicht unbedingt zu genau denselben Ergebnissen führen, weil sie der Einwirkung verschiedener Salze unterliegen. Außerdem bestätigte sich erneut unsere Beobachtung<sup>10)</sup>, wonach sich Reaktionen, die über energiereiche organometallische Zwischenstufen abrollen, nicht „entindividualisieren“ lassen. Auch geringfügigste Variationen der Reaktionsbedingungen oder der Substratsstrukturen spiegeln sich in veränderten Ergebnissen wider („Hypermechanismen“<sup>10)</sup>).

## Diskussion

Bei derart komplexen Verhältnissen sind alle Schlußfolgerungen mit besonderer Vorsicht zu betrachten. Die ausgeprägte Neigung zu völlig oder weitgehend stereokonvergenter Cyclisierung läßt jedoch kaum Zweifel an einem mehrstufigen Reaktionsverlauf aufkommen. Bei Umsetzungen mit  $\pi$ -System/Metall-1:1-Addukten („Radikalanionen“, etwa Biphenyl/Lithium) gibt es ohnehin keine andere Möglichkeit, weil ja diese Reagenzien pro Molekel jeweils nur ein einziges Elektron (oder Metall-Atom) übertragen können. Einelektron-Übertragungsprozesse sind aber darüber hinaus auch für die Einwirkung elementarer Metalle<sup>11)</sup> oder Organometalle<sup>12)</sup> auf organische Halogenide typisch. Deshalb vermuten wir, daß die 1,3-enthalogenierende Cyclopropan-Bildung im Normalfall immer eine Radikal-Zwischenstufe durchläuft und hierbei die Asymmetrie des betroffenen Reaktionszentrums eingebüßt wird.

Offen ist noch, ob die Zwischenstufe als freies Radikal **15** oder als Radikal-Metall(salz)-Komplex<sup>13)</sup> **16** zu formulieren ist (X, X' = Halogen; M = Metall).



Die zweite Möglichkeit ließe leichter die Vielfalt der Produktverhältnisse je nach Wahl von Reduktionsmittel und Reaktionsmedium verstehen. Für eine Assoziation des intermediär auftretenden Radikals mit einer Metalloberfläche oder einem Metallsalz spricht auch das Ergebnis eines Parallelversuches, in welchem man einmal das Dibromid **4** langsam zu einem Überschuß von Biphenyl/Lithium tropfte und ein anderes Mal dieses Radikal *in situ*, also bei minimalen Stationärkonzentrationen, auf vorgelegtes **4** einwirken ließ. Ausbeuten und Isomerenverhältnisse der entstandenen Produkte wichen nicht voneinander ab. Selbst angesichts des außerordentlich raschen, nahezu diffusionskontrollierten Elektronenübergangs von Radikalanionen auf

<sup>10)</sup> M. Schlosser und Le Van Chau, eingesandt an Helv. Chim. Acta.

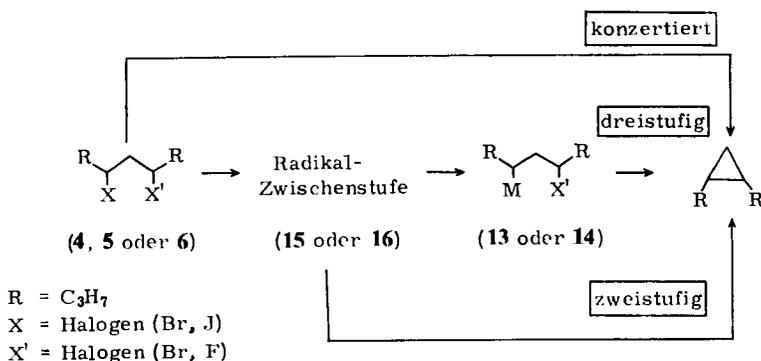
<sup>11)</sup> T. T. Tsai, W. E. McEwen und J. Kleinberg, J. Org. Chem. **26**, 318 (1961); C. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. **95**, 1197 (1962); H. M. Walborsky und A. E. Young, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3288 (1964); D. J. Patel, C. L. Hamilton und J. D. Roberts, ebenda **87**, 5144 (1965).

<sup>12)</sup> Übersicht: M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, S. 116–122, Springer, Heidelberg 1973.

<sup>13)</sup> Einschlägige Verbindungen: G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. Gierind und P. C. Lauterbur, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3172 (1966); W. Schmidt, J. H. Swinehart und H. Taube, ebenda **93**, 1117 (1971); K. S. Chen, F. Bertini und J. K. Kochi, ebenda **95**, 1340 (1973).

Radikal-Spezies<sup>14)</sup> deutet diese Unabhängigkeit vom Zugabemodus auf eine Langlebigkeit der Radikal-Zwischenstufe und somit auf stabilisierende Einflüsse hin.

Unklar ist ferner, ob die Radikal-Zwischenstufe gleichzeitig mit der Aufnahme des zweiten Elektrons die ringschließende, neue CC-Bindung herstellt (insgesamt zweistufiger Verlauf) oder ob erst eine definierte  $\gamma$ -Halogen-organometall-Verbindung **13** oder **14** entsteht, die dann langsam Metallhalogenid abspaltet (insgesamt dreistufiger Verlauf).



Abfangversuche zum Nachweis von **13** und **14** sind bislang erfolglos geblieben.

Die postulierte Mehrstufigkeit der 1,3-enthalogenierenden Dreiring-Bildung findet ihr Gegenstück in der Halogen-Addition an Cyclopropane, die ebenfalls auf Stereospezifität und mitunter sogar auch auf Regioselektivität verzichten muß<sup>15)</sup>. Des weiteren liefert auch die elektrochemische Enthalogenerung von 2,4-Dibrompentan (*meso* und *dl*) ein Isomerengemisch, nämlich ungefähr gleiche Mengen *cis*- und *trans*-Dimethylcyclopropan<sup>16)</sup> (Racemisierung des einen, Inversion des anderen Chiralitätszentrums<sup>17)</sup>). Umso auffälliger ist die berichtete Stereospezifität der Dimethylcyclopropan-Bildung (es wird angenommen, im Sinne von vorherrschend doppelter Konfigurationsumkehrung) bei der Halogen-Abspaltung aus *meso*- und *dl*-2,4-Dibrompentan mit Butyllithium<sup>18)</sup>. Es soll künftigen Untersuchungen vorbehalten sein zu erkunden, welche Besonderheiten für dieses Ausnahmeverhalten verantwortlich sind.

Abschließend wollen wir uns noch einmal den Cyclopropan-Isomerenverhältnissen zuwenden, wie sie sich bei der Behandlung unserer Dihalogennonane **4**–**6** mit Reduk-

<sup>14)</sup> J. F. Garst, P. W. Ayers und R. C. Lamb, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4261 (1966); vgl. auch R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney und J. F. Garst, ebenda **88**, 4262 (1966); S. J. Cristol und R. V. Barbour, ebenda **88**, 4263 (1966).

<sup>15)</sup> J. B. Lambert und B. A. Iwanetz, J. Org. Chem. **37**, 4082 (1972); G. G. Maynes und D. E. Applequist, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 856 (1973); dort weitere Zitate.

<sup>16)</sup> A. J. Fry und W. E. Britton, Tetrahedron Lett. **1971**, 4363; vgl. auch Azizullah und J. Grimshaw, J. C. S. Perkin I, **1973**, 425, sowie dort angegebene Literaturstellen.

<sup>17)</sup> A. J. Fry, persönliche Mitteilung 1972; A. J. Fry und W. E. Britton, J. Org. Chem. **38**, 4016 (1973).

<sup>18)</sup> B. M. Trost, W. L. Schinski, F. Chen und I. B. Mantz, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 676 (1971).

tionsmitteln ergeben hatten (Tab. 1–6). Nur ganz selten (*dl*-4, Zn + LiClO<sub>4</sub> oder ZnCl<sub>2</sub>; *dl*-4, Li/Hg; *erythro*-5, Li/Hg) wurde eine ausgeprägte *trans*-Stereoselektivität verzeichnet, obwohl *trans*-Dialkylcyclopropane thermodynamisch stabiler als ihre *cis*-Isomeren sind<sup>19</sup>). Dagegen fanden wir sehr oft den Ringschluß zum *cis*-Dipropylcyclopropan in hervorstechender Weise bevorzugt. Somit folgt die cyclisierende Cyclopropan-Bildung dem Beispiel der cycloaddierenden Cyclopropan-Bildung<sup>10, 20</sup>) und zahlreicher anderer diastereogener CC-Verknüpfungen, indem sie eine „*endo*-Tendenz“ (*syn*-Stereoselektivität) erkennen läßt<sup>21</sup>).

Finanzielle Unterstützung wurde seitens der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, des *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Bern, gewährt. Dankbar sind wir ferner der *BASF AG*, Ludwigshafen, für zahlreiche Chemikalienspenden sowie der *Société Académique Vaudoise*, Lausanne, für die Mittel zum Kauf einer Druckflüssigchromatographieanlage.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: s. voranstehende Mitteilung<sup>1)</sup>. Sofern nicht Gegenteiliges vermerkt, sind die NMR-Spektren im 60 MHz-Feld aufgenommen.

*Abkürzungen*: DEGS = Diäthylenglykolsuccinat, SE-30 = Silikongummi SE-30.

### A. Dihalogenide

a) *4,6-Dibromnonan* (4): 13.4 g (84 mmol) reines *dl*-4,6-Nonandiol<sup>22</sup>) (Schmp. 67–68°C) in 30 ml Dichlormethan wurden binnen 45 min unter Rühren zu einer eisgekühlten Suspension von 168 mmol Triphenylphosphin-dibromid<sup>23</sup>) in 200 ml Benzol getropft. Es folgte 2 h Rühren bei 25°C, Absaugen des Triphenylphosphinoxid/HBr-Adduktes, Abotieren der Lösungsmittel, Verdünnen mit Hexan (50 ml) und Filtrieren durch Kieselgel (100 g). Destillation lieferte 20.6 g (86 %) gaschromatographisch (4 m 30% DEGS, 150°C) reines *dl*-4; Sdp. 93–94°C/3 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS, 90 MHz):  $\delta$  = 4.34 ppm (m, pentuplett-artig,  $J \sim 6\frac{1}{2}$  Hz, 2 CH); 2.12 (dd, 8 + 5 $\frac{1}{2}$  Hz, mittleres CH<sub>2</sub>); 1.7 (m, breit, 4 sonstige CH<sub>2</sub>) und 0.94 (t, verzerrt, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (286.1) Ber. C 37.79 H 6.34 Gef. C 38.06 H 6.41

Die nach der Abtrennung des reinen *dl*-4,6-Nonandiols verbliebenen Mutterlaugen ließen sich durch weitere fraktionierte Abscheidung *dl*-reicher Kristallisate auf eine *meso/dl*-Zusammensetzung von 70:30 bringen. 0.3 g-Portionen dieses Materials können durch Druckflüssigchromatographie vollständig getrennt werden (1 m lange, innen 0.9 cm weite Glassäule, gefüllt mit „Merckogel“ SI-200, Elutionsmittel Pentan/Methanol (99:1), Druck 7 atü, Durchfluß 12 ml/min, Dauer 35 min, Detektor Philips/Pye-Unicam LCM-1)<sup>24</sup>).

<sup>19</sup>) H. M. Frey und D. C. Marshall, J. Chem. Soc. 1963, 5717.

<sup>20</sup>) M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. 103, 3543 (1970), weitere Zitate s. dort.

<sup>21</sup>) M. Schlosser, Bull. Soc. Chim. France 1971, 453.

<sup>22</sup>) M. Schlosser und Fouquet, Synthesis 1972, 200.

<sup>23</sup>) L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).

<sup>24</sup>) Diese Anlage steht uns erst seit kurzem zur Verfügung. Mit gewöhnlicher Säulenchromatographie gelangte man günstigenfalls zu 95proz. diastereomerenreinem Material. Dieses wurde für die meisten Umsetzungen verwendet.

Wie oben beschrieben, wurden 2.7 g (16.8 mmol) 4,6-Nonandiol mit *meso/dl*-Verhältnis 95:5 in vorwiegend *meso*-4 übergeführt (*meso*:*dl* = 95:5, Ausb. 83%). Präparative Gaschromatographie (6 m 30% DEGS, 150°C; *dl*-4 erscheint vor *meso*-4) lieferte reine *meso*-Verbindung.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS, 90 MHz): δ = 4.18 ppm (m, pentuplett-artig, *J* ~ 6½ Hz, 2 CH); 2.4 (m [= 2 × dt ?], mittleres CH<sub>2</sub>); 1.7 (m, 4 sonstige CH<sub>2</sub>) und 0.94 (t, verzerrt, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> (286.1) Ber. C 37.79 H 6.34 Gef. C 38.29 H 6.46

b) 4-Brom-6-fluornonan (5): 20 g (125 mmol) *dl*-4,6-Nonandiol in 40 ml Dichlormethan wurden binnen 2 h zu einer kräftig gerührten Lösung von 125 mmol Triphenylphosphindibromid in 400 ml Dichlormethan getropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels ließen sich durch Digerieren mit heißem Petroläther (Siedebereich 40–60°C) 22.3 g Reaktionsprodukt abtrennen. Absorption an Kieselgel und Elution mit Hexan/Aceton (95:5) ergab 17 g (62%) *erythro*- und *threo*-6-Brom-4-nonanol<sup>25)</sup> [Verhältnis 60:40; Retentionszeitvergleich mit authent.<sup>1)</sup> 6-Brom-4-nonanol; Umsetzung mit Triphenylphosphindibromid zu *meso*- und *dl*-4 im Verhältnis 40:60], das durch ein nicht entfernbare Nebenprodukt (dem Aceton entstammend?) verunreinigt war. Vorher hatte man mit reinem Hexan 11% 4 ausgewaschen, und 18% 4,6-Nonandiol verblieben auf der Säule.

10.8 g (48.5 mmol) 6-Brom-4-nonanol, 9.2 g (48.5 mmol) *N*-(2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl)diäthylamin<sup>26)</sup> und 30 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemp. gemischt. Nach 10 min verjagte man das Lösungsmittel, nahm in Pentan auf, filtrierte über Kieselgel und dampfte das Eluat ein. Der Rückstand enthielt 4 Komponenten, die allesamt präparativ-gaschromatographisch (6 m 30% DEGS, 120°C) zu trennen waren: 42% 4-Brom-6-fluornonan (zwei Diastereomere<sup>25)</sup>, *erythro*:*threo* = 20:80) sowie je 22% zweier stellungsisomerer Bromonene (beide Male wahrscheinlich *cis/trans*-Gemisch), von denen das eine mit unabhängig hergestelltem 6-Brom-3-nonen identisch war.

Zu dessen Gewinnung hatte man 150 mmol 4 (*meso* + *dl*) mit einer äquivalenten Menge 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en versetzt und in 100 ml Toluol 4 Tage bei 40°C gehalten. Neben flüchtigeren Anteilen und 47% 4 isolierte man 7% eines Produktes, das bei Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak quantitativ 3-Nonen (keine Spur 4-Nonen; gaschromatographische Kontrolle: 20 m Glaskapillarsäule, Squalan, 30°C; 2 m 5% AgNO<sub>3</sub> + 25% DEGS, 30°C) mit annähernder Gleichverteilung von *cis*- und *trans*-Isomeren gab.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 5.4 ppm (m, 2 olefin. H), 3.90 (p, *J* = 6 Hz, 1 Methin-H) und 2.5–0.9 (m, 4 CH<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Br (205.2) Ber. C 52.69 H 8.35 Gef. C 52.68 H 8.43

Das andere Bromalken scheint das 6-Brom-4-nonen zu sein. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 5.5 ppm (m, 2 olefin. H), 4.1 (m, 1 Methin-H) und 2.5–1.0 (m, 4 CH<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub>).

<sup>25)</sup> Lit.<sup>1)</sup> (s. S. 1168–1169) beschreibt einen ökonomischeren, zugleich bequemen und stereoselektiven Weg zum 6-Brom-4-nonanol. Ausgehend von *dl*-4,6-Nonandiol gelangte man zu reinem *erythro*-6-Brom-4-nonanol (43%), wie die Umwandlung durch Triphenylphosphindibromid (1 Äquiv.) zu reinem *dl*-4,6-Dibromnonan bezeugte. Mit *N*-(2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl)diäthylamin (s. oben; 1 Äquiv.) ließ es sich in – hauptsächlich – *threo*-4-Brom-6-fluornonan überführen (38%, *erythro*:*threo* = 6:94; Nebenprodukt: 6-Brom-3-nonen; Gaschromatographie: 2 m 20% DEGS, 100°C; 50 m Carbowax 20 M, Golay-Stahlkapillarsäule, 130°C; Elutionsfolge in beiden Fällen: *threo* vor *erythro*), mit Triphenylphosphin und Jod: (s. S. 1181; 1 Äquiv.) zu reinem *threo*-4-Brom-6-jodnonan (84%, *erythro*:*threo* < 2:98; 2 m 20% DEGS, Glassäule, 100 → 190°C, Elutionsfolge: *threo* vor *erythro*) [Bearbeitet von E. Hammer].

<sup>26)</sup> N. N. Yarovenko und M. A. Raksha, Zh. Obshch. Khim. **29**, 2159 (1959) [C. A. **54**, 9724h (1960)]; D. E. Ayer, Tetrahedron Lett. **1962**, 1065; L. H. Knox, E. Velarde, S. Berger, D. Cuadriello und A. D. Cross, ebenda **1962**, 1249; J. Org. Chem. **29**, 2187 (1964).

Die beiden diastereomeren 4-Brom-6-fluorononane lieferten bei der Verbrennungsanalyse ihres Gemisches richtige Werte; ihre individuellen Kernresonanzspektren wiesen keine nennenswerten Unterschiede auf.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 4.6$  ppm (dm,  $J_{\text{HF}} = 55$  Hz, CH neben F), 4.1 (pentuplett-ähnliches m,  $J \sim 7$  Hz, CH neben Br), 1.8 (m, 5  $\text{CH}_2$ ) und 1.0 (triplett-artiges m, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BrF}$  (225.2) Ber. C 48.01 H 8.06 Br 35.50 Gef. C 48.15 H 8.06 Br 35.38

c) *4-Brom-6-jodnonan* (6): Eine Lösung von 7.7 g (25 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml Dichlormethan wurde bei  $0^\circ\text{C}$  portionsweise mit 6.35 g (25 mmol) Jod<sup>27)</sup> und anschließend mit 5.6 g (25 mmol) unreinem 6-Brom-4-nonanol (s. oben, Abschnitt b) versetzt. Nach 12 h Stehenlassen bei  $25^\circ\text{C}$  wurde eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Hexan eluierte 7.3 g (88%) 6. Gaschromatographisch<sup>25)</sup> erkannte man eine *erythro/threo*-Zusammensetzung im Verhältnis 38:62; die präparative Trennung scheiterte an der geringen thermischen Beständigkeit von 6.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 4.3$  ppm (m, 2 CH), 2.0 (m, 5  $\text{CH}_2$ ) und 1.0 (triplett-ähnliches m, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BrJ}$  (333.1) Ber. C 32.45 H 5.45 Gef. C 32.50 H 5.53

## B. Reaktionsprodukte, auf unabhängigem Weg hergestellt

### 1. Cyclopropane

a) *cis-1,2-Dipropylcyclopropan* (7): Eine Aufschlammung von 17 g (0.26 g-Atom) Zinkstaub und 2.6 g (26 mmol)  $\text{CuCl}$  in 40 ml Äther wurde 30 min am Sieden gehalten, dann tropfenweise mit 11.2 g (100 mmol) *cis*-4-Octen, durch Partialreduktion<sup>28)</sup> aus 4-Octin gewonnen, anschließend mit 35 g (130 mmol) Dijodmethan versetzt und weitere 24 h unter Rückfluß gekocht<sup>29)</sup>. Man filtrierte, wusch gründlich mit Äther nach, schüttelte die organische Phase 8 mal mit je 20 ml 5proz. Salzsäure sowie 3 mal mit je 20 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, trocknete sie ( $\text{CaCO}_3$ ), dampfte ein und destillierte den Rückstand. Bei Sdp.  $140-142^\circ\text{C}$  gingen 2.6 g (21%) *cis*-7 über. Das Produkt wurde präparativ-gaschromatographisch nachgereinigt (6 m je 5% Diisodecylphthalat und Benton,  $90^\circ\text{C}$ ).

b) Auf gleiche Weise lieferte *trans*-4-Octen 2.9 g (23%) *trans*-7; Sdp.  $142-144^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{18}$  (126.2) Ber. C 85.63 H 14.37  
*cis* Gef. C 85.56 H 14.52  
*trans* Gef. C 85.76 H 14.21

### 2. Nebenprodukte

a) *4-Bromnonan* (9): Zu einer eisgekühlten Mischung aus 6 g (41.6 mmol) 4-Nonanol und 12.9 g (41.6 mmol) Triphenylphosphin fügte man tropfenweise 6.65 g (41.6 mmol) Brom<sup>27)</sup>, rührte 12 h bei  $25^\circ\text{C}$  und destillierte. Man erhielt 76% 9, Sdp.  $95-98^\circ\text{C}/17$  Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$  (207.2) Ber. C 52.18 H 9.24 Gef. C 52.10 H 9.17

b) *4-Fluorononan* (8): Eine Lösung von 3.7 g (25.6 mmol) 4-Nonanol und 4.86 g (25.6 mmol) *N*-(2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl)diäthylamin<sup>26)</sup> in 10 ml Dichlormethan blieb 20 min bei

<sup>27)</sup> Methode: D. G. Coe, S. R. Landauer und H. N. Rydon, J. Chem. Soc. **1954**, 2281.

<sup>28)</sup> Methode: H. Lindlar, Helv. Chim. Acta **35**, 446 (1952).

<sup>29)</sup> Methode: H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4256 (1959); R. J. Rawson und J. T. Harrison, J. Org. Chem. **35**, 2057 (1970).

25°C stehen. Das Solvens wurde mit einer *Widmer*-Kolonnen abdestilliert, der Rückstand mit Pentan von Kieselgel eluiert. Das durch Einengen gewonnene Konzentrat enthielt 42% **8** sowie 3- und 4-Nonen (zusammen 50%; gaschromatographische Analyse: 1.5 m 30% DEGS, 70°C). **8** wurde präparativ-gaschromatographisch 6 m 30% DEGS, 90°C) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 4.4 ppm (dm, *J*<sub>HF</sub> = 50 Hz, CH), 1.4 (m, 6 CH<sub>2</sub>) und 0.9 (m, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>F (146.2) Ber. C 73.93 H 13.10 Gef. C 74.42<sup>30)</sup> H 13.06

b) *4-Brom-6-propyldecan (11)*: Zu 11.7 g (41 mmol) **4** (*meso*: *dl* = 74:26) in 50 ml Tetrahydrofuran wurden 51 ml 1.6 M Hexan-Lösung von Butyllithium (82 mmol) bei -78°C zugefroren. Man hydrolysierte mit 10 ml Wasser, schüttelte die organische Phase zweimal mit je 50 ml Wasser aus, trocknete und verjagte das Lösungsmittel. Die Destillation lieferte zwei Fraktionen vom Sdp. 85–88°C/2 Torr und 120–128°C/2 Torr; Ausb. 2.9 bzw. 0.5 g. Bei der niedriger siedenden Substanz, laut Gaschromatographie 95proz. rein, dürfte es sich um 4-Brom-6-propyldecan handeln.

MS (70 eV, 210°C): *m/e* = 183 (18%, M<sup>+</sup> – Br), 141 (2%), 127 (4%), 113 (6%), 99 (8%), 97 (10%), 85 (28%), 83 (29%), 71 (71%), 57 (100%).

C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Br (263.2) Ber. C 59.30 H 10.34 Gef. C 60.76 H 10.53

Das Gaschromatogramm (2 m 15% Carbowax 20 M, Glassäule, 100 → 200°C; 33 m Ucon, Glaskapillarsäule 80 → 170°C) der höher siedenden Fraktion gab zwei Zonen zu erkennen; die erste erschien als ausreichend aufgelöster Doppelpack, die zweite als breiter, wenigstens drei Komponenten enthaltender Berg. Ein angekoppeltes Massenspektrometer<sup>31)</sup> verzeichnete für alle fünf Elutionsbereiche sehr ähnliche Fragmentierungsmuster. Charakteristisch waren *m/e* (70 eV, 210°C) = 207 (7–13%, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>), 151 (4–10%, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>), 125 (20–33%, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>), 97 (4–28%, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>), 95 (12–21%, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>), 83 (48–88%, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) und 69 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>). Größtenteils gemeinsam waren auch schwerere Fragmente, die allerdings nur andeutungsweise (≤ 1%) beobachtet wurden: 290 (C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>), 263 (C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>) und 251 (C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>). Somit erscheinen die schwerflüchtigen Nebenprodukte durch reduktiven Zusammenschluß zweier oder gar dreier C<sub>9</sub>-Einheiten, die dann noch mit Substituenten (Br und/oder C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) versehen sein können, entstanden zu sein.

### C. Mengenanalytisch (gaschromatographisch) ausgewertete Ansätze

a) *Reihenversuche*: Zu einer Lösung (Gesamtvolumen meist 5 ml) des Dihalogenids (meist ungefähr 1 mmol) und einer inerten gaschromatographischen Bezugssubstanz („innerer Standard“) tropfte man die genau äquivalente Menge des Enthalogenerierungsmittels, wenn es sich um eine lösliche Organometall-Verbindung handelte. Bis einschließlich zur Hydrolyse (10 ml Wasser) nach 2 h wurde die gewählte Reaktionstemp. konstant gehalten. Diente ein elementares Metall oder seine Legierung als Enthalogenerierungsmittel, wurde die Reaktionsdauer stets auf 12 h ausgedehnt. Die organische Phase wurde abgehoben, gaschromatographisch untersucht und die Produkte durch Vergleich mit authent. Substanzen (s. S. 1179 bis 1182) identifiziert. Ergebnisse sowie genauere Reaktions- und Analysebedingungen sind in den Tab. 4–6 zusammengestellt.

<sup>30)</sup> Während der 3 Wochen bis zur Ausführung der Verbrennungsanalyse hatte ein geringer Teil des Produktes bereits Fluorwasserstoff abgespalten und war in Nonen übergegangen; im Laufe der Zeit kam es zu vollständiger Zersetzung.

<sup>31)</sup> Diese Messung verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Dr. B. Willhalm, Firmenich S. A., Genf. Das verwendete Gerät war ein Varian MAT CH4B Spektrometer.

Tab. 4. Bedingungen und Ergebnisse der Umsetzungen von 4,6-Dibromnonan (4) mit Enthalogenierungsmitteln

4, meso: dl	Reduktionsmittel	Salz-zusätze <sup>a)</sup>	Solvens	Temp. (°C)	nicht verbrauchtes 4 (%)	7 (cis:trans)	4-Bromnonan (9) (%)	Nonan (ggf. andere Nebenprod.) (%)
0:100	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnH	—	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	2	1 (100:0)	30	26
90:10	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnH	—	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	9	8 (100:0)	50	18
0:100	Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> b)	—	DMF/H <sub>2</sub> O e)	25	5	93 (49:51)	2	—
90:10	Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> b)	—	DMF/H <sub>2</sub> O e)	25	4	87 (50:50)	3	—
0:100	Zn	—	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	25	27	59 (59:41)	3	—
0:100	Zn	—	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	80	—	82 (65:35)	—	—
70:30	Zn	—	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	80	70	25 (63:37)	—	4
0:100	Zn	LiClO <sub>4</sub>	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	25	—	88 (44:56)	—	2
90:10	Zn	LiClO <sub>4</sub>	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	25	3	73 (55:45)	6	4
0:100	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	25	—	95 (42:58)	—	—
0:100	Li/Hg e)	—	THF	65	—	75 (46:54)	—	1
70:30	Li/Hg e)	—	THF	65	11	14 (50:50)	5	—
0:100	Li/Hg e)	LiJ	THF	25	76	20 (49:51)	—	—
90:10	Li/Hg e)	LiJ	THF	25	20	48 (49:51)	10	—
0:100	Li/Hg e)	LiClO <sub>4</sub>	THF	65	15	68 (48:52)	4	—
90:10	Li/Hg e)	LiClO <sub>4</sub>	THF	65	11	61 (50:50)	8	—
0:100	K/Na f)	—	THF	65	20	68 (58:42)	—	20
70:30	K/Na f)	—	THF	65	3	46 (67:33)	5	5
0:100	BPh/Li	—	THF	—115 a)	8	70 (58:42)	8	5
90:10	BPh/Li	—	THF	—115 a)	—	80 (58:42)	5	10
0:100	Nph/Li	—	THF	—78	36	14 (61:30)	—	1
70:30	Nph/Li b)	—	THF	0	5	78 (55:45)	—	—
70:30	Nph/Li	—	THF	—78	5	23 (68:32)	—	1
90:10	NPh/Li b)	—	THF	0	—	68 (62:38)	15	—
0:100	TPHe/Li	—	THF	—78	3	50 (48:52)	—	—
70:30	TPHe/Li	—	THF	—78	19	24 (48:52)	16	—
0:100	TPHe/Li <sub>2</sub>	—	THF	—78	47	12 (49:51)	7	—
70:30	TPHe/Li <sub>2</sub>	—	THF	—78	25	11 (52:48)	17	—
0:100	TPHe/Na	—	Glyme	—78	—	29 (47:53)	6	—
70:30	TPHe/Na	—	Glyme	—78	—	15 (43:57)	—	—

Tabelle 4 (Fortsetzung)

4, meso: dl	Reduktionsmittel	Salz-zusätze a)	Solvens	Temp. (°C)	nicht verbrauchtes 4 (%)	7 (%) (cis:trans)	4-Brom-nonan (9) (%)	Nonan (ggf. andere Nebenprod.) (%)
0:100	TPHe/Na <sub>2</sub>	—	THF	-78	13	15 (51:49)	4	—
70:30	TPHe/Na <sub>2</sub>	—	THF	-78	7	25 (49:51)	4	—
0:100	TPHe/Na <sub>2</sub>	—	THF	25	—	58 (45:55)	—	—
70:30	TPHe/Na <sub>2</sub>	—	THF	25	—	43 (45:55)	3	—
0:100	nBuLi	—	THF	-78	33	9 (70:30)	—	31)
0:100	nBuLi	LiBr <sup>1)</sup>	THF	-78	2	16 (80:20)	2	4
70:30	nBuLi	—	THF	-78	36	10 (95:5)	26	—1)
0:100	nBuLi	—	THF	0	3	9 (90:10)	—	—
70:30	nBuLi	—	THF	0	4	8 (94:6)	4	—
0:100	nBuLi	—	THF	65	2	9 (88:12)	3	—
70:30	nBuLi	—	THF	65	3	16 (95:5)	—	9
0:100	nBuLi	—	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	-78	1)	14 (59:41)	—	41)
0:100	nBuLi	—	Pentan	-78	1)	5 (65:35)	k)	—
0:100	sBuLi	—	THF	-78	2	18 (95:5)	1	101)
70:30	sBuLi	—	THF	-78	—	14 (95:5)	14	31)
0:100	sBuLi	LiClO <sub>4</sub>	THF	-78	17	10 (79:21)	20	2
70:30	sBuLi	LiClO <sub>4</sub>	THF	-78	30	7 (73:27)	17	—
0:100	tBuLi	—	Pentan	-78	—	29 (90:10)	—	25
70:30	tBuLi	—	Pentan	-78	3	51 (94:6)	—	27
0:100	tBuLi	—	THF	-78	—	47 (90:10)	14	38
70:30	tBuLi	—	THF	-78	—	40 (96:4)	19	27
0:100	iPrMgCl(m)	—	THF	-78	28	18 (87:13)	13	—
70:30	iPrMgCl(m)	—	THF	-78	43	15 (86:14)	18	—

a) Jeweils 1 Moläquiv. bezüglich 4.

b) W. C. Kray und C. E. Castro, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4603 (1964).

c) v/v = 1:1.

d) v/v = 3:1.

e) 2.1proz. Amalgam.

f) Gew.-%/Gew.-% = 5:1.

g) Bei -78°C entstanden die gleichen Produkte in sehr ähnlicher Zusammensetzung, jedoch mit wesentlich schlechterer Ausbeute (ca. 20%).

h) Hergestellt und umgesetzt *in situ*, d. h. durch kräftiges Rühren einer Biphenyl-Lösung in Gegenwart von Lithium-Stückchen und 4 bis zur bleibenden Blaufärbung (vgl. S. 1187, Abschnitt b).

i) Allmählich freigesetzt durch Kondensation (sowie Eliminierung) zwischen Butyllithium und beigefügtem Butylbromid (0,5 Äquiv. bezüglich 4).

j) Vorhanden, aber nicht mengenmäßig bestimmbar.

k) Nicht mengenmäßig bestimmbar.

l) Daneben wurden 19–26% Butylbromid bzw. 9–14% *sec*-Butylbromid identifiziert; in den übrigen Fällen nicht nachgeprüft.m) In Gegenwart einer Spur FeCl<sub>3</sub>.

Tab. 5. Bedingungen und Ergebnisse der Umsetzungen von 4-Brom-6-fluornonan (5) mit Enthalo-genierungsmitteln

erythro/threo-Verhältnis	Reduktionsmittel	Salz-zusätze a)	Solvens	Temp. (°C)	nicht verbrauchtes 5	7 (%) (cis:trans)	4-Fluor-nonan b) (%)
74:26	Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	DMF/H <sub>2</sub> O e)	20	11	33 (95:5)	—
87:13	Zn	—	iPrOH/H <sub>2</sub> O d)	80	—	—	100
19:81	Li/Hg e)	—	THF	65	—	66 (49:51)	18
87:13	Li/Hg e)	—	THF	65	—	19 (35:65)	63
74:26	Li/Hg e)	LiClO <sub>4</sub>	THF	65	88	8 (58:42)	4
74:26	K/Na f)	—	THF	65	—	57 (69:31)	24
19:81	BPh/Li	—	THF	-78	—	50 (49:51)	35
87:13	BPh/Li	—	THF	-78	—	60 (52:48)	14
74:26	BPh/Li	LiBr	THF	-78	16	74 (72:28)	10
74:26	Nph/Li	—	THF	-78	7	25 (51:49)	12
74:26	Nph/Li a)	—	THF	0	—	49 (52:48)	6
87:13	nBuLi	—	THF	-78	32	—	52
74:26	sBuLi	—	THF	-78	8	8 (60:40)	31 h)
74:26	sBuLi	LiClO <sub>4</sub>	THF	-78	40	8 (59:41)	20 h)
19:81	tBuLi	—	THF	-78	7	11 (52:48)	40
87:13	tBuLi	—	THF	-78	—	10 (52:48)	36

a), c), d), e) und f): s. entsprechende Fußnoten unter Tab. 4.

b) 4-Bromnonan und Nonan wurden in keinem Fall entdeckt (Nachweisgrenze &lt;0,5%).

g) Hergestellt und umgesetzt *in situ*, d. h. durch kräftiges Rühren einer Biphenyl-Lösung in Gegenwart von Lithium-Stückchen und des Dihalogenids bis zur bleibenden Blaufärbung (vgl. S. 1187, Abschnitt b).h) Daneben wurden 13–14% *sec*-Butylbromid identifiziert; in anderen Fällen (Umsetzungen mit *n*- und *tert*-Butyllithium) unterblieben derartige Nachprüfungen.

Tab. 6. Bedingungen und Ergebnisse der Umsetzungen von 4-Brom-6-jodnonan (6, *erythro:threo* = 38:62) mit Enthalgengerierungsmitteln

Reduktions- mittel	Salz- zusätze <sup>a)</sup>	Solvens	Temp. (°C)	nicht ver- brauchtes 6	7 (%) ( <i>cis:trans</i> )	4-Brom- nonan <sup>b)</sup> (%)	Nonan (%)
Cr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	DMF/H <sub>2</sub> O <sup>e)</sup>	20	12	41 (50:50)	—	2
Zn	—	iPrOH/H <sub>2</sub> O <sup>d)</sup>	80	—	89 (75:25)	—	6
Li/Hg <sup>e)</sup>	—	THF	65	—	65 (67:33)	—	14
Li/Hg <sup>e)</sup>	LiClO <sub>4</sub>	THF	65	21	63 (61:39)	12	3
K/Na <sup>f)</sup>	—	THF	65	5	81 (70:30)	—	—
BPh/Li	—	THF	-78	10	74 (59:41)	—	5
Nph/Li	—	THF	-78	3	16 (80:20)	—	—
Nph/Li <sup>g)</sup>	—	THF	0	12	55 (64:36)	5	—
nBuLi	—	THF	-78	—	81 (53:47)	—	—
sBuLi	—	THF	-78	—	48 (80:20)	33	4
sBuLi	LiClO <sub>4</sub>	THF	-78	51	37 (78:22)	15	—
iPrMgCl <sup>h)</sup>	—	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	-78	20	29 (50:50)	10	—

a), c), d), e) und f): s. entsprechende Fußnoten unter Tab. 4.

b) 4-Jodnonan war in keinem Falle nachweisbar.

g) S. entsprechende Fußnote unter Tab. 5.

h) In Gegenwart einer Spur FeCl<sub>3</sub>.

In den Tabellen verwendete Abkürzungen:

iPrOH	= Isopropylalkohol
Glyme	= 1,2-Dimethoxyäthan (Glycoldimethyläther)
BPh/Li	= Biphenyl/Lithium (1:1) <sup>32)</sup>
Nph/Li	= Naphthalin/Lithium (1:1)
TPhE/Li	= Tetraphenyläthylen/Lithium (1:1)
TPhE/Li <sub>2</sub>	= Tetraphenyläthylen/Dilithium (1:2)
TPhE/Na	= Tetraphenyläthylen/Natrium (1:1)
TPhE/Na <sub>2</sub>	= Tetraphenyläthylen/Dinatrium (1:2)
nBuLi	= n-Butyllithium
sBuLi	= <i>sec</i> -Butyllithium
tBuLi	= <i>tert</i> -Butyllithium
iPrMgCl	= Isopropylmagnesiumchlorid

b) *Umsetzung von 4,6-Dibromnonan (4) mit in situ erzeugtem Biphenyl/Lithium-Addukt:* Eine eisgekühlte Mischung aus 0.94 g (0.33 mmol) reinem *dl*-4, 0.25 g Decan (als „innerer Standard“), 0.06 g (0.38 mmol) Biphenyl, 15 mg (2.1 mmol) metallischem Lithium sowie 5 ml Tetrahydrofuran wurde magnetisch (ca. 500 Touren) gerührt. Zu festgelegten Zeitabschnitten entnahm man 1-ml-Proben und hydrolysierte wie oben beschrieben (s. Abschnitt a). Das Ergebnis der gaschromatographischen Auswertung findet sich in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7. Umsetzung zwischen 4,6-Dibromnonan (4) und *in situ* erzeugtem Biphenyl/Lithium-Addukt in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Reaktionsdauer (min)	4 (%) ( <i>meso:dl</i> )	1,2-Dipropylcyclopropan (%) ( <i>cis:trans</i> )
0	100 (0: 100)	0 (—)
10	75 (0: 100)	6 (55: 45)
20	35 (0: 100)	42 (58: 42)
30	8 (0: 100)	70 (58: 42)
40	5 (0: 100)	76 (59: 41)
100	4 (0: 100)	88 (58: 42)

c) *Kontrollversuche:* Das Cyclopropan 7 erwies sich gegenüber n-Butyllithium und Biphenyl/Lithium unter den üblichen Reaktionsbedingungen als völlig beständig. 94% bzw. 95% des eingesetzten Materials wurden zurückgewonnen; die *cis/trans*-Verhältnisse hatten sich nicht geändert.

<sup>32)</sup> Der Versuch, gemäß Literaturangaben (*J. J. Eisch und W. C. Kaska, J. Org. Chem. 27, 3745 (1962)*) das Biphenyl/Lithium-1:2-Addukt herzustellen, mißlang. Zwar erhielt man mit überschüssigem Lithium tatsächlich Lösungen, deren Alkali-Gehalt über den für die Zusammensetzung Biphenyl/Lithium = 1:1 berechneten hinausging; laut Doppel-titration mit 1,2-Dibromäthan zeichneten dafür jedoch ausschließlich Lithium-alkoholate verantwortlich.