

## Halogenmethylenierungen von Carbonylverbindungen

Peter Entmayr\* und Gert Köbrich†

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

Eingegangen am 27. Oktober 1975

Die Addition von Dichlormethylolithium an Carbonylverbindungen ergibt die Li-Alkoxide 2, deren Trimethylsilylierung die Silyläther 3 liefert (Tab. 1). Die Bereitschaft der  $\text{CHCl}_2$ -Gruppierung zum Wasserstoff-Metall-Austausch läßt sich zur Darstellung von Dichlorolefinen 5 ausnutzen (Tab. 2). Addiert man Dibrommethylolithium (6) an Carbonylverbindungen, so lassen sich die Li-Alkoxide 7 ebenfalls als Trimethylsilyläther 8 abfangen (Tab. 3). Je nach Wahl der metallorganischen Base erhält man aus 8 Monobromolefine 9 (Tab. 5) oder Dibromolefine 10 (Tab. 4). Sowohl aromatische als auch aliphatische und alicyclische Carbonylverbindungen können auf dem Weg über ihre Silyläther in die zugehörigen Halogenolefine verwandelt werden. Sterische und elektronische Faktoren setzen dem Verfahren Grenzen.

### Halogenmethylenations of Carbonyl Compounds

The Li alkoxides 2, formed from dichloromethylolithium and carbonyl compounds, yield the silyl ethers 3 (table 1) on treatment with trimethylchlorosilane. The ease of metalation of the  $\text{CHCl}_2$ -group can be utilized in preparing chlorolefins 5 (table 2). On addition of dibromomethylolithium (6) to carbonyl compounds the Li alkoxides 7 can be intercepted as trimethylsilyl ethers 8, too (table 3). According to the kind of organometallic base monobromoolefins 9 (table 5) or dibromoolefins 10 (table 4) can be prepared. This procedure allows to transform aromatic as well as aliphatic and alicyclic carbonyl compounds into the corresponding vinyl halides. The scope is set by steric and electronic effects.

Die Addition von Dichlormethylolithium an Carbonylverbindungen 1 ergibt bekanntlich<sup>1)</sup> die zugehörigen Li-Alkoxide 2, die nach der Hydrolyse in die entsprechenden Alkohole 4 umgewandelt werden können. Aus 4 lassen sich – für  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Aryl}$  – durch Dehydratisierung leicht die Chlorolefine 5 herstellen<sup>2, 3)</sup>. Um das Eliminierungsverfahren zu 5 auf beliebige aliphatische Ketone ausdehnen zu können, setzten wir die Trimethylsilyläther 3 – aus 2 und Trimethylchlorsilan bei  $0^\circ\text{C}$  – mit metallorganischen Basen um. Es zeigt sich, daß nach der Abstraktion des Protons  $\text{H}_\alpha$  in 3 eine  $\beta$ -Eliminierung auch bei nichtaromatischen Ketonen in der gewünschten Richtung abläuft. Die Deprotonierung mit *n*-Butyllithium erfolgt bei  $-90^\circ\text{C}$ . Der bei Metallierungsreaktionen im allgemeinen als Lösungsmittel verwendeten Trapp-Mischung<sup>4)</sup> (s. exp. Teil) muß weiterer

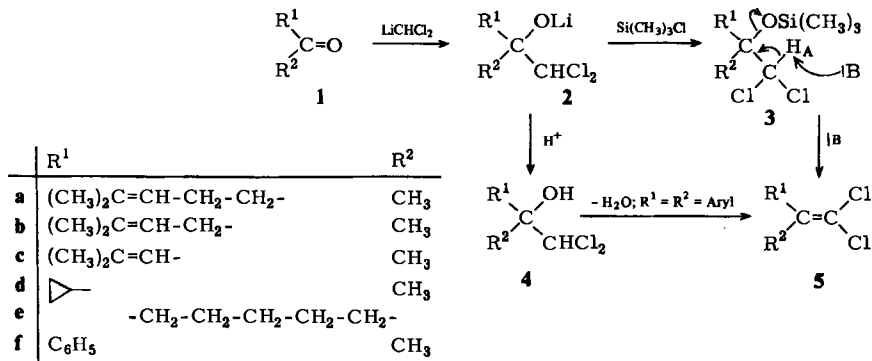
<sup>1)</sup> G. Köbrich, J. Grosser und W. Werner, Chem. Ber. 106, 2610 (1973).

<sup>2)</sup> G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, ebenda 100, 961 (1967).

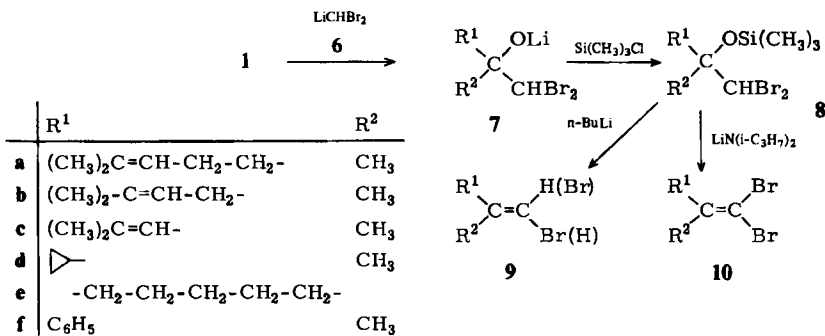
<sup>3)</sup> Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 84, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 473 (1972).

<sup>4)</sup> G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1966).

Petroläther hinzugefügt werden, um den stabilisierenden Einfluß des Tetrahydrofurans (THF) auf Lithiumorganyle<sup>5)</sup> zu vermindern und damit die  $\beta$ -Eliminierung zu erleichtern. Diese für optimal befundenen Reaktionsbedingungen haben wir auf eine Anzahl gängiger Carbonylverbindungen übertragen. Analytische und physikalische Daten sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.



Diese Ergebnisse waren uns Anlaß, auf entsprechendem Wege zu Monobromolefinen und besonders zu Dibromolefinen zu gelangen, für deren Darstellung die Literatur bisher kein allgemein anwendbares Verfahren bereithält<sup>6-9)</sup>. Das benötigte Dibrommethylithium (**6**) läßt sich sehr rein in einfacher Weise aus Methylendibromid und dem ausschließlich metallierend wirkenden Lithiumdiisopropylamid bereiten<sup>10)</sup>. Die Addition von **6** an **1** ist unproblematisch und die Trimethylsilylierung der Alkoxide **7** liefert



in meist guten Ausbeuten die Silyläther **8** (Tab. 3). Alle Operationen müssen bei  $-100^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Die Metallierung der Dibrommethylgruppe gelingt wiederum mit Lithiumdiisopropylamid und die Thermolyse des Lithiumorganyls **8** (Li statt H)

<sup>5)</sup> G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 969.

<sup>6)</sup> F. Ramirez, N. B. Desai und N. McKelvie, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1745 (1962).

<sup>7)</sup> D. Seyferth, J. K. Heeren, G. Singh, S. O. Grim und W. B. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **5**, (3), 267 (1966).

<sup>8)</sup> D. Seyferth, H. D. Simmons jr. und L. J. Todd, *J. Organomet. Chem.* **2**, 282 (1965).

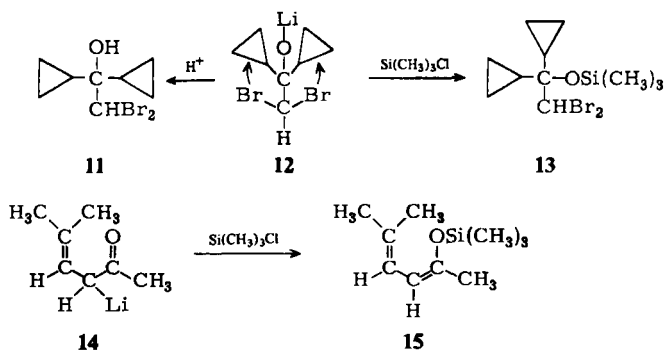
<sup>9)</sup> D. Seyferth, S. O. Grim und T. O. Read, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1510 (1960).

<sup>10)</sup> J. Villieras, C. Baquet, D. Masure und J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **50**, C7-C11 (1973).

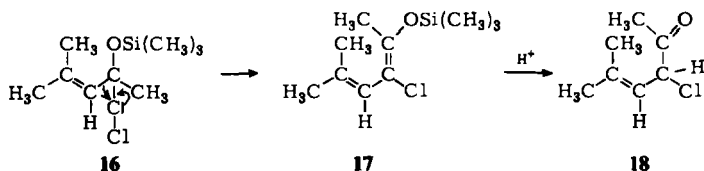
ergibt die erwarteten Dibromolefine **10** (Tab. 4). Wählt man statt des Li-Amids *n*-BuLi als Protonenacceptor, so wird überraschend glatt eines der beiden Br-Atome in **8** gegen Lithium ausgetauscht. Diese als Halogen-Metall-Austausch bekannte Reaktion<sup>11)</sup> führt in sehr guten Ausbeuten zu *cis-trans*-Gemischen von Monobromolefinen **9** und eröffnet eine weitere Synthesemöglichkeit für diese Verbindungsklasse<sup>12, 13, 14)</sup>.

Die Grenzen der Verfahren zu Halogenmethylenierungen von Carbonylverbindungen sind bedingt durch sterische und elektronische Effekte.

Dibrommethylithium läßt sich glatt an Dicyclopropylketon **1** ( $R^1 = R^2 = \text{Cyclopropyl}$ ) addieren. Das Li-Alkoxid **12** kann wohl in guten Ausbeuten zum Alkohol **11**



hydrolysiert werden<sup>15)</sup>, das recht voluminöse Trimethylchlorsilan reagiert jedoch mit **12** nur in 3% Ausbeute zu **13**. Vermutlich verdrängen die Bromatome – im Gegensatz zur entsprechenden Chlor-Verbindung<sup>1)</sup> – die Cyclopropylgruppen so stark aus ihrer Normallage, daß das Reaktionszentrum am Alkoholat-Ion größeren Gruppen versperrt bleibt.



Ähnlich wie beim Campher (hier aus sterischen Gründen<sup>15)</sup>) wird das Methylhexanon **14** (H statt Li) durch Dichlormethylithium enolisiert. Das resonanzstabilisierte Enolat-Ion ergibt mit Trimethylchlorsilan nur 25% **3b** und hauptsächlich den Enoläther **15** (nur bei nichtwäßriger Aufarbeitung; sonst Hydrolyse zum Keton)<sup>15)</sup>.

<sup>11)</sup> U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S. 93 ff., Thieme, Stuttgart 1970.

<sup>12)</sup> G. Köbrich, Angew. Chem. **74**, 33 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 51 (1962).

<sup>13)</sup> M. S. Newman und C. D. Beard, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5677 (1969).

<sup>14)</sup> M. S. Newman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4309 (1970).

<sup>15)</sup> Dissertation P. Entmayr, Techn. Univ. Hannover 1975.

Bei der Metallierung von **3c** erfolgt keine  $\beta$ -Eliminierung sondern eine LiCl-Abspaltung, **16**. Durch Wanderung der Dimethylvinylgruppe entsteht zunächst der Enoläther **17**, der leicht zum  $\alpha$ -Chlorketon **18** hydrolysiert<sup>15)</sup>.

Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren sollten die Halogenmethylenierungen zu Dichlor-, Dibrom- und Monobromolefinen eine breite Anwendung finden können.

## Experimenteller Teil

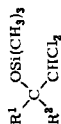
1. *Allgemeines:* Alle metallorganischen Umsetzungen wurden gemäß früheren detaillierten Angaben<sup>3,5)</sup> bei striktem Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß unter N<sub>2</sub>-Schutzgas im Dreihalskolben ausgeführt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren registrierte man mit einem HA 100-Gerät (Varian) und IR-Spektren mit einem Gerät 457 (Perkin-Elmer). Die Mol.-Masse aller neuen Verbindungen wurde massenspektroskopisch gesichert; Gerät Varian CH 5.

2. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dichlorsilyläther 3:* 5.1 g (60 mmol) trockenes Dichlormethan in 120 ml Trapp-Mischung versetzt man bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in etwa 30 min mit 50 mmol n-BuLi und rührt 30 min nach, bevor man bei der gleichen Temperatur eine Lösung von 50 mmol Carbonylverbindung **1** in 30 ml wasserfreiem Äther langsam zutropft. Man hält weitere 2 h bei  $-100^{\circ}\text{C}$ , erwärmt dann auf  $0^{\circ}\text{C}$  und tropft 100 mmol Trimethylchlorsilan hinzu. Nach 1 h wird die nun klare Lösung mit einem Bodensatz von LiCl auf Raumtemp. gebracht und hydrolysiert. Die abgetrennte organische Phase wird mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und im Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Bei der Darstellung von **3e** muß eine wäßrige Aufarbeitung unterbleiben. Hier wird die organische Phase vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Petroläther versetzt und vom abgeschiedenen LiCl filtriert. Alle Verbindungen werden durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (bei **3e** wird das Kieselgel mit 10% H<sub>2</sub>O desaktiviert) – Woelm, neutral, 0.05–0.2 mm, Petroläther (40–60°C) als Laufmittel (Tab. 1).

3. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dichlorolefine 5:* Zu 10 mmol Dichlorsilyläther **3** in 30 ml THF, 30 ml Äther und 15 ml Petroläther werden bei  $-90^{\circ}\text{C}$  (für **3a** und **3e**  $-110^{\circ}\text{C}$ ) 15 mmol n-BuLi getropft – schwache Gelbfärbung. Es wird 1 h nachgerührt, auf Raumtemp. erwärmt und aufgearbeitet. **5b** und **5f** lassen sich chromatographisch an desakt. Kieselgel reinigen (10% H<sub>2</sub>O), **5d** destilliert an einer Mikropaltrrohrkolonne bei Sdp.  $56^{\circ}\text{C}/12$  Torr und für **5a** bzw. **5e** ist eine präparative Gaschromatographie erforderlich. Die optimalen Bedingungen für das Gerät Autoprep A 700 der Firma Varian Aerograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und H<sub>2</sub> als Trägergas ergeben sich wie folgt: **5a:** Injektortemp.  $275^{\circ}\text{C}$ , Detektortemp.  $255^{\circ}\text{C}$ , Säulentemp.  $205^{\circ}\text{C}$ , Säule SE 30 30% 6 m, Strömungsgeschwindigkeit 0.5–1 ml/s. **5e:** Injektortemp.  $275^{\circ}\text{C}$ , Detektortemp.  $210^{\circ}\text{C}$ , Säulentemp.  $175^{\circ}\text{C}$ , Säule SE 30 30% 6 m, Strömungsgeschwindigkeit 0.5–1 ml/s (Tab. 2).

4. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dibromsilyläther 8:* 5.50 g trockenes Diisopropylamin (55 mmol) in 200 ml Trapp-Mischung versetzt man bei  $-5$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  mit 50 mmol n-BuLi (1.6–1.8 M in n-Hexan) und rührt 1 h nach – leichte Gelbfärbung. Nach dem Abkühlen auf  $-100^{\circ}\text{C}$  gibt man innerhalb 45 min 13.5 g Dibrommethan (50% Überschuß) in 30 ml wasserfreiem Äther hinzu und rührt eine weitere Stunde. Dann hat sich die hellgelbe Suspension des Dibrommethylithiums (**6**) gebildet. Nach der Zugabe von 50 mmol Carbonylverbindung **1** in 50 ml Äther hat sich bald die Suspension in eine klare gelbe Lösung verwandelt. Nun versetzt man bei gleicher Temp. mit 100 mmol Trimethylchlorsilan und erwärmt langsam auf Raumtemp. Nach der Hydrolyse wird normal aufgearbeitet. Für **8e** gilt das unter 2. beschriebene nichtwäßrige Aufarbeitungsverfahren. Die Reinigung aller Verbindungen erfolgt an mit 20% H<sub>2</sub>O desakt. Kieselgel (Tab. 3).

Tab. 1. Eigenschaften der Trimethylsilyläther 3



Nr.	-trimethylsilyl-äther	Ausb. (%)	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten			$\delta$ (ppm) (gegen TMS; in $\text{CCl}_4$ ; 100 MHz)
					C	H	Cl	
<b>3a</b>	(1-Dichlormethyl-1,5-dimethyl-4-hexenyl)-	77	1.4615	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (283.2)	Ber. 50.88	8.53	25.02	5.51 (s, $\text{CHCl}_2$ ), 5.06 (t, $\text{C}=\text{CH}$ , $J = 7.1$ Hz), 1.7–2.1 (breit, $2\text{CH}_2$ ), 1.65 (s), 1.57 (s), 1.37 (s), je 1 $\text{CH}_3$ , 0.14 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
					Gef. 50.90	8.58	24.76	
<b>b</b>	(1-Dichlormethyl-1,4-dimethyl-3-pentenyl)-	25 <sup>a)</sup>	1.4618	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (269.3)	Ber. 49.06	8.23	26.33	5.47 (s, $\text{CHCl}_2$ ), 5.15 (t, $\text{C}=\text{CH}$ , $J = 7.2$ Hz), 2.3–2.5 (breit, $\text{CH}_2$ ), 1.71 (s), 1.58 (s), 1.37 (s), je 1 $\text{CH}_3$ , 0.14 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
					Gef. 49.54	8.00	26.27	
<b>c</b>	(1-Dichlormethyl-1,3-dimethyl-2-butenyl)-	62	1.4615	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (255.1)	Ber. 47.05	7.89	27.77	5.60 (s, $\text{CHCl}_2$ ), 5.26 (m, $\text{C}=\text{CH}$ ), 1.86 und 1.75 (d, je 1 $\text{CH}_3$ , $J = 1.2$ Hz), 1.53 (s, $\text{CH}_3$ ), 0.13 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
					Gef. 47.01	8.02	27.44	
<b>d</b>	[1-Cyclopropyl-1-(dichlormethyl)äthyl]-	48	1.4579	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (241.1)	Ber. 44.81	7.52	29.39	5.54 (s, $\text{CHCl}_2$ ), 1.36 (s, $\text{CH}_3$ ), 0.95–1.27 (m, 1 Cyclopropyl-H), 0.25–0.50 (m, 4 Cyclopropyl-H), 0.12 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
					Gef. 44.92	7.60	29.44	
<b>e</b>	[1-(Dichlormethyl)-cyclohexyl]-	75	1.4732	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (255.1)	Ber. 47.05	7.89	27.77	5.58 (s, $\text{CHCl}_2$ ), $\approx 1.6$ (s, sehr breit, $5\text{CH}_2$ ), 0.20 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
					Gef. 47.26	8.06	27.68	
<b>f<sup>b)</sup></b>	( $\alpha$ -Dichlormethyl- $\alpha$ -methylbenzyl)-	64	1.5046	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (277.1)	Ber. 51.97	6.56	25.57	7.25 (s, breit, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.62 (s, $\text{CHCl}_2$ ), 1.84 (s, $\text{CH}_3$ ), 0.05 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
					Gef. 51.92	6.50	25.65	

<sup>a)</sup> Konkurrenzreaktion ist die Deprotonierung in Allylstellung unter Ausbildung eines resonanzstabilisierten Enolat-Ions.

<sup>b)</sup> Lit.- $n_D^{20}$  1.5040, G. Köbrich, J. Gresser und W. Werner, Chem. Ber. 106, 2610 (1973).

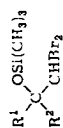


Tab. 2. Eigenschaften der Dichlorolefine 5

Nr.	Name	Ausb. (%)	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten			$\delta$ (ppm) (gegen TMS; in $\text{CCl}_4$ ; 100 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR-Daten (gegen TMS; in $\text{CCl}_4$ ; 100 MHz)
					C	H	Cl		
<b>5 a</b>	1,1-Dichlor-2,6-dimethyl- 1,5-heptadien	56	1.4822	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (193.0)	Ber. 55.97 Gef. 56.11	7.30 7.35	36.72 36.04	5.05 (t, C=CH, breit, mit Fernkoppl. $J = 7.2$ Hz), 2.0–2.35 (breit, 2 $\text{CH}_2$ ), 1.85 (s), 1.67 (s), 1.60 (s), je 1 $\text{CH}_3$	
<b>b</b>	1,1-Dichlor-2,5-dimethyl- 1,4-hexadien	35	1.4881	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (179.0)	Ber. 53.65 Gef. 53.55	6.75 6.73		(90 MHz) 5.04 (t, C=CH, mit Fernkoppl. $J = 1.1$ Hz), 2.91 (d, $\text{CH}_2$ ) [ $J = 7.2$ Hz], 1.82 und 1.66 (s, je 1 $\text{CH}_3$ ), 1.71 (d, Fernkoppl. $\text{CH}_3$ )	
<b>d</b>	1,1-Dichlor-2-cyclopropyl- 1-propen	48	1.4998	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2$ (150.9)	a)			1.79–2.07 (m, 1 Cyclopropyl-H), 1.47 (s, $\text{CH}_3$ ), 0.48–0.81 (m, 4 Cyclopropyl-H)	
<b>e</b>	(Dichlormethylen)- cyclohexan	46	1.5079	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (165.0)	b)			2.36 (s, breit, 2 $\text{CH}_2$ ), 1.56 (s, breit, 3 $\text{CH}_2$ )	
<b>f</b>	$\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -methylstyrol	51	1.5594	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$ (174.9)	Ber. 57.78 Gef. 57.84	4.31 4.42	37.90 37.57	7.25 (s, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.19 (s, $\text{CH}_3$ )	

a) Analytische Daten: A. D. Ketley, A. J. Berlin, E. Gorman und L. P. Fischer, J. Org. Chem. **31** (1), 305 (1966).

b) S. Lit. 8, 9).

Tab. 3. Eigenschaften der Trimethylsilyläther **8**

Nr.	-trimethylsilyl-äther	Ausb. (%)	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten C H Br	$^1\text{H-NMR-Daten}$ $\delta$ (ppm) (gegen TMS; in $\text{CCl}_4$ ; 100 MHz)
<b>8a</b>	(1-Dibrommethyl-1,5-dimethyl-4-hexenyl)-	65	1.4900	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{OSi}$ (372.1)	Ber. 38.72 6.49 42.93 Gef. 38.72 6.52 42.89	5.52 (s, $\text{CHBr}_2$ ), 5.06 (t, mit Fernkoppl. $\text{C}=\text{CH}$ , $J = 7.2$ Hz), 1.55–1.9 (breit, $2\text{CH}_2$ ), 1.50 (s), 1.43 (s), 1.29 (s), je 1 $\text{CH}_3$ , 0.15 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
<b>b</b>	(1-Dibrommethyl-1,4-dimethyl-3-pentenyl)-	25	1.4893	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{OSi}$ (358.1)	Ber. 36.88 6.19 44.61 Gef. 37.33 6.19 43.99	5.49 (s, $\text{CHBr}_2$ ), 5.2 (t, mit Fernkoppl. [ $J = 1.2$ Hz], $\text{C}=\text{CH}$ , $J = 7.5$ Hz), 2.35–2.55 (breit, $\text{CH}_2$ ), 1.69 (s), 1.58 (s), 1.43 (s), je 1 $\text{CH}_3$ , 0.15 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
<b>c</b>	(1-Dibrommethyl-1,3-dimethyl-2-butenyl)-	69	1.4921	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{OSi}$ (344.1)	Ber. 34.87 5.98 46.36 Gef. 34.89 5.85 46.36	5.56 (s, $\text{CHBr}_2$ ), 5.31 (m, $\text{C}=\text{CH}$ , Fernkoppl. $J = 1.1$ Hz), 1.83 und 1.69 (2d, je 1 $\text{CH}_3$ , $J = 1.1$ Hz), 1.60 (s, $\text{CH}_3$ ), 0.13 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
<b>d</b>	[1-Cyclopropyl-1-(dibrommethyl)äthyl]-	46	1.4920	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{OSi}$ (330.0)	Ber. 32.74 5.49 48.40 Gef. 32.95 5.60 48.09	5.45 (s, $\text{CHBr}_2$ ), 1.39 (s, $\text{CH}_3$ ), 1.06–1.34 (m, 1 Cyclopropyl-H), 0.27–0.52 (m, 4 Cyclopropyl-H), 0.14 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
<b>e</b>	[1-(Dibrommethyl)-cyclohexyl]-	46	1.5072	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{OSi}$ (344.1)	Ber. 34.87 5.98 46.36 Gef. 35.28 5.72 46.42	5.57 (s, $\text{CHBr}_2$ ), $\approx 1.7$ (m, breit, $2\text{CH}_2$ ), $\approx 1.5$ (m, breit, $3\text{CH}_2$ ), 0.22 (s, $3\text{SiCH}_3$ )
<b>f</b>	( $\alpha$ -Dibrommethyl- $\alpha$ -methylbenzyl)-	64	1.5323	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{OSi}$ (366.0)	Ber. 39.36 4.95 43.64 Gef. 39.53 4.82 43.48	7.40 (s, breit, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.74 (s, $\text{CHBr}_2$ ), 1.99 (s, $\text{CH}_3$ ), 0.03 (s, $3\text{SiCH}_3$ )

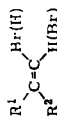


Tab. 4. Eigenschaften der Dibromolefine 10

Nr.	Name	Ausb. (%)	$n_D^{20}$	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten <sup>a)</sup> C H	<sup>1</sup> H-NMR-Daten $\delta$ (ppm) (gegen TMS; in CCl <sub>4</sub> ; 100 MHz)
<b>10 a</b>	1,1-Dibrom-2,6-dimethyl- 1,5-heptadien	58	1.5229	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> (281.9)		5.07 (t, breit, mit Fernkopl. $J = 1.3$ Hz), $\approx 2.2$ (breit, 2 CH <sub>2</sub> ), 1.85 (s), 1.66 (s), 1.58 (s), je 1 CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	1,1-Dibrom-2,5-dimethyl- 1,4-hexadien	65	1.5280	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> (267.9)		5.03 (t, mit Fernkopl. [ $J = 1.3$ Hz], C=CH, $J = 7.0$ Hz), 2.93 (d, CH <sub>2</sub> ), 1.82 (s), 1.71 (s), 1.66 (s), je 1 CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	1,1-Dibrom-2-cyclopropyl- 1-propen	35	1.5302	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> (239.9)	Ber. 30.02 3.33 Gef. 30.09 3.25	1.80–2.12 (m, 1 Cyclopropyl-H), 1.44 (s, CH <sub>3</sub> ), 0.45–0.85 (m, 4 Cyclopropyl-H)
<b>e</b>	(Dibrommethyl)- cyclohexan	61	1.5548	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> (253.9)		$\approx 2.3$ (breit, 3 CH <sub>2</sub> ), $\approx 1.5$ (breit, 2 CH <sub>2</sub> )
<b>f</b>	$\beta$ , $\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methylstyrol	59	1.5956	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> (275.9)	Ber. 39.17 2.92 Gef. 39.15 2.98	7.27 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 2.20 (s, CH <sub>3</sub> )

<sup>a)</sup> Sehr empfindliche Substanzen; z. T. keine Analysendaten.





Tab. 5. Eigenschaften der Monobromolefine 9

Nr.	Name	Ausb. (%)	$n_D^{20}$ a)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten <sup>b)</sup>			$\delta$ (ppm) (gegen TMS; in CCl <sub>4</sub> ; 100 MHz)	<sup>1</sup> H-NMR-Daten <sup>c)</sup>
					C	H	Br		
9a	1-Brom-2,6-dimethyl-1,5-heptadien	85		C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Br (203.0)	Ber. 53.15 Gef. 53.21	7.30 7.44	39.24 39.33	5.83 (q, C=CHBr, J = 1.5 Hz), 5.10 (t, mit Fernkopl. C=CH, breit), 2.12 (2CH <sub>3</sub> , überlappt), 1.74 (d, CH <sub>3</sub> , J = 1.4 Hz), 1.66 (s), 1.59 (s), je 1CH <sub>3</sub>	
b	1-Brom-2,5-dimethyl-1,4-hexadien	78		C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> Br (189.0)	Ber. 50.81 Gef. 50.67	6.92 6.86	42.25 41.25	5.75 (m, CHBr <sub>2</sub> ), 5.0 (t, C=CH, sehr breit, mit Fernkopl.), 2.7 und 2.84 (2d, CH <sub>3</sub> , J = 7.5 Hz), $\approx$ 1.7 (3CH <sub>3</sub> , überlappt)	
c	1-Brom-2,4-dimethyl-1,3-pentadien	52		C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> Br (175.0)				5.87 (q, C=CHBr, J = 1.4 Hz), 5.51 und 5.63 (2s, C=CH, mit Fernkopl.), 1.65–1.9 (3CH <sub>3</sub> , überlappt)	
d	1-Brom-2-cyclopropyl-1-propen	81		C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Br (160.9)	Ber. 44.74 Gef. 45.15	5.63 5.75		(90 MHz) 5.86 (m, C=CHBr, J = 1.4 Hz), 1.83 bis 2.22 (m, 1 Cyclopropyl-H), 1.46 und 1.67 (2d, CH <sub>3</sub> , J = 1.4 Hz), 0.46–0.81 (m, 4 Cyclopropyl-H)	
e	(Brommethyl)-cyclohexan	75	1.5099	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> Br (175.0)				5.77 (q, C=CHBr, mit Fernkopl., J = 1.0 Hz), 2.14–2.28 (m, breit, 2CH <sub>2</sub> ), 1.53 (s, breit, 3CH <sub>2</sub> )	
f	$\beta$ -Brom- $\alpha$ -methylstyrol	93		C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br (196.9)				7.22 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 6.13 (q, C=CHBr), 2.17 (d, CH <sub>3</sub> ) [J = 1.5 Hz]	

a) Die Zusammensetzung der *cis-trans*-Gemische wurde nicht bestimmt.

b) Vgl. Fußnote Tab. 4.

c) Bedingt durch *cis-trans*-Isomerie erscheinen einige Signale doppelt.

d) Lit.-Daten, J. Wolinsky und K. L. Erikson, J. Org. Chem. 30, 2208 (1965).

e) Analytische Daten, Dissertation K. Flory, Univ. Heidelberg 1964.

5. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der olefinischen Dibromide 10*: 1.34 g Diisopropylamin (33% Überschuß) werden in 40 ml THF, 40 ml Äther und 20 ml Petroläther vorgelegt und bei  $-5$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  mit 13 mmol n-BuLi zur Reaktion gebracht. Nach 1 h wird auf  $-100^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und langsam 10 mmol Dibromsilyläther **8** in 20 ml Äther zugetropft. Nach einer weiteren Stunde wird die gelbe Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und wie üblich aufgearbeitet. Alle Verbindungen werden an desakt. Kieselgel (20%  $\text{H}_2\text{O}$ ) gereinigt (Tab. 4) und müssen lichtgeschützt aufbewahrt werden.

6. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der olefinischen Monobromide 9*: 10 mmol Dibromsilyläther **8** in 25 ml THF, 25 ml Äther und 12.5 ml Petroläther werden bei  $-100^{\circ}\text{C}$  mit 10.5 mmol n-BuLi umgesetzt. Nach 1 h wird die schwach gelb gefärbte Reaktionsmischung auf Raumtemp. aufgetaut. Die *cis-trans*-Gemische der Endprodukte fallen sehr rein an. Die Reinigung – wenn notwendig – erfolgt wie unter 5. beschrieben (Tab. 5).

[480/75]