

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 9

S. 2797–3154

## Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung an Chlorbutadienen als Syntheseweg für En-ine<sup>1)</sup>

Helmut Fienemann<sup>2)</sup> und Gert Köbrich\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover,  
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

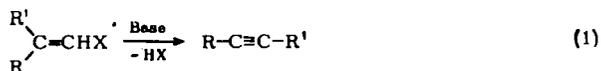
Eingegangen am 10. April 1974

Die Chlorbutadiene **4**, dargestellt aus den stereoisomeren Benzylidenacetonen durch Chlormethylierung, bilden mit *n*-Butyllithium die zugehörigen die tiefer Temperatur stabilen Carbenoide **5**. Deren Thermolyse liefert stereospezifisch die isomeren 1-Phenyl-1-penten-3-ine (**8**); aus den *cis*-Isomeren **5B** entsteht außerdem 2-Methylnaphthalin. Die Gesamtreaktion exemplifiziert einen neuen Syntheseweg zu Alkenylacetylenen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen.

### Fritsch-Buttenberg-Wiechell Rearrangement with Chlorobutadienes. Synthesis of En-ynes<sup>1)</sup>

The chlorobutadienes **4**, obtained from *cis*- and *trans*-benzylideneacetone by chloromethylenation react with *n*-butyllithium to give the carbenoids **5**. These are stable at low temperatures; on thermolysis, they yield stereospecifically the two isomeric 1-phenyl-1-penten-3-ynes (**8**); the *cis*-isomer **5B** also gives 2-methylnaphthalene. The overall reaction is an example of a new synthesis of alkenylacetylenes from  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones.

Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell (FBW)-Umlagerung<sup>3)</sup> (Gl. (1)) beinhaltet im „klassischen“ Falle die Wanderung einer Arylgruppe, doch ist nach neuerer Erkenntnis



beispielsweise auch der Cyclopropylrest schon unter sehr milden Bedingungen umlagerungsfähig<sup>4)</sup>. Es schien uns klärend, ob sich auch (substituierte) Vinylgruppen

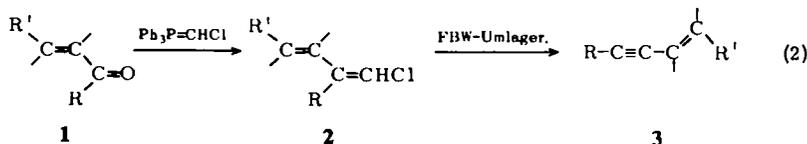
<sup>1)</sup> Stabile Carbenoide, 53; 52. *Mittel.*: G. Köbrich und J. Grosser, *Chem. Ber.* **106**, 2626 (1973).

<sup>2)</sup> H. Fienemann, Diplomarbeit, Techn. Univ. Hannover 1973. Orientierende Versuche s. W. Werner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1972.

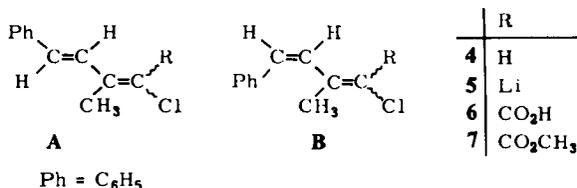
<sup>3)</sup> Übersichten: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); **77**, 75 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972); **4**, 49 (1965); G. Köbrich et al., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967).

<sup>4)</sup> G. Köbrich, D. Merkel und K.-W. Thiem, *Chem. Ber.* **105**, 1683 (1972); G. Köbrich und D. Merkel, *Angew. Chem.* **82**, 257 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 243 (1970).

umlagern können und inwieweit — bejahendenfalls — dabei ihre Konfiguration erhalten bleibt. Im günstigen Falle böte sich, da die als Substrate benötigten 1-Chlorbutadiene **2** aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **1** durch Wittig-Chlormethylenierung leicht zugänglich sind<sup>5,6)</sup>, gemäß Gl. (2) ein Syntheseweg für En-ine **3**<sup>7)</sup>.



Als Modellsubstrate dienten uns die stereoisomeren Benzylidenacetone. Ihre Chlor-methylenierung ergab in befriedigender Ausbeute die Chlorbutadien-Isomerenpaare **4A** bzw. **4B**, in denen laut <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse beidemale das Isomere mit *Z*-Konfiguration an der halogenierten Doppelbindung überwog (64% bei **4A**, 74% bei **4B**). Eine Auftrennung gelang auch gaschromatographisch nicht. Die Zuordnung fußt auf der Erwartung, daß bei *E*-Konfiguration an der trisubstituierten Doppelbindung sowohl das Vinylproton am chlorierten C-Atom als auch die Methylgruppe die größeren chemischen Verschiebungen aufweisen müssen, weil sie sich dann in *cis*-Stellung zur stärker entschirmenden Gruppe befinden (Tabelle)<sup>8)</sup>.



5) 5a) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961). — 5b) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, ebenda **99**, 689 (1966).

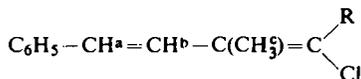
6) G. Köbrich, W. E. Breckhoff und W. Drischel, Liebigs Ann. Chem. **704**, 51 (1967).

7) Um dieses Ziel zu verwirklichen, ist es an sich unerheblich, ob sich die Alkenylgruppe oder aber der Substituent R umlagert. In dieser Arbeit verfolgen wir primär eine mechanistische Frage und wählen daher mit R = CH<sub>3</sub> eine nicht wanderungsbereite Gruppe (s. S. 2800), um die Umlagerungsfähigkeit der Alkenylgruppe zu klären. Eine Umsetzung nach Gl. (2) läßt sich jedoch auch mit **1** = Benzylidenacetophenon (also mit R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) glatt verwirklichen (W. Werner, Lit.<sup>2)</sup>), nur ist hier die Rollenverteilung der beiden  $\beta$ -Substituenten ungeklärt (jedoch durch Isotopenmarkierungsversuche feststellbar<sup>3)</sup>). — Aber auch En-ine-Synthesen nach Gl. (2) an Substraten mit R = H sind möglich; hier bietet sich mechanistisch die an Styrylchlorid zuerst nachgewiesene E2cb-Reaktion an: M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. **100**, 3877, 3893 (1967); Tetrahedron Lett. **1964**, 1945; vgl. G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. **99**, 1773 (1966). Das erste Beispiel für eine Reaktionsfolge nach Gl. (2) mit R = H wurde vor mehreren Jahren in unserem Arbeitskreis am  $\beta$ -Cyclocitral als Substrat **1** aufgefunden<sup>5b)</sup>. Kürzlich haben E. J. Corey und R. A. Ruden, Tetrahedron Lett. **1973**, 1495, die Reaktion auf Grund eines weiteren Beispiels als Methode zur Synthese endständiger (insbesondere *cis*-) En-ine herausgestellt. Unsere Priorität wurde nicht erwähnt, obschon den Autoren unsere Arbeit bekannt war, da sie in einer vorausgegangenen Publikation dieses Arbeitskreises (E. J. Corey und P. L. Fuchs, Tetrahedron Lett. **1972**, 3769) in anderem Zusammenhange zitiert worden war. Wir stellen außerdem richtig, daß die in der Arbeit von Corey und Ruden beschriebene Chlormethylenierung nach einer in Lit.<sup>5a)</sup> und <sup>5b)</sup> angegebenen Vorschrift durchgeführt wurde.

8) Vgl. G. Köbrich und F. Ansari, Chem. Ber. **100**, 2011 (1967).

Wir prüften zunächst, ob sich aus **4** durch Tieftemperaturmetallierung<sup>3,9)</sup> die Carbenoide **5** bereiten ließen, wie dies angesichts früherer positiver Ergebnisse bei einigen anderen Substraten mit Chlorbutadien-Struktur zu erhoffen war<sup>6,10)</sup>. Tatsächlich wurden beide Isomerenpaare **4** bereits bei  $-110^{\circ}\text{C}$  durch *n*-Butyllithium in Trapp-Mischung<sup>3,9)</sup> langsam, aber vollständig metalliert. Bei nachfolgender Carboxylierung resultierten beidemale in 85–90proz. Ausbeute die zugehörigen Carbonsäurepaare **6**. **6A** ließ sich über die säulenchromatographisch trennbaren Methylester **7A** in die einzelnen Isomeren zerlegen.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen **4**, **6** und **7** (100 MHz; Lösungsmittel für **6** [D<sub>4</sub>]Methanol, sonst CCl<sub>4</sub>; chem. Verschiebungen  $\delta$  gegen TMS als inneren Standard)



| Verbindung                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H <sup>a</sup> | H <sup>b</sup> | CH <sub>3</sub> | sonstige H   | J <sub>ab</sub> (Hz) | J <sub>cd</sub> (Hz) |
|---------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|-----------------|--|----------------------|----------------------|
| ( <i>E,E</i> )- <b>4A</b> | } 7.25 (m)                    | } 6.8–6.4 (m)  |                | 1.98 (d)        | =C $\begin{matrix} \text{H}^d \\ \text{Cl} \end{matrix}$ | } 6.16 (m)           | 1.5                  |
| ( <i>Z,E</i> )- <b>4A</b> |                               |                |                | 1.92 (d)        |  |                      |                      |
| ( <i>Z,Z</i> )- <b>4B</b> | } 7.17 (m)                    | } 6.7–6.2 (m)  |                | 2.63 (d)        |  | } 5.85 (m)           | 1.5                  |
| ( <i>E,Z</i> )- <b>4B</b> |                               |                |                | 2.72 (d)        |  |                      |                      |
| ( <i>E,E</i> )- <b>6A</b> | 7.35 (m)                      | 6.94 (d)       | 7.96 (d)       | 2.24 (s)        |  | 16.2                 | —                    |
| ( <i>Z,E</i> )- <b>6A</b> | 7.40 (m)                      | 7.00 (d)       | 7.53 (d)       | 2.30 (s)        |  | 16.2                 | —                    |
| ( <i>Z,Z</i> )- <b>6B</b> | } 7.23 (m)                    | } 6.34 (d)     | } 6.62 (d)     | 2.01 (s)        |  | 12.0                 | —                    |
| ( <i>E,Z</i> )- <b>6B</b> |                               |                |                | 1.87 (s)        | *)   |                      |                      |
| ( <i>E,E</i> )- <b>7A</b> | 7.25 (m)                      | 6.79 (d)       | 8.02 (d)       | 2.20 (s)        | OCH <sub>3</sub>   | 3.76 (s)             | 16.2                 |
| ( <i>Z,E</i> )- <b>7A</b> | 7.30 (m)                      | 6.88 (d)       | 7.50 (d)       | 2.32 (s)        |  | 3.73 (s)             | 16.2                 |
| ( <i>Z,Z</i> )- <b>7B</b> | } 7.19 (m)                    | } 6.33 (d)     | } 6.59 (d)     | 2.04 (s)        |  | 3.74 (s)             | 12.0                 |
| ( <i>E,Z</i> )- <b>7B</b> |                               |                |                | 1.90 (s)        |  | *)                   | 3.71 (s)             |

\*) Der geringe Anteil der Verbindung im Isomerengemisch erlaubt keine genaue Angabe.

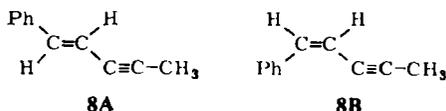
Die Metallierung von **4A** gelang auch bei  $-70^{\circ}\text{C}$  ohne Zersetzung, die Carbenoide **5A** sind also verhältnismäßig stabil. Aus **4B** erhielt man unter gleichen Bedingungen trotz vollständiger Umsetzung nur noch 46% Carbonsäure **6B** neben Thermolyseprodukten. Die größere Zerfallsbereitschaft der Carbenoide **5B** ist zweifellos der stärkeren Gruppenhäufung am Carbenoidkohlenstoff durch die *cis*-ständige Phenylgruppe zuzuschreiben (s. unten), welche den  $\alpha$ -Zerfall begünstigt. Andere Beispiele für diesen sterischen Effekt sind bekannt<sup>3,9)</sup>.

Beim Erwärmen von Lösungen der Carbenoide **5A** auf Raumtemperatur erhielt man das erwartete Phenylpentenin **8A**<sup>11)</sup>, jedoch in nur 14proz. Ausbeute. Hauptprodukt war ein harziges Polymerisat, das offensichtlich unter den Reaktionsbedingungen aus **8A** entstanden war. Setzte man nämlich der Thermolyse von **5A** **8A** zu, so wurde auch dieses nur zu einem kleinen Teil zurückgewonnen.

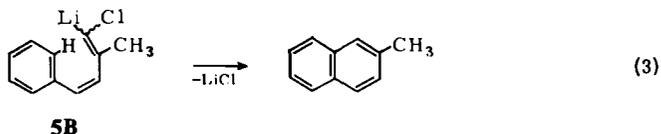
9) G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

10) G. Köbrich und H. Büttner, Tetrahedron **25**, 883 (1969); J. Organomet. Chem. **18**, 117 (1969).

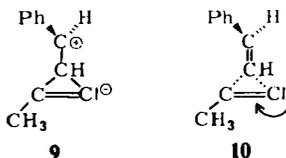
11) H. Igeta, T. Tsuchiya und T. Nakai, Tetrahedron Lett. **1969**, 2667.



Die Thermolyse der Carbenoide **5B** ergab in 65proz. Ausbeute zwei Kohlenwasserstoffe: das bislang nicht bekannte (*Z*)-1-Phenyl-1-penten-3-in (**8B**) und 2-Methylnaphthalin im Verhältnis 1:1. Die zunächst überraschende Bildung des Naphthalins ist als carbenoide CH-Insertion (Gl. (3)) zu interpretieren und bei *cisoider* (richtiger: helikaler) Anordnung der beiden Doppelbindungen von **5B** eine sterisch sehr günstige Alternative zur FBW-Umlagerung, bei der Nebenreaktionen sonst kaum eine Chance haben<sup>3,9)</sup>. Intramolekulare CH-Insertionen mit Alkyldencarbenen kennt man bisher nur bei sp<sup>3</sup>-hybridisierten CH-Valenzen, sie führen hier stets zu Cyclopenten-Derivaten<sup>12)</sup>.



Die aus den beiden Carbenoidpaaren **5** gebildeten Acetylene **8** waren innerhalb der Analysengenauigkeit frei vom jeweils anderen Stereoisomeren (in **8A** war gaschromatographisch 1% **8B** noch sicher nachweisbar und umgekehrt). Dieses Ergebnis wäre trivial, wenn sich jeweils die Methylgruppe umlagerte. Nach früheren Untersuchungen sind aber Methylgruppen unter den obwaltenden, milden Bedingungen nicht zur FBW-Umlagerung fähig<sup>13)</sup>. Demnach dürfte im betrachteten Falle ausschließlich die *cis*- bzw. *trans*-Styrylgruppe zum  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wandern. Dies geschieht zu  $\geq 99\%$  stereospezifisch unter Konfigurationserhaltung an der Doppelbindung.



Nähme die  $\pi$ -Bindung „aktiv“ an der Umlagerung teil, so müßte die zugehörige Zwischenstufe **9** so kurzlebig sein, daß keine Rotation des Carbenium-Ions stattfindet. Allerdings ist die Beteiligung von  $\pi$ -Bindungen auch bei anderen Sextettumlagerungen bislang ungeklärt. Wir bevorzugen die Alternative, bei der lediglich die beiden Elektronen der wandernden  $\sigma$ -Bindung die entscheidende Rolle spielen und der Übergangszustand durch eine Mehrzentrenbindung (Formel **10**) wiederzugeben ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>12)</sup> R. H. Fischer, M. Baumann und G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1207; D. Marx, Diplomarbeit, Techn. Univ. Hannover 1973, und unveröffentlichte Versuche.

<sup>13)</sup> G. Köbrich, H. Heinemann und W. Zündorf, *Tetrahedron* **23**, 565 (1967); G. Köbrich und W. Drischel, ebenda **22**, 2621 (1966).

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*: Schmp. sind korrigiert. Geräte, Vorbehandlung der Lösungsmittel und die Durchführung der Tieftemperaturmetallierungen geschahen nach den früheren, detaillierten Angaben<sup>9,13</sup>. NMR-Spektren wurden mit einem HA 100-Gerät (Varian), IR-Spektren mit einem Gerät 457 (Perkin-Elmer) und UV-Spektren mit einem Gerät 137 UV (Perkin-Elmer) registriert. Die Mol.-Masse aller neuen Verbindungen wurde massenspektrometrisch gesichert (Gerät Varian CH 5).

2. *Darstellung von cis-Benzylidenaceton*: In der Lit. sind die photokatalysierte Isomerisierung von *trans*-Benzylidenaceton, die zu einem Isomerengemisch führt<sup>14</sup>, und die Partialhydrierung von 4-Phenyl-3-buten-2-on mit Pd (5% auf CaCO<sub>3</sub>) beschrieben<sup>15</sup>. Bei eigenen Versuchen verlief die Hydrierung sowohl mit Pd (10% auf CaCO<sub>3</sub>) als auch mit Lindlar-Katalysator (Fluka) zu stürmisch und ließ sich nicht auf der Olefinstufe anhalten. Dies gelang erst bei Verwendung von Lindlar-Katalysator unter Zusatz der zehnfachen Menge Chinolin: 7.2 g Phenylbutinon in 60 ml Petroläther (40–60°C) hydrierte man unter Zusatz von 0.5 g Lindlar-Katalysator und 5.0 g Chinolin in der Schüttelzelle bei Raumtemp. Innerhalb von 40 min wurde 1 Äquiv. H<sub>2</sub> aufgenommen. Die übliche Aufarbeitung ergab in hohen Ausbeuten ein Gemisch der isomeren Benzylidenacetone mit 60–80% *cis*-Anteil. Zur Isomerentrennung diente die Säulenchromatographie (72 × 6 cm für 15 g Substanz) an Kieselgel (0.3–0.5 mm) mit Petroläther (40–60°C) unter Zusatz von 3% Äther. Das reine *cis*-Isomere trat zuerst aus,  $n_D^{20} = 1.5648$  (Lit.: 1.5649<sup>15</sup>).

3. *Darstellung der 1-Chlor-2-methyl-4-phenyl-1,3-butadiene (4)<sup>5b</sup>*: Nach der allgemeinen Vorschrift für die Chlormethylenierung mit Li-Piperidid als Base erhielt man aus den isomeren Benzylidenacetonen nach der Säulenchromatographie **4A** (Ausb. 52–65%) und **4B** (Ausb. 70–76%) in 96–98proz. Reinheit, die man zur Entfernung letzter Verunreinigungen einer verlustreichen Destillation i. Vak. unterwarf (Schaumbildung). Reinausbb. 34% (**4A**) bzw. 50% (**4B**). NMR-Spektrum: Tabelle.

**4A**: (*E,E*) 36%, (*Z,E*) 64%. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  289 nm ( $\epsilon = 30000$ ). – IR (Kapillarfilm): 965 cm<sup>-1</sup> (*trans*-CH=CH).

**4B**: (*E,Z*) 26%, (*Z,Z*) 74%. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  261 nm ( $\epsilon = 12300$ ). Die Isomerenverhältnisse wurden durch Integration der CH<sub>3</sub>-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ermittelt.

Die Verbindungen waren beim Aufbewahren in der Kühltruhe wochenlang beständig, bei Raumtemp. zersetzten sie sich auch im verschlossenen Gefäß allmählich unter Verfärbung (**4A** rascher als **4B**).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Cl (178.7) Ber. C 73.95 H 6.20 Cl 19.84

**4A**: Gef. C 74.10 H 6.18 Cl 19.81

**4B**: Gef. C 74.27 H 6.24 Cl 20.15

4. *Metallierung der Chlorbutadiene 4A*: 1.79 g (10 mmol) **4A** in 25 ml absol. THF versetzte man bei –70°C im Verlaufe von 15 min tropfenweise mit 10.5 mmol n-BuLi (ca. 1.5 M in Hexan), rührte die Mischung (die sich häufig infolge geringfügiger Nebenreaktionen tiefrot färbte) 2 h nach und versetzte sie anschließend mit feingepulvertem, wasserfreiem Trockeneis im Überschuß. Nach dem Aufwärmen trennte man wie üblich<sup>9</sup>) in einen Neutralteil (40 mg, etwas Ausgangsmaterial **4A** enthaltend) und einen Säureauszug; die wäbr. Phase enthielt ≤ 2% Cl<sup>⊖</sup> (bez. auf **4A**). Der Säureauszug hinterließ 1.96 g (88%) fast farblose, unscharf schmelzende Kristalle. Nach vergeblichen Versuchen, die Stereoisomeren durch mehrfaches

<sup>14</sup> G. van Bree, Bull. Soc. Chim. Belges **57**, 71 (1948).

<sup>15</sup> G. Gamboni, V. Theus und H. Schinz, Helv. Chim. Acta **38**, 255 (1955).

Umkristallisieren aus Methanol/Wasser zu trennen (immerhin wurde so das *(Z,E)*-Isomere zu 97% rein erhalten, Schmp. 184–187°C), veresterte man mit äther. Diazomethan und chromatographierte die resultierenden Ester **7A** an Kieselgel (0.063–0.2 mm, Woelm, Säule 3 × 80 cm) mit Petroläther (bis 40°C). Aus 1.90 g Ester erhielt man 0.49 g (*(E,E)*- und 0.94 g (*(Z,E)*)-1-Chlor-2-methyl-4-phenyl-1,3-butadien-1-carbonsäure-methylester (**7A**) jeweils isomerenfrei.

(*(E,E)*-**7A**): Schmp. 32°C. – IR (KBr): 1710 (C=O), 965 cm<sup>-1</sup> (*trans*-CH=CH).

(*(Z,E)*-**7A**): Schmp. 50–51°C (aus Petroläther (bis 40°C)). – IR (KBr): 1700 (C=O), 970 cm<sup>-1</sup> (*trans*-CH=CH).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Tabelle. Die Zuordnung der Isomeren folgt aus der hohen chemischen Verschiebung des Vinylprotons H<sup>b</sup> von (*(E,E)*-**7A** infolge des Anisotropieeffektes der benachbarten Estergruppe.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub> (236.7) Ber. C 65.97 H 5.54 Cl 14.98

(*(E,E)*-**7A**): Gef. C 66.04 H 5.70 Cl 14.77

(*(Z,E)*-**7A**): Gef. C 65.77 H 5.57 Cl 14.89

Zur Gewinnung der einzelnen Carbonsäuren **6A** verseifte man je 0.48 g (2 mmol) **7A**-Isomeres mit 2.2 g (7 mmol) Ba(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O in 15 ml Äthanol und 20 ml Wasser (14 h Kochen unter Rückfluß). Nach vorsichtigem Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Die freigesetzten Carbonsäuren **6A** nahm man in Äther auf und reinigte sie, indem man sie mit gesättigter, wäßr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung behandelte und sie nach Ansäuern dieses Extraktes mit verd. Schwefelsäure erneut in frischen Äther überführte. Die nach dem Entfernen des Solvens hinterbleibenden Säuren wurden aus Methanol/Wasser umkristallisiert; zartgelbe Kristalle, Ausb. ca. 40%.

(*(E,E)*-**6A**): Schmp. 167–169°C. – IR (KBr): 1670 (C=O), 975 cm<sup>-1</sup> (*trans*-CH–CH).

(*(Z,E)*-**6A**): Schmp. 185–187°C. – IR (KBr): 1685 (C=O), 965 cm<sup>-1</sup> (*trans*-CH–CH).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub> (222.7) Ber. C 64.73 H 4.98 Cl 15.92

(*(E,E)*-**6A**): Gef. C 64.41 H 4.97 Cl 15.52

(*(Z,E)*-**6A**): Gef. C 64.90 H 4.80 Cl 16.03

Die Metallierung von **4A** in Trapp-Mischung<sup>3,9)</sup> bei –110°C (Wartezeit bis zur Carboxylierung 25 h) führte zur gleichen **6A**-Ausbeute (Isomerengemisch).

5. *Metallierung der Chlorbutadiene* **4B**: 0.90 g (5.0 mmol) **4B** metallierte man in 30 ml Trapp-Mischung<sup>3,9)</sup> mit 5.3 mmol n-BuLi (25 h bei –110°C). Nach Carboxylierung und üblicher Aufarbeitung erhielt man 1.0 g (85%) farblose, feste Carbonsäure **6B**. Man überführte sie mit äther. Diazomethan in die Ester **7B**, die man am Kugelrohr destillierte; farbloses Öl.

IR (Kapillarfilm): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O). Die Isomeren waren auch gaschromatographisch nicht trennbar. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle) lagen (*(Z,Z)*- und (*(E,Z)*-**7B** im Verhältnis 83:17 vor (ermittelt durch Integration des Signals der CH<sub>3</sub>-Gruppe; Zuordnung wie bei Vers. 4.).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub> (236.7) Ber. C 65.97 H 5.54 Cl 14.98 Gef. C 66.10 H 5.61 Cl 14.86

6. *Thermolyse der Carbenoide* **5A**: 1.79 g (10 mmol) nach Vers. 4. bei –70°C metalliertes **4A** erwärmte man über Nacht (im Kältebad) auf Raumtemp. Man verteilte zwischen Wasser und Äther und erhielt als Rückstand der organ. Phase ein rotbraunes Öl, aus dem man durch Kugelrohrdestillation 0.20 g (14%) (*(E)*-1-Phenyl-1-penten-3-in (**8A**) als farbloses Öl abtrennte.  $n_D^{20} = 1.6178$ .

IR (Kapillarfilm): 2220  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.36\text{--}7.08$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.74 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, Vinyl-H neben Phenyl), 5.98 (1H, dq,  $J = 16.2$  und 2.2 Hz, Vinyl-H neben  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) und 1.94 ppm (3H, d,  $J = 2.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), in guter Übereinstimmung mit den Lit.-Angaben<sup>11)</sup>.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$  (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.80 H 7.04

In der wäßr. Phase des Reaktionsansatzes ermittelte man 100%  $\text{Cl}^\ominus$  (bez. auf eingesetztes **4A**).

7. *Thermolyse der Carbenoide 5B*: 1.43 g (8.0 mmol) **4B** in 25 ml THF metallierte man bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 8.2 mmol n-BuLi. Man ließ 9 h bei  $-70^\circ\text{C}$  nachrühren (nach 3 h waren noch 20% Substrat **4B** nachweisbar) und erwärmte die tiefgrüne Mischung über Nacht im Kühlbad auf Raumtemp. Man verteilte zwischen Äther und Wasser (das nachher 100%  $\text{Cl}^\ominus$  enthielt) und erhielt aus der organ. Phase 1.23 g gelbrotes Öl, nach der Kugelrohrdestillation 0.74 g (65%) farblose Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm je zur Hälfte aus (*Z*)-1-Phenyl-1-penten-3-in (**8B**) und 2-Methylnaphthalin bestand (ermittelt aus Eichkurven mit den reinen Komponenten). Die präparative Trennung gelang durch Säulenchromatographie ( $3 \times 75$  cm) an Kieselgel (0.063–0.2 mm, Woelm). Mit Petroläther ( $40\text{--}60^\circ\text{C}$ ) wurden zunächst 0.34 g 2-Methylnaphthalin vom Schmp.  $33^\circ\text{C}$  (identifiziert durch Mischprobe sowie IR- und NMR-Spektrenvergleich) und danach 0.35 g **8B** als farblose Flüssigkeit eluiert,  $n_D^{20} = 1.5995$ .

IR (Kapillarfilm): 2255 und 2205  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.82\text{--}7.63$  und  $7.34\text{--}7.10$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.41 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, Vinyl-H neben Phenyl), 5.52 (1H, dq,  $J = 12.0$  und 2.8 Hz, Vinyl-H neben  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) und 2.01 ppm (3H, d,  $J = 2.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$  (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.73 H 6.98

[140/74]