

Brom/Lithium-Austausch an Vinylbromiden mit 2 Moläquivv. *tert*-Butyllithium.

Umsetzungen von Vinylolithiumverbindungen mit Hetero- und Kohlenstoff-Elektrophilen^{1, 2)}

Helmut Neumann^{*)} und Dieter Seebach^{**)*)}

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen^{*)}, und Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätsstr. 16, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich^{**)*)}

Eingegangen am 17. November 1977

Alkylhalogenidfreie Ether- oder THF-Lösungen von Vinylolithiumverbindungen **2** – unterhalb von -110°C auch endständige – sind durch Umsetzung von Vinylbromiden **1** mit 2 Moläquivv. *tert*-Butyllithium nach Gleichung (1) leicht zugänglich. Die Grenzen der Methode werden diskutiert. Iodierungen, Silylierungen, Sulfonylierungen und Oxygenierungen zu **4**, **5**, **6** bzw. **8** werden beschrieben (Tab. 1). Die Bedeutung dieser Reaktionen für die Herstellung von Carbonylverbindungen wird mit der alternativer Verfahren verglichen. Beispiele für die stereoselektive Synthese von Allylalkoholen **10**, α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **11** und Olefinen **12** durch Carbonyladdition und Acylierung (Tab. 2) bzw. Alkylierung von **2** werden angegeben. Bei der Methylierung der Cycloalkenyllithiumverbindungen **2j–n** mit Methyljodid ist es wichtig, daß man THF als Lösungsmittel verwendet und überschüssiges Alkylierungsmittel vermeidet, da sonst neben oder statt der gewünschten C–C-Verknüpfungsprodukte **13** Vinyljodide **4** entstehen (Tabellen 3 und 4).

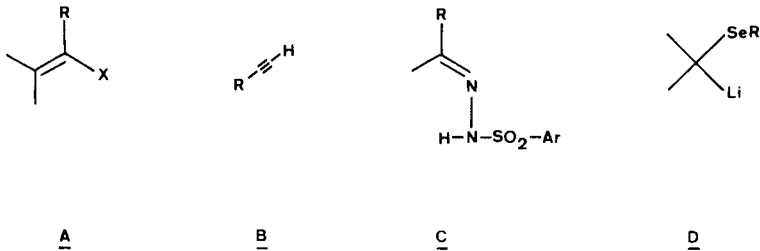
Br/Li-Exchange in Vinyl Bromides with 2 Molequivalents of *tert*-Butyllithium. Reactions of Vinylolithium Compounds with Hetero and Carbon Electrophiles^{1, 2)}

Haloalkane-free solutions of vinylolithium compounds **2** – terminal ones at temperatures below -110°C – in THF or ether are generated from vinyl bromides **1** with two molequivalents of *tert*-butyllithium [eq. (1)]. The scope and limitations of the method are discussed. Iodinations, silylations, sulfonylations, and oxygenations leading to **4**, **5**, **6**, and **8**, respectively, are described (table 1). The usefulness of these reactions in the synthesis of carbonyl compounds is compared with that of alternative recent methods. Examples of the stereoselective preparation of allylic alcohols **10**, α,β -unsaturated carbonyl compounds **11** and olefins **12** by addition of **2** to aldehydes and ketones and acylation (table 2) or alkylation are given. In the alkylations of cyclic representatives **2j–n** with iodomethane, it was noticed that it is important to work in THF solvent and to avoid excess halide. Otherwise (table 3 and 4) vinyl iodides **4** can be the main products instead of the desired methylated compounds **13**.

¹⁾ Diese Arbeit enthält wesentliche Teile der Dissertation von H. Neumann, Univ. Gießen 1977.

²⁾ Vorläufige Veröffentlichung: H. Neumann und D. Seebach, Tetrahedron Lett. 1976, 4839.

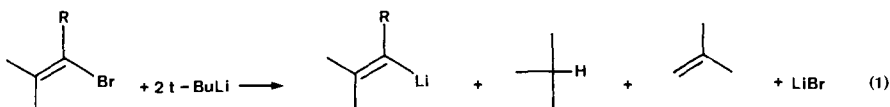
Vinylmetallverbindungen sind nützliche Nucleophile für Synthesen. Der älteste Weg zu ihrer Herstellung geht von den Vinylhalogeniden **A** ($X = \text{Cl, Br, I}$) oder von Vinylstannanen ($X = \text{SnR}_3$) aus. Der Halogen/Metall-Austausch wurde zunächst mit Lithium- oder Magnesiummetall und später wie die Transmetallierung der Zinnverbindungen mit Alkylolithiumderivaten vorgenommen^{3, 4)}. Neuere Methoden sind die Addition von Metallorganen (Li, Mg, Cu, Al) an Acetylene **B**⁵⁾, die Spaltung von Arylsulfonylhydrazonen **C** mit Alkylolithium⁶⁾ und die Verwendung von α -Selenonucleophilen **D**, deren Produkte mit Elektrophilen durch Selenoxideliminierung Olefine liefern⁷⁾.



Beim Halogen/Metall-Austausch mit **A** lassen die Ausbeuten bei Verwendung von Metall zu wünschen übrig⁸⁾; die Einwirkung von Alkylolithium ist vor allem bei $X = \text{Br, I}$ überlegen, gelang aber bisher nicht mit endständigen Vinylbromiden und -iodiden^{3b)}, außerdem kann das neben Vinylolithium entstandene Alkylhalogenid mit zugesetzten Elektrophilen konkurrieren. Wir bewiesen in einer früheren Arbeit⁹⁾, daß bei Verwendung von 2 Moläquivalenten *tert*-Butyllithium

- ³⁾ Übersichten: ^{3a)} H. Normant, *Adv. Org. Chem.* **2**, 1 (1960); H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2161. — ^{3b)} D. Seyferth, *Progr. Inorg. Chem.* **3**, 150f (1962). — ^{3c)} U. Schöllkopf in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 134–160, Thieme, Stuttgart 1970. — ^{3d)} D. Seebach und K. H. Geiss, *J. Organomet. Chem. Library* **1**, S. 1–92, Elsevier, Amsterdam 1976.
- ⁴⁾ Neuere Arbeiten: Hal/Li mit Li-Metall: ^{4a)} G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3809. — ^{4b)} J. Millon, R. Lorne und G. Linstrumelle, *Synthesis* **1975**, 434. — ^{4c)} G. M. Whitesides, C. P. Casey und J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1379 (1971). — ^{4d)} J. W. Patterson jr. und J. H. Fried, *J. Org. Chem.* **39**, 2506 (1974). — ^{4e)} W. N. Smith jr., ebenda **82**, 7 (1974). — Hal/Li-Austausch mit *n*-BuLi: ^{4f)} W. E. Parham und D. W. Boykin, *J. Org. Chem.* **42**, 257, 260 (1977), und frühere Arbeiten. — ^{4g)} C. Cahiez, D. Bernard und J. F. Normant, *Synthesis* **1976**, 245. — ^{4h)} E. J. Panek, B. L. Neff, H. Chu und M. G. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3996 (1975). — $\text{R}_3\text{Sn/Li}$ -Transmetallierung: ⁴ⁱ⁾ D. Seyferth, *J. Organomet. Chem.* **1**, 437 (1964); D. Seyferth und L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 883 (1964). — ^{4j)} E. J. Corey und R. H. Wollenberg, *J. Org. Chem.* **40**, 2265 (1975). — ^{4k)} R. F. Cunico und F. J. Clayton, ebenda **41**, 1480 (1976). — Hal/MgX-Austausch: ^{4l)} F. D. Boumechal und G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3225.
- ⁵⁾ ^{5a)} Übersicht: J. F. Normant, *J. Organomet. Chem. Library* **1**, S. 219–256, Elsevier, Amsterdam 1976. — ^{5b)} Cu: H. Westmijze, J. Meijer und P. Vermeer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 168 (1977); H. Westmijze, H. Kleijn und P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2023. — ^{5c)} Al: S. Baba, D. E. Van Horn und E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1927; J. J. Eisch und G. A. Damasevitz, *J. Org. Chem.* **41**, 2214 (1976); G. Zweifel und R. A. Lynd, *Synthesis* **1976**, 816.
- ⁶⁾ ^{6a)} R. H. Shapiro, *Org. React.* **23**, 405 (1975). — ^{6b)} J. E. Stenke, A. R. Chamberlin und F. T. Bond, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2947; *J. Org. Chem.* **43**, 154 (1978); *Vorschriften* Nr. 2068, 2069, eingereicht bei *Org. Synth.*
- ⁷⁾ D. Seebach und A. K. Beck, *Angew. Chem.* **86**, 859 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 806 (1974); D. Seebach, N. Meyer und A. K. Beck, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 846; W. Dumont, P. Bayet und A. Krief, *Angew. Chem.* **86**, 857 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 804 (1974).
- ⁸⁾ Siehe z. B. Lit.^{3c)}, S. 145.
- ⁹⁾ D. Seebach und H. Neumann, *Chem. Ber.* **107**, 847 (1974).

für den Brom/Lithium-Austausch nach Gleichung (1) sich das überschüssige Äquivalent Lithium-Verbindung und das gebildete *tert*-Butylbromid gegenseitig schon bei -100°C schnell zerstören¹⁰⁾.

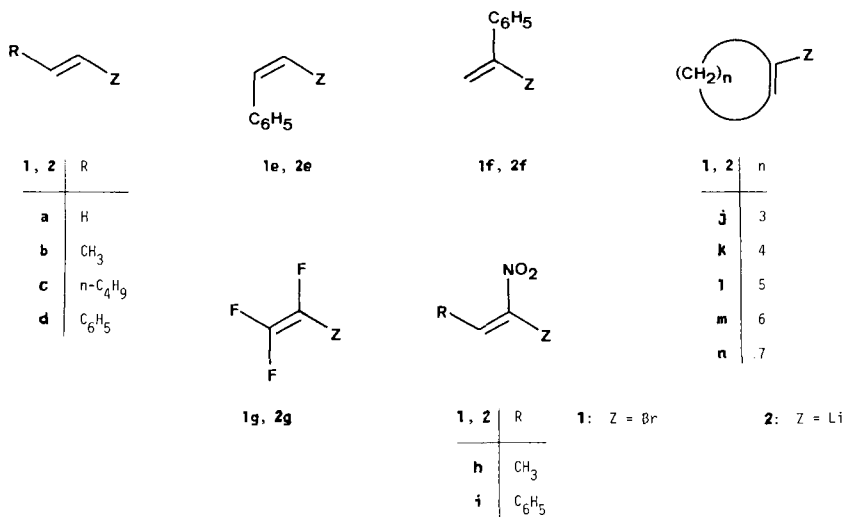


Dieses Verfahren hat sich inzwischen schon mehrfach bewährt¹¹⁾.

Wir beschreiben im folgenden unsere Erfahrungen mit der Reaktion, auch deren Anwendungsgrenzen, sowie eine Reihe von Umsetzungen der so erhaltenen Vinyl-Lithium-Verbindungen mit den verschiedensten Elektrophilen.

A) Br/Li-Austausch mit endständigen, α -substituierten und cyclischen Vinylbromiden

Für die stereoselektive Herstellung von Vinylbromiden **1** und -iodiden gibt es mehrere Verfahren^{5a, b, 12)}. Die nicht käuflichen Bromide **1c** und **1e** stellten wir nach Gleichung

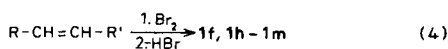
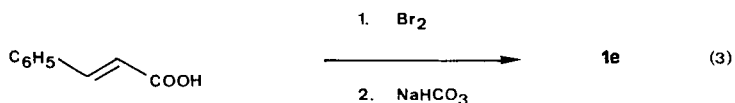
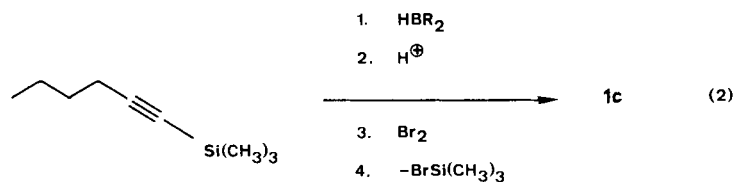


¹⁰⁾ Diese 2:1-Umsetzung wurde mit Vinyljodiden wohl erstmals von *E. J. Corey* und *D. J. Beames*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7210 (1972), durchgeführt.

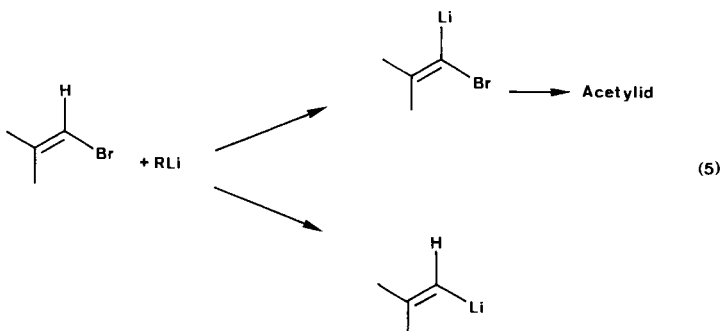
¹¹⁾ Bei der Herstellung von α -Silylvinyllithium: *B. T. Gröbel* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **86**, 102 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 83 (1974); *Chem. Ber.* **110**, 867 (1977); *R. K. Boeckman jr.* und *K. J. Bruza*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3365. — Zur Erzeugung von Mesityllithium für die kinetische Enolatherstellung: *A. K. Beck*, *M. S. Hoekstra* und *D. Seebach*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1187. — Bei Arbeiten über anionische O \rightarrow C-Umlagerungen: *G. Simchen* und *J. Pflöschinger*, *Angew. Chem.* **88**, 444 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 428 (1976). — Bei intermolekularen 1,3-Carbonylwanderungen: *B. M. Frost* und *J. L. Standon*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4018 (1975). — Bei Sesquiterpensynthesen: *W. C. Still*, *ebenda* **99**, 4186 (1977).

¹²⁾ ^{12a)} *E. J. Corey*, *J. A. Katzenellenbogen*, *N. W. Gilman*, *S. A. Roman* und *B. W. Erickson*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5618 (1968). — ^{12b)} *G. Zweifel* und *H. Arzoumanian*, *ebenda* **89**, 5086 (1967). — ^{12c)} *R. B. Miller* und *T. Reichenbach*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 543. — ^{12d)} *S. J. Christol* und *W. P. Norris*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2645 (1953).

(2) ^{12c)} bzw. (3) ^{12d)} her, **1f** und **1h–1m** erhielten wir nach Literaturangaben entsprechend Gleichung (4) [siehe Experimenteller Teil], **1n** durch Ringerweiterung aus Cycloocten ^{9, 13)}.



Wegen konkurrierenden H/Li-Austauschs, der letztlich zu Acetylen führt, waren bisher endständige Vinylolithiumverbindungen nicht aus Bromiden wie **1a–e** und Alkylolithium zugänglich ^{3b)} [siehe Gleichung (5)].



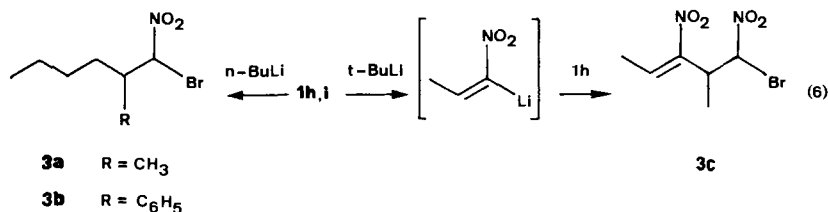
Wir konnten jetzt zeigen, daß diese Konkurrenz bei Temperaturen unterhalb von -110°C zugunsten des Br/Li-Austauschproduktes verschoben wird ¹⁴⁾: In der *Trapp*-Mischung ¹⁵⁾ als Lösungsmittel überführen 2 Moläquivv. *tert*-Butyllithium bei -115°C bis -120°C Badtemperatur in etwa 1 h praktisch quantitativ und stereoselektiv (siehe unten, Umsetzungen) die Bromide **1a–e** in die entsprechenden Lithiumorganyle **2a–e**. Die cyclischen Vertreter **1j–n** liefern glatt die zugehörigen Lithiumcycloalkenyle nach

¹³⁾ C. B. Reese und A. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2566 (1970); *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1365; M. S. Baird und C. B. Reese, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1803.

¹⁴⁾ Über denselben Befund an Vinyljodiden berichtete kürzlich die Arbeitsgruppe J. F. Normant ⁴⁸⁾.

¹⁵⁾ G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 680 (1966). – Siehe auch G. Köbrich, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967); *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972).

Gleichung (1) bei -78°C in THF. Am Beispiel von Bromcycloocten **1m** bewiesen wir die viel größere Austauschgeschwindigkeit mit *tert*-Butyllithium im Vergleich mit der *n*-Butylverbindung: Unter sonst gleichen Bedingungen (siehe Beschreibung der Versuche) ergab ersteres in 30 s vollständige Umsetzung, letzteres in 1.5 h nur 10%. Das α -Bromstyrol **1f** zeigt die Grenzen der *t*BuLi-Methode: Das schärfere tertiäre Lithiumreagenz addiert sich offensichtlich auch an die Doppelbindung, so daß die Verwendung von *n*-Butyllithium bessere Ausbeuten ergibt (70 gegenüber 50%). **1g** wird von *tert*-Butyllithium unter allen getesteten Bedingungen vollständig zersetzt, während Methyllithium den gewünschten Austausch zu **2g** bewirkt (-110°C , Trapp-Mischung)¹⁶⁾. Die α -Bromnitroolefine **1h** und **1i** ließen sich trotz vieler Bemühungen nicht zu extern abfangbaren Lithiumverbindungen **2h,i** derivatisieren; wie aus Gleichung (6) ersichtlich, addierte sich BuLi an die Doppelbindung (\rightarrow **3a, b**), während *t*BuLi zur Isolierung eines „Selbstkondensationsproduktes“ **3c** führte.



B) Reaktionen der Vinylolithiumverbindungen mit Iod, Trimethylchlorsilan, Disulfiden und Peroxiden; Umwandlung in Ketone

Vinylidide **4** sind wesentlich schwerer zugänglich¹⁷⁾ als die Chloride und Bromide; andererseits sind sie z. B. interessante Untersuchungsobjekte für photochemische Studien¹⁸⁾. Wir haben daher einige Lithiumorganyle **2** mit Iod zu den Iodiden **4** umgesetzt, wie Tab. 1, I zeigt, in hohen Ausbeuten.



¹⁶⁾ Nach Normant et al. erhält man **2g** aus Chlortrifluorethylen und *n*-Butyllithium (-135°C , Trapp-Mischung): J. F. Normant, J. P. Foulon, D. Masure, R. Sauvêtre und J. Villieras, *Synthesis* **1975**, 122.

¹⁷⁾ Übersicht: A. Roedig in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/4, S. 517–563, Thieme, Stuttgart 1960. – Aus Hydrazone: R. C. Neuman jr., *J. Org. Chem.* **31**, 1852 (1966); A. Pross und S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **23**, 989 (1970). – Über hydroborierte Acetylene: Lit.^{12b)}. – Durch Addition von RCu an Acetylene: J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit und J. Villieras, *J. Organomet. Chem.* **77**, 269 (1974); Lit.^{5b)}.

¹⁸⁾ R. C. Neuman jr., *J. Org. Chem.* **31**, 1852 (1966); R. C. Neuman jr. und G. D. Holmes, ebenda **33**, 4317 (1968); S. A. McNeely und P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4319 (1976); siehe auch *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **25**, 67 (1977).

Tab. 1. Produkte der Reaktionen von Vinylolithiumverbindungen **2** mit Heteroelektrophilen

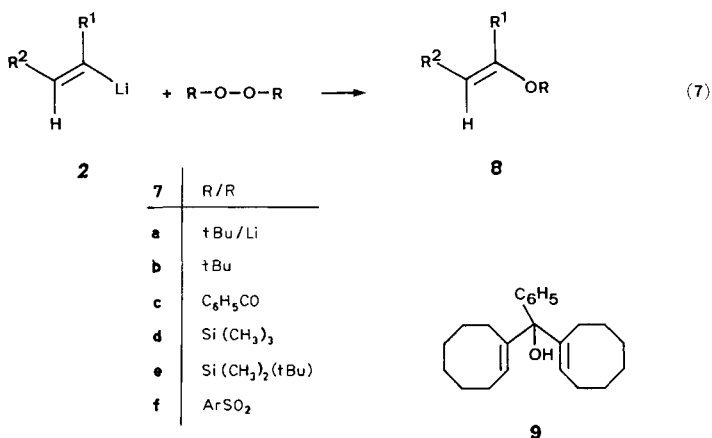
Vinyl-Li-Derivat		Produkt mit Heteroelektrophil		R ²	% Ausb.	
		R ¹				
I	Iodierungen mit I ₂					
	2c	4a	H	n-C ₄ H ₉	76	
	2f	4b	C ₆ H ₅	H	52	
	2j	4c	-[CH ₂] ₃ -		74	
	2k	4d	-[CH ₂] ₄ -		75	
	2l	4e	-[CH ₂] ₅ -		73	
	2m	4f	-[CH ₂] ₆ -		84	
	2n	4g	-[CH ₂] ₇ -		81	
II	Silylierungen mit ClSi(CH ₃) ₃					
	2c	5a	H	n-C ₄ H ₉	46	
	2j	5b	-[CH ₂] ₃ -		51	
	2m	5c	-[CH ₂] ₆ -		87 ^{a)}	
2n	5d	-[CH ₂] ₇ -		93		
III	Sulfonylierungen mit RSSR					
	2a	6a	R = Ph	H	H	74
	2c	6b	R = Me	H	n-C ₄ H ₉	66
	2c	6c	R = Ph	H	n-C ₄ H ₉	93
	2j	6d	R = Me	-[CH ₂] ₃ -		57
	2j	6e	R = Ph	-[CH ₂] ₃ -		71 ^{b)}
	2l	6f	R = Ph	-[CH ₂] ₅ -		72
	2m	6g	R = Me	-[CH ₂] ₆ -		80 ^{a)}
	2m	6h	R = Ph	-[CH ₂] ₆ -		77 ^{a)}
	2m	6i	R = C(=S)-NMe ₂	-[CH ₂] ₆ -		73
2n	6j	R = Me	-[CH ₂] ₇ -		83 ^{a)}	
2n	6k	R = Ph	-[CH ₂] ₇ -		76	
IV	Oxygenierungen mit ROOR					
	2c	8a	R = SiMe ₃	H	n-C ₄ H ₉	7 ^{c)}
	2f	8b	R = SiMe ₃	C ₆ H ₅	H	35
	2l	8c	R = SiMe ₃	-[CH ₂] ₅ -		34
	2m	8d	R = SiMe ₃	-[CH ₂] ₆ -		52
	2m	8e	R = SiMe ₂ (tBu)	-[CH ₂] ₆ -		59 ^{c)} 31 ^{b)} 33 ^{c)}
	2n	8f	R = SiMe ₃	-[CH ₂] ₇ -		53

a) Lit. ⁹⁾.b) Aus Gewicht und ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes berechnet.

c) Nach saurer Hydrolyse als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (DNP) isoliert.

Auch die Silylierung zu *Vinylsilanen* **5** gelingt glatt (Tab. 1, II); diese Verbindungsklasse hat in letzter Zeit steigende Bedeutung als Zwischenprodukt für die Herstellung von Aldehyden und Ketonen (über Silyloxirane) sowie für Umsetzungen mit Elektrophilen erlangt¹⁹⁾.

In Teil III von Tab. 1 sind die *Sulfonylierungsprodukte* **6** von **2** zusammengefaßt. Sie bilden sich bei -78°C mit Disulfiden. Im Fall des in THF schwer löslichen Thiuramdisulfids wurde **2m** zu einer bei -30°C gerührten Suspension des Disulfids gegeben und bis auf Raumtemperatur zur vollständigen Umsetzung zu **6i** aufgewärmt. Für die Hydrolyse der Thioenoether **6** zu Carbonylverbindungen gibt es zahlreiche Verfahren²⁰⁾ (Cyclooctanon aus **6i** siehe Experimenteller Teil). Ein direkter Übergang von den Lithiumvinylen zu Enolderivaten und damit zu Carbonylverbindungen sollte durch Oxygenierung möglich sein. Mit dieser Reaktion haben wir uns intensiv beschäftigt.



Leider gibt es bisher für die synthetisch wichtige Einführung einer Sauerstoff-Funktion an carbanioniden Zentren keine guten Methoden. Wir untersuchten Umsetzungen nach Gleichung (7) mit verschiedenen Peroxiden **7a–f**. Ähnlich wie in einer kürzlich erschienenen unabhängigen Untersuchung von Whitesides et al.²¹⁾ gelang es uns außer in Einzelfällen nicht, Ausbeuten über 50% zu erreichen. Das Di-*tert*-butylperoxid **7b** lieferte bei Raumtemperatur kein Oxygenierungsprodukt; die Sulfonate **7f** sind sehr instabile Verbindungen²²⁾, das Derivat mit Ar = *p*-NO₂-C₆H₄ reagierte mit **2m** unübersichtlich. Nach Umsetzung von Cyclooctenyllithium (**2m**) mit **7a** erhielten wir ca. 40% Keton. Dibenzoylperoxid (**7c**) wirkte acylierend auf **2m** (→ **9**). Große Hoffnungen hatten wir in das Bis(trimethylsilyl)peroxid (**7d**) gesetzt, welches sich als nicht so ungefährlich und leicht handhabbar erwies, wie in der Literatur angegeben²³⁾. In einem Falle zersetzte

¹⁹⁾ Übersicht: I. Fleming, Chem. Ind. (London) **1975**, 449. – Siehe auch: T. H. Chan, A. Baldassarre und D. Massuda, Synthesis **1976**, 801, und dort zit. Lit.

²⁰⁾ Übersicht: B.-T. Gröbel und D. Seebach, Synthesis **1977**, 357.

²¹⁾ E. J. Panek, L. R. Kaiser und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3708 (1977).

²²⁾ D. Swern, Organic Peroxides, Vol. I, S. 69–79, Wiley Interscience, New York 1970.

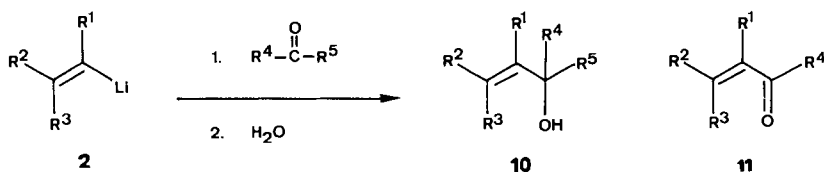
²³⁾ ^{23a)} W. Hahn und L. Metzinger, Makromol. Chem. **21**, 113 (1956). – ^{23b)} D. Brandes und A. Blaschette, J. Organomet. Chem. **49**, C 6 (1973); **73**, 217 (1974). – ^{23c)} Übersichten: D. Brandes und A. Blaschette, J. Organomet. Chem. **78**, 1 (1974); Chem.-Ztg. **99**, 125 (1975).

sich ein Destillationsrückstand von **7d** explosionsartig, in einem zweiten Fall detonierte eine Glasspritze mit Metallstempel beim Hantieren einer 50proz. Lösung von **7d** in Ether. Mit Vinylolithiumverbindungen reagiert **7d** zu einer Mischung der gewünschten Silylenolether **8**, $R = Si(CH_3)_3$, und der Kohlenwasserstoffe (siehe Experimenteller Teil). Wie aus Tab. 1, IV zu ersehen, sind die Ausbeuten an Oxygenierungsprodukt auch hier unbefriedigend. Das Dimethyl-*tert*-butylderivat **7e** brachte keine Verbesserung. Phenyllithium wurde von **7d** zu etwa gleichen Teilen oxygeniert und silyliert.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche zeigen, daß die Disulfide als Heteroelektrophile die höchsten Ausbeuten mit Vinylolithiumverbindungen **2** liefern. Für die Umwandlung von Vinylbromiden in Carbonylverbindungen können die so erhältlichen Thioenolether **6** in speziellen Fällen nützliche Zwischenstufen sein. Für die direkte Hydrolyse von Vinylhalogeniden zu den freien Carbonylverbindungen gibt es inzwischen mehrere neue Verfahren²⁴⁾.

C) Umsetzungen der Lithiumorganyle **2** mit Carbonylverbindungen

An enolisierbare und nichtenolisierbare Aldehyde und Ketone addieren sich die Nucleophile **2** wie erwartet unter Bildung der Allylkohole **10**; mit Dimethylformamid,



Tab. 2. Produkte der Umsetzung der Lithiumorganyle **2** mit Carbonylverbindungen

Vinyl-Li- Verb.	R ¹	Produkt mit R ²	Carbonylverbindung R ³	R ⁴	R ⁵	% Ausb.
2a	10a	H	H	H	C ₆ H ₅	85
2b	10b	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	72 ^{a)}
2c	10c	H	n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	87
2c	10d	H	n-C ₄ H ₉	H	-[CH ₂] ₅ -	79
2d	10e	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	71
2e	10f	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	81
2f	10g	C ₆ H ₅	H	H	n-C ₅ H ₁₁	71
2g	10h	F	F	H	C ₆ H ₅	96 ^{b)}
2j	10i	-[CH ₂] ₃ -	H	H	C ₆ H ₅	77
2m	10j	-[CH ₂] ₆ -	H	H	C ₆ H ₅	78
2m	10k	-[CH ₂] ₆ -	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	88 ^{c)}
2k	11a	-[CH ₂] ₄ -	H	H	-	83
2m	11b	-[CH ₂] ₆ -	H	H	-	88
2m	11c	-[CH ₂] ₆ -	H	C ₆ H ₅	-	82

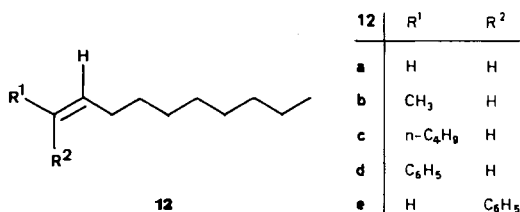
^{a)} E/Z-Gemisch. — ^{b)} ¹H-NMR-spektroskopisch aus Auswaage des Rohprodukts. — ^{c)} Lit. ⁹⁾.

²⁴⁾ Mit Hg^{II}-Salzen: A. Arzoumanian und J. Metzger, J. Organomet. Chem. **57**, C 1 (1973); M. Julia und C. Blasioli, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 1941. — Mit Cu^IOAc: G. W. Klumpp, H. Bos, M. Schakel, R. F. Schmitz und J. J. Vrielink, Tetrahedron Lett. **1975**, 3429. — Mit PdCl₂: M. Julia und C. Blasioli, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 1941. — Mit TiCl₄: T. Mukaiyama, T. Imamoto und S. Kobayashi, Chem. Lett. **1973**, 261, 715.

Dimethylbenzamid und Benzonitril erhält man ebenfalls in hohen Ausbeuten α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone **11** (siehe Tab. 2). Im Falle der Umsetzung der beiden *E/Z*-isomeren Vinylolithiumderivate **2d** und **2e** mit Benzaldehyd zeigte die sorgfältige NMR-Analyse von Rohprodukten und analysenreinen Proben, daß die gesamte Reaktionsfolge vom Vinylbromid bis zum Allylalkohol vollkommen stereospezifisch unter Erhalt der Konfiguration der Doppelbindung abläuft.

D) Alkylierungen der Vinylolithiumverbindungen

Bei diesem Reaktionstyp wird der Vorteil der hier verwendeten Methode des Br/Li-Austausches zu alkylhalogenidfreien Lösungen der Lithiumvinyle **2** nach Gleichung (1) deutlich ^{4a)}; Zugabe von 1-Brom- oder 1-Iodoctan und langsames Aufwärmen liefert – laut GC-Analyse wiederum vollkommen stereospezifisch – die Olefine **12** in Ausbeuten von 50–80%.

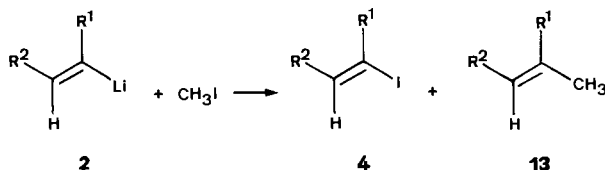


Bei Methylierungen von **2** mit Methyljodid erlebten wir Überraschungen. In Abhängigkeit von der Konstitution der Lithiumverbindung, vom Lösungsmittel und vom Mengenverhältnis der Reaktanden entstehen wechselnde Mengen von Iodierungs- (**4**) und Methylierungsprodukt (**13**). Unter Standardbedingungen, d. h. Zugabe von 1.1 Äquivalenten Iodmethan pro mol **2** bei -78°C und 45 min Reaktionszeit bei der Zugabetemperatur sowie 1 h bei Raumtemperatur, ist in THF als Lösungsmittel die Methylierung, in Ether die Iodierung bevorzugt (siehe Tab. 3).

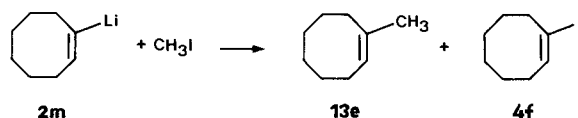
Tab. 3. Bildung der iodierten und methylierten Olefine **4** und **13** bei Umsetzung von **2** mit CH₃I unter Standardbedingungen (45 min -78°C ; 1 h Raumtemp.; Konz. 0.3 molar)

Vinyl-Li-Derivat	Produktverhältnis 4/13	
	in THF	in Ether
2f	0/100 ^{a)}	—
2j	—	73/27
2k	45/55	100/0 ^{c)}
2l	8/92	84/16 ^{d)}
2m	19/81	99/1
2n	28/72 ^{b)}	100/0 ^{e)}

^{a)} Isoliert: 74%. — ^{b)} Isoliert: 16.5 und 47%. — ^{c)} Isoliert: 71%. — ^{d)} Neben **4** und **13** noch 15% Cyclohepten. — ^{e)} Daneben noch 19% Cyclononen.



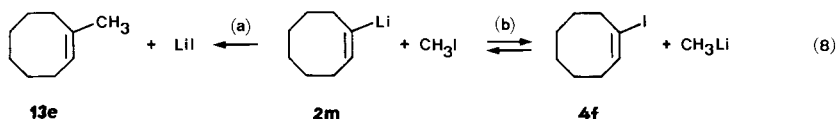
Überraschender als diese starke Lösungsmittelabhängigkeit ist der Effekt von Methyljodidüberschuß auf die Produktverteilung 4/13. In Tab. 4 ist gezeigt, daß bei Verwendung von genau einem Äquivalent Methyljodid nur Methylierungsprodukt **13e** entsteht (NMR-Analyse). Schon 10% Überschuß an Methyljodid produzieren daneben 20% Iodcycloocten **4f** (GC- und NMR-Analyse), welches bei Verwendung von 4 Moläquiv. Methyljodid einziges Reaktionsprodukt wird (NMR-Analyse), siehe Tab. 4.



Tab. 4. Abhängigkeit des Verhältnisses von 1-Methyl- (**13e**) und 1-Iod-1-cycloocten (**4f**) bei der Umsetzung von Lithiocycloocten **2m** mit CH_3I vom Überschuß des Methylierungsmittels in THF. Bedingungen – mit Ausnahme der CH_3I -Konzentration – wie in Tab. 3

Äquivalente CH_3I	13e	4f
1	100	– ^{a)}
1.1	81	19
1.5	43	57 ^{b)}
2	5	95 ^{b)}
4	–	99 ^{b)}

^{a)} Isoliert 72%. – ^{b)} Neben **13e** und **4f** noch ca. 8% Cycloocten.



Man darf wohl annehmen, daß die C–C-Verknüpfung nach Gleichung (8) (a) irreversibel ist und daß sich ein Gleichgewicht²⁵⁾ (8) (b) zwischen den Lithium- und Iodverbindungen einstellen kann. Dies erklärt unseres Erachtens den drastischen Effekt schon geringer Mengen an CH_3I -Überschuß nicht. Mechanistische Untersuchungen zu den durch die Daten von Tabelle 4 aufgeworfenen Fragen sind im Gang. Für die Praxis der Methylierung von Vinylolithiumverbindungen resultiert aus den obigen Ergebnissen, daß man THF als Lösungsmittel und keinen Überschuß an Methyljodid verwenden soll²⁶⁾.

²⁵⁾ H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, 1. Aufl., S. 19 und S. 69–74, Thieme, Stuttgart 1969, und dort zit. Lit.

²⁶⁾ Dies gilt vielleicht auch für Lithiumaryle. Bei der Methylierung von 2-Lithio-1,3-cyclohexanen mit überschüssigem Methyljodid beobachteten Hirano et al. eine Abhängigkeit des Verhältnisses von Iodierung zu Methylierung von der Zahl der die *meta*-Kohlenstoffe verbindenden Methylengruppen: S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita und H. Nozaki, Tetrahedron **31**, 2219 (1975); S. Hirano, Dissertation, Kyoto Univ., Japan 1976.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Herrn R. Meurer gilt unser Dank für die Herstellung einiger Ausgangssubstanzen. Frau M. Kronenberger, Frau E. Sauerwein, Herrn W. Kreiling, Herrn A. Schönke, Herrn W. Löwenstein, Herrn Dr. H. O. Kalinowski und Herrn Dipl.-Chem. W. Langer danken wir für die Aufnahme von Spektren, die Durchführung der Elementaranalysen und die Anfertigung von Gaschromatogrammen. Für die Gewährung eines Stipendiums dankt H. Neumann dem *Land Hessen*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometern (1/5°C-Eichung); Mettler FP1 Schmelzpunktbestimmungsapparatur. – Brechungsindizes: Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarotgitterspektrometer; Beckman Acculab 4 IR-Gerät; Hilger und Watts Infragraph H 1200. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60; Jeol-Minimar 100 (TMS innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT 111 GC-MS-System. – Gaschromatogramme: Perkin-Elmer 900 GC; Varian Aerograph 1440-1 und 2720-1. – Säulenchromatographie (SC): Wassergekühlte Säulen (Normag), Kieselgel der Firma Merck. – Schichtchromatographie: PDC-Fertigplatten der Firma Merck, Schichtdicke 2 mm; DC-Fertigfolien der Firma Macherey & Nagel, 519 Düren.

Alle Versuche zum Br/Li-Austausch bzw. Metallierungsversuche wurden unter Argon ausgeführt. Die für Tieftemperaturansätze verwendete *Trapp*-Mischung¹⁵⁾ ist ein Gemisch aus THF, Ether und Pentan (Sdp. <40°C) im Verhältnis 4:1:1. Für das Kältebad wurden –78°C mit Aceton/Trockeneis, –100°C mit Methanol/flüssigem Stickstoff und –120°C bis –130°C durch eine Mischung von Petrolether/Aceton/Isopropylalkohol (4:1:1) mit flüssigem Stickstoff eingestellt. Die als Austausch- und Metallierungsmittel verwendeten Reagenzien *tert*-Butyllithium in Pentan, *n*-Butyllithium in Hexan, Methyllithium in Ether und Phenyllithium in Ether und Benzol wurden als ca. 15proz. Lösungen von der Metallgesellschaft in Frankfurt bezogen. Der genaue Gehalt der Lösungen wurde vor dem Gebrauch acidimetrisch durch Doppeltitration nach *Gilman*²⁷⁾ (außer bei *tBuLi*) bestimmt. *Bromtrifluorethylen* (**1g**) wurde dankenswerterweise von Dr. D. C. England, Du Pont Nemours, Wilmington (USA), zur Verfügung gestellt.

Flüssige Ausgangsverbindungen und Reagenzien wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Die destillative Reinigung flüssiger Produkte erfolgte in Mikrodestillationsapparaturen. Weitere Einzelheiten über die Arbeitstechnik sowie über die Reinigung und Absolutierung der Lösungsmittel sind aus Lit.²⁸⁾ zu entnehmen.

1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Br/Li-Austausch mit tert-Butyllithium (AAV I): Die in Lit.⁹⁾ angegebene Vorschrift wurde für endständige Vinylbromide in folgender Weise modifiziert: Das Bromid wurde in 24 ml *Trapp*-Mischung vorgelegt, unter Rühren auf –120°C abgekühlt und innerhalb von 20 min mit 20 mmol *tert*-Butyllithium (bei 10 mmol Vinylbromid **1**) versetzt. Die meist gelbe Lösung rührte man bis zu 2 h zwischen –120°C und –110°C, versetzte mit dem Elektrophil und ließ aufwärmen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung der Reaktion (AAV II): Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in einen mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllten Scheidetrichter geschüttet. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit dem gewählten Lösungsmittel (Methylenchlorid, Ether oder Pentan) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden bei schwefelhaltigen Verbindungen einmal mit 7proz. KOH-Lösung (zum Entfernen von Mercaptanen) und in allen Fällen mit gesättigter NaCl-Lösung geschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

²⁷⁾ U. Schöllkopf in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 23, Thieme, Stuttgart 1970.

²⁸⁾ D. Seebach und D. Enders, *Chem. Ber.* **108**, 1293 (1975).

2. Ausgangsbromide

Vinylbromid (**1a**) und (*E/Z*)-1-Brom-1-propen (**1b**) wurden käuflich erworben.

(*E*)-1-Brom-1-hexen (**1c**)

a) 1-Trimethylsilyl-1-hexin: 69.5 g 1-Hexin (0.85 mol) wurden im 2-l-Kolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührstab vorgelegt, mit 650 ml THF versetzt und auf -30°C abgekühlt. Es wurden in 0.5 h 0.85 mol BuLi zugetropft, so daß die Temperatur unter -20°C blieb, und die orangefarbene Lösung 0.5 h bei -20°C gerührt. Anschließend kühlte man auf -40°C ab, versetzte mit 98 g Chlortrimethylsilan (0.9 mol) und ließ in 2 h auf Raumtemp. kommen. Es wurde nach AAV II mit gesättigter NaCl-Lösung/Pentan aufgearbeitet, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausb. 92.8 g (71%), Sdp. $56^{\circ}\text{C}/20$ Torr (Lit. ²⁹⁾ Sdp. $155^{\circ}\text{C}/760$ Torr, GC 100% (Säule OV 101).

IR (Film): 2960, 2940, 2900, 2880 (CH), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1255 ($\delta_{\text{sy}}\text{CH}_3-\text{Si}$), 850, 765 ($\gamma\text{-(CH}_3)_3\text{Si}$), 705, 645 cm^{-1} (C-Si). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.12$ (s, 9H, $\text{Si(CH}_3)_3$), 0.92 (mc, 3H), 1.2–1.6 (m, 4H), 2.15 (mc, 2H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$).

b) (*Z*)-1-Trimethylsilyl-1-hexen: In einer Apparatur gemäß Lit. ³⁰⁾ wurden 570 ml einer 1 M NaBH_4 -Suspension in Diglyme (aus 21.6 g NaBH_4) in 3.5 h zu 146 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.14 mol) in 100 ml Diglyme getropft. Zu der Diboranlösung in THF wurden anschließend bei 0°C 98.5 g Cyclohexen (1.2 mol) zugetropft, wobei exotherme Reaktion eintrat und am Ende ein farbloser Niederschlag ausfiel. Es wurde noch 2 h bei 0°C gerührt, 92 g 1-Trimethylsilyl-1-hexin (0.59 mol) zugetropft und 20 h bei Raumtemp. weitergerührt. Man tropfte 120 ml Eisessig zu, worauf starke exotherme Reaktion eintrat, und kochte 1 h unter Rückfluß. Die Lösung wurde dann über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Es wurde mit konz. NaOH-Lösung alkalisch gemacht und innerhalb von 4 h 220 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zugetropft, wobei exotherme Reaktion eintrat. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert, vereinigte organische Phasen einmal mit NaHCO_3 -Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde destilliert. Es wurden 76 g eines Gemisches von Ausgangsacetylen und (*Z*)-1-Trimethylsilyl-1-hexen (Verhältnis laut GC 18:82) gewonnen, da ein Teil des Diborans nicht in den Kolben gelangt war. Abtrennung einer sauberen Olefinprobe erfolgte durch sorgfältige Destillation über die 1-m-Normag-Drehbandkolonne. Ausb. 24.31 g (26%), Sdp. 87.5 bis $89^{\circ}\text{C}/100$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4312$.

IR (Film): 2970, 2940, 2880 (CH), 1615 (C=C), 1260 ($\delta_{\text{sy}}\text{CH}_3-\text{Si}$), 850, 765 ($\gamma\text{-SiMe}_3$), 700 cm^{-1} (C-Si). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.14$ (s, 9H, $\text{Si(CH}_3)_3$), 0.8–2.34 (3m, 9H), 5.36 (d, $J = 14$ Hz, $\text{CH}-\text{Si(CH}_3)_3$), 6.2 (d von t, $J_{\text{d}} = 14$ Hz, $J_{\text{t}} = 7$ Hz, 1H).

c) 1,2-Dibrom-1-(trimethylsilyl)hexan: 22.51 g (*Z*)-1-Trimethylsilyl-1-hexen (0.145 mol) wurden in 100 ml Methylenchlorid auf -20°C bis -30°C abgekühlt, mit 7.4 ml Brom (0.145 mol) in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und noch 30 min bei -20°C gerührt. Anschließend rührte man noch 2 h bei Raumtemp., schüttelte die Lösung mit wäßriger Thiosulfatlösung und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Methylenchlorid. Nach weiterem Aufarbeiten nach AAV II wurde das Rohprodukt destilliert. Ausb. 35.32 g (77%), Sdp. $74-76^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr, $n_{\text{D}}^{25} = 1.5001$.

IR (Film): 2960, 2940, 2880 (CH), 1260 ($\delta_{\text{sy}}\text{CH}_3-\text{Si}$), 855, 770 ($\gamma\text{-SiMe}_3$), 700 cm^{-1} (C-Si). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.22$ (s, 9H, $\text{Si(CH}_3)_3$), 0.80–2.22 (3m, 9H), 3.58 (d, $J = 3$ Hz, 1 $\text{CH}-\text{Si(CH}_3)_3$), 4.18 (t von d, $J_{\text{t}} = 7$ Hz, $J_{\text{d}} = 3$ Hz, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{SiBr}_2$ (316.2) Ber. C 34.19 H 6.37 Gef. C 34.00 H 6.11

²⁹⁾ K. C. Frisch und R. B. Young, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4853 (1952).

³⁰⁾ G. Zweifel und H. C. Brown, Org. React. **13**, 32 (1963).

d) *Eliminierung von Me₃SiBr zu 1c*: In Vorversuchen zur Optimierung der Reaktion wurden jeweils 1.58 g 1,2-Dibrom-1-(trimethylsilyl)hexan (5 mmol) mit wechselnden Mengen NaOMe in Methanol umgesetzt, Proben gezogen und gaschromatographisch analysiert. Dabei wurde die höchste Ausbeute an **1c** (89%) mit 3 Mol NaOMe pro Mol Dibromid in 24 h bei Raumtemp. erhalten.

Im Hauptversuch wurden 6.2 g Natrium (350 mmol) in 350 ml Methanol p. a. gelöst und innerhalb von 15 min mit 28 g 1,2-Dibrom-1-(trimethylsilyl)hexan (89 mmol) in 10 ml Methanol unter Eiskühlung versetzt. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, mit verd. NaCl-Lösung/Methylenchlorid nach AAV II aufgearbeitet und der Rückstand destilliert. Ausb. 10.35 g (71%), Sdp. 44–45°C/20 Torr.

IR (Film): 3070 (=C–H), 2970, 2940, 2880 (CH), 1625 (C=C), 955, 930 cm⁻¹ (δCH, *trans*-Olefin). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.9 (mc, 3H), 1.16–1.58 (m, 4H), 1.8–2.35 (m, 2H), 5.76–6.20 (m, 2H, AB-System, rechte Hälfte analysierbar, *J* = 14 Hz). – MS (80 eV): *m/e* = 162, 164 (M⁺), 119, 121 (M⁺ – C₃H₇), 83 (M⁺ – Br), 56 (C₄H₈).

C₆H₁₁Br (163.1) Ber. C 44.19 H 6.79 Gef. C 43.85 H 6.76

(*E*)-β-Bromstyrol (**1d**): Reindarstellung durch dreimaliges Umkristallisieren von käuflichem β-Bromstyrol (ca. 85/15 *E/Z*) bei –30°C aus Methanol³¹⁾. *n*_D²⁰ = 1.6090 (Lit.³¹⁾ *n*_D^{20.5} = 1.6093). – ¹H-NMR (CCl₄): AB-Signal (δ_A = 6.64, δ_B = 7.05, *J* = 14 Hz), 7.20 (s, 5H, Aromaten-H).

(*Z*)-β-Bromstyrol (**1e**): Darstellung nach Lit.^{12d)} aus Zimtsäure. Sdp. 38°C/0.3 Torr (Lit.^{12d)} Sdp. 55–56°C/2 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): AB-Signal (δ_A = 6.33, δ_B = 6.98, *J* = 8 Hz), 7.24 (mc, 3H), 7.44–7.74 (m, 2H).

1-Brom-1-phenylethylen (**1f**)³²⁾, *1-Brom-1-nitro-1-propen* (**1h**)³³⁾ und *1-Brom-1-nitro-2-phenylethylen* (**1i**)³⁴⁾ stellten wir nach Literaturangaben her.

1-Brom-1-cyclopenten (**1j**)³⁵⁾: Sdp. 128–129°C (Lit.³⁵⁾ Sdp. 128.5°C, *n*_D²⁰ = 1.5018 (Lit.³⁵⁾ *n*_D²⁵ = 1.4999). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.78–2.78 (m, 6H), im 100-MHz-Spektrum zu 3 m mit je 2H aufgespalten), 5.78 (quint., *J* = 2 Hz, 1H).

1-Brom-1-cyclohexen (**1k**)³⁶⁾: Sdp. 56–60°C/16.5 Torr (Lit.³⁶⁾ 84–86°C/60 Torr, *n*_D²⁰ = 1.5144 (Lit.³⁶⁾ *n*_D²⁵ = 1.5110). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.52–1.88 (m, 4H), 2.06 (mc, 2H), 2.38 (mc, 2H), 5.95 (mc, 1H).

1-Brom-1-cyclohepten (**1l**)³⁷⁾: Sdp. 74–78°C/19 Torr (Lit.³⁷⁾ Sdp. 74–75°C/20 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.68 (mc, 6H), 2.07 (mc, 2H), 2.62 (mc, 2H), 6.10 (t, *J* = 6 Hz, 1H).

1-Brom-1-cycloocten (**1m**)³⁸⁾: Sdp. 67.5°C/5.5 Torr (Lit.³⁸⁾ Sdp. 78–82°C/8 Torr, *n*_D²⁰ = 1.5186 (Lit.³⁹⁾ *n*_D²⁰ = 1.5182). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.53 (mc, 8H), 2.11 (m, 2H), 2.56 (m, 2H), 5.96 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H).

Über die Herstellung von *1-Brom-1-cyclononen* (**1n**) wurde bereits berichtet⁹⁾.

3. Reaktionen der Vinylolithiumverbindungen mit Elektrophilen

Versuch zur Zeitdauer des Br/Li-Austausches mit tBuLi: 0.57 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (3 mmol) wurden in 10 ml THF bei –78°C vorgelegt und in 30 s mit 6 mmol tBuLi versetzt. Es

³¹⁾ E. Grovenstein jr. und D. E. Lee, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2639 (1953).

³²⁾ W. Taylor, J. Chem. Soc. **1937**, 343; siehe auch C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. **154**, 168 (1870).

³³⁾ C. J. Devlin und B. J. Walker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 1428.

³⁴⁾ V. Jäger, Dissertation, Univ. Erlangen 1970.

³⁵⁾ P. I. Abell und C. Chiao, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3610 (1960).

³⁶⁾ A. T. Bottini, F. P. Corson, R. Fitzgerald und K. A. Frost, Tetrahedron **28**, 4883 (1972).

³⁷⁾ G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. **711**, 76 (1968).

³⁸⁾ K. Schank und B. Eistert, Chem. Ber. **99**, 1426 (1966).

³⁹⁾ E. B. Kohler, M. Tishler, H. Potter und T. H. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1057 (1939).

wurde 30 s bei -78°C gerührt, mit 1 ml Methanol p. a. versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts liegt nur Cycloocten vor, es ist kein Ausgangsbromid mehr nachweisbar (100% Austausch).

*Versuch zur Zeitdauer des Br/Li-Austausches mit *n*-BuLi im Falle unsubstituierter Cycloalkene:* 1.89 g **1m** (10 mmol) wurden in 20 ml THF vorgelegt und bei -78°C in 2 min mit 11 mmol BuLi versetzt. Es wurde 1.5 h bei -75°C weitergerührt und mit 0.94 g Dimethyldisulfid (10 mmol) versetzt, wobei eine exotherme Reaktion eintrat. Anschließend wurde noch 45 min bei -70°C gerührt und nach AAV II mit gesättigter NaCl-Lösung/Ether aufgearbeitet. Es wurden 1.95 g Rohprodukt erhalten, in dem laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 90% Ausgangsbromid **1m** und 10% 1-Methylthio-1-cycloocten (**6g**)⁹⁾ vorlagen, d. h. es war zu 10% Austausch eingetreten.

*Umsetzung von 1-Lithio-1-phenylethylen (**2f**) zu 2-Phenyl-1-octen-3-ol (**10g**):* 0.92 g 1-Brom-1-phenylethylen (**1f**) (5 mmol) wurden in 15 ml THF vorgelegt, auf -78°C abgekühlt und innerhalb von 15 min mit 5 mmol BuLi versetzt. Es trat exotherme Reaktion ein und die Lösung war danach rot-violett. Es wurde 40 min bei -78°C gerührt und mit 0.5 g Hexanal (5 mmol) versetzt, wobei die Lösung gelb wurde. Anschließend wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt, mit 6 mmol 2 N HCl hydrolysiert und mit gesättigter NaCl-Lösung/Methylenchlorid (AAV II) aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert (Kurzweg/Glaswolle). Ausb. 0.72 g (71%), Sdp. $140-145^{\circ}\text{C}$ (Bad)/ $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5136$.

IR (Film): 3600–3300 (OH), 3080, 3050, 3020 (=C–H), 2940, 2860 (CH), 1630 (C=C), 1595, 1570, 1490, 1465 (Ar), 1055, 1020 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.84$ (mc, 3 H), 1.1–1.56 (m, 8 H), 2.3 (m, OH, mit D_2O ausgetauscht), 4.5 (m, 1 H), 5.18 (s, 1 H, =C–H *trans* zu Ph), 5.26 (m, 1 H, =C–H *cis* zu Ph), 7.26 (mc, 5 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (240.3) Ber. C 82.30 H 9.87 Gef. C 82.41 H 10.07

Bei Umsetzung von 5 mmol **1f** mit 10 mmol tBuLi und Reaktion mit 5 mmol Hexanal konnten nur 0.58 g (57%) **10g** nach Destillation erhalten werden.

*Darstellung von Trifluorvinylolithium (**2g**):* 0.85 ml Bromtrifluorethylen (**1g**) (10 mmol) wurden mit vorgekühlter Spritze zu 24 ml Trapp-Mischung von -110°C gegeben. Es wurde noch 10 min bei -110°C gerührt und innerhalb von 10 min mit 10 mmol Methyllithium versetzt, wobei die Farbe der Lösung tiefdunkelbraun bis schwarz wurde. Es wurde 10 min bei -110°C gerührt und mit 1.06 g Benzaldehyd (10 mmol) versetzt. Man ließ die Lösung in 30 min auf -60°C kommen (wobei sie sich aufhellte und am Ende farblos wurde), erwärmte in 15 min auf 0°C , hydrolysierte mit 5 ml 2 N HCl und arbeitete mit Ether/Wasser nach AAV II auf. Einziges Produkt war 2,3,3-Trifluor-1-phenyl-2-propen-1-ol (**10h**): Ausb. 96% (spektroskopisch). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.55$ (s, 1 H, OH), 5.3 (d von m, $J_{\text{HF}} = 26$ Hz, 1 H), 7.1 (s, 5 H, Aromaten-H). Lit.¹⁶⁾: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.2$ (d von m, $^3J_{\text{HF}} = 28$ Hz, 1 H).

*1-Brom-1-nitro-2-methylhexan (**3a**):* 1.66 g 1-Brom-1-nitro-1-propen (**1h**)³³⁾ (10 mmol) wurden in 60 ml Trapp-Mischung vorgelegt und auf -115°C abgekühlt. Es wurden innerhalb von 15 min 10 mmol BuLi tropfenweise zugegeben, wobei eine orange-gelbe Lösung resultierte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Man ließ in 35 min auf -100°C kommen und gab zur dann klar-gelben Lösung 0.94 g Dimethyldisulfid (10 mmol). Anschließend wurde 1 h zwischen -110°C und -90°C gerührt, mit 0.8 ml Eisessig hydrolysiert und noch 1 h bei -78°C gerührt. Man ließ die Lösung auf 0°C aufwärmen und arbeitete nach AAV II mit Ether/Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung auf. Reinigung durch SC, Kieselgel, Laufmittel Pentan/Ether (80:20), R_{F} -Wert (DC-SiO₂-Fertigplättchen) 0.71. Ausb. 0.40 g (18%) Diastereomerenmischung, Sdp. $110-115^{\circ}\text{C}$ (Bad)/2 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4659$.

IR (Film): 2950, 2925, 2865, 2855 (CH), 1560, 1350 cm^{-1} (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.96 (mc, 3H), 1.06 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 1.16–1.60 (m, 6H), 2.26 (mc, 1H), 5.66, 5.76, 5.84 (3 s, 1 CH– NO_2 , Diastereomere).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$ (224.1) Ber. C 37.51 H 6.29 N 6.25 Gef. C 37.46 H 6.27 N 5.83

1-Brom-1-nitro-2-phenylhexan (**3b**): 1.15 g *1-Brom-1-nitro-2-phenylethylen* (**1i**)³⁴⁾ (5 mmol) wurden in 15 ml *Trapp*-Mischung vorgelegt, unter Rühren auf -120°C abgekühlt und 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Es wurden innerhalb von 10 min tropfenweise 5 mmol BuLi zugegeben, wobei sich die Lösung braun färbte, aber klar blieb. Anschließend wurde 30 min bei -120°C bis -110°C gerührt und mit 0.65 g Dimethyldisulfid (7 mmol) versetzt. Die dann rote Lösung rührte man weitere 45 min bei -110°C , ließ in 3 h auf Raumtemp. aufwärmen und arbeitete mit Methylenchlorid/verd. NaCl-Lösung nach AAV II auf. Das Rohprodukt wurde durch SC gereinigt, 120 g Kieselgel, Laufmittel Pentan/Ether (80:20). Ausb. 0.52 g (36%), Sdp. $120-140^\circ\text{C}$ (Bad)/ $1 \cdot 10^{-3}$ Torr.

IR (Film): 3080, 3060, 3025 (=C–H), 2950, 2920, 2870, 2850 (CH), 1600 (Ar), 1560, 1345 cm^{-1} (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.8–2.1 (m, 9H), 3.36 (m, 1H), 5.86 (d, J = 9 Hz, 1 CH– NO_2), 6.92–7.32 (m, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$ (286.2) Ber. C 50.37 H 5.64 N 4.89 Gef. C 51.41 H 5.75 N 4.86

1-Brom-1,3-dinitro-2-methyl-3-penten (**3c**): 1.66 g Bromnitroolefin **1h** (10 mmol) wurden in 60 ml *Trapp*-Mischung auf -125°C abgekühlt und innerhalb von 15 min mit 10 mmol tBuLi versetzt. Die Lösung wurde 45 min bei -120°C bis -130°C gerührt, wobei sie teilweise fest wurde. In 45 min ließ man auf -90°C kommen (klare Lösung), versetzte mit 0.8 ml Eisessig und ließ in 3 h auf 0°C aufwärmen. Die Reaktionsmischung wurde in 150 ml gesättigte NaCl-Lösung geschüttelt, mit verd. Salzsäure angesäuert und nach AAV II mit Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung aufgearbeitet. Reinigung durch SC, 150 g Kieselgel, Laufmittel zuerst Pentan/Ether (90:10), nachdem Ausgangsverbindung eluiert, Wechsel auf Pentan/Ether 80:20. Analysenreine Probe durch präp. Dünnschichtchromatographie (PDC), Kieselgelfertigplatten Merck, Laufmittel Pentan/Ether (90:10) bzw. Chloroform; Substanz ist einheitlich nach DC auf SiO_2 -Fertigplättchen mit Pentan/Ether (90:10), Essigester/Methanol (2:1), Toluol oder Chloroform. Ausb. 0.22 g (17%).

IR (Film): 3040 (=C–H), 2980, 2940, 2900 (CH), 1660 (C=C), 1565 (CH– NO_2), 1520 (C=C– NO_2), 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{sy}}\text{NO}_2$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.38 (d, J = 6 Hz), 1.50 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.97 (d, J = 7 Hz), 2.18 (d, J = 7 Hz, 3H, C=CH– CH_3), 3.54–4.00 (m, 1H), 6.39 (d, J = 10 Hz), 6.44 (d, J = 10 Hz, 1 CH– NO_2), 7.32 (q, J = 7 Hz, 1H, C=CH– CH_3 , rechter Teil weitere Kopplungen).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_4$ (253.1) Ber. C 28.48 H 3.58 N 11.06 Gef. C 29.05 H 3.61 N 10.56

Allgemeine Vorschrift für die Reaktion von Vinylolithiumverbindungen mit Iod (AAV III): Zur Lösung des Vinyl-Anions in 20 ml THF wurde bei -78°C im 50 ml Kolben die äquimolare Menge Iod, in 10 ml THF gelöst, innerhalb von 5 min zugespritzt. Es trat heftige exotherme Reaktion ein, die braune Iodfarbe blieb bestehen und ein farbloser Niederschlag (LiI) fiel aus. Es wurde noch 30 min bei -78°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich der Niederschlag auflöste. Zum Aufarbeiten wurde mit gesättigter NaCl-Lösung geschüttelt und die wäßrige Phase dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 5proz. Thiosulfatlösung zum Entfernen von Iodresten und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung geschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Produkte wurden destilliert oder chromatographiert. Ausb. siehe Tab. 1, für Daten siehe Tab. 5.

Tab. 5. Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der heterosubstituierten Olefine **4**, **5**, **6** und **8** sowie der Allylkohole **10**

Verbindung	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. (Badtemp.) n_D^{20}	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in CCl_4) δ -Werte in ppm (Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm^{-1} (Zuordnung)
4a (E)-1-Iod-1-hexen	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ (210.1) Ber. C 34.31 H 5.27 Gef. C 34.76 H 5.10	80–90°C/18 Torr 1.5096	0.94 (mc, 3 H), 1.42 (mc, 4 H), 1.86–2.48 (m, 2 H), 5.98 (d von t, $J_1 = 15$ Hz, $J_{\text{allyl}} = 1.5$ Hz, 1 H, CH–I), 6.50 (d von t, $J_2 = 15$ Hz, $J_1 = 7.5$ Hz, 1 H, CH=CH–I)	3040 (=C–H), 2950, 2920, 2860 (CH), 1604 (C=C), 945 (δCH in E-Olefinen)
4b 1-Iod-1-phenylethylen		a)	5.97 (d, $^2J = 1.8$ Hz, 1 H <i>cis</i> zu Ph), 6.32 (d, $^2J = 1.8$ Hz, 1 H <i>cis</i> zu I), 7.0–7.48 (m, 5 H, Aromaten-H)	3080, 3055, 3025 (=C–H), 2950, 2920, 2850 (CH), 1675 (C=C), 1600, 1570, 1485, 1445 (Ar), 895 ($\delta\text{CH}=\text{CH}_2$)
4c 1-Iod-1-cyclopenten	$\text{C}_5\text{H}_7\text{I}$ (194.0) Ber. C 30.95 H 3.63 Gef. C 30.53 H 3.56	70–80°C/17 Torr 1.5588	1.70–2.86 (m, 6 H), 6.08 (quint, $J = 2$ Hz, 1 H)	3060 (=C–H), 2960, 2840 (CH), 1605 (C=C)
4d 1-Iod-1-cyclohexen		105–115°C/18 Torr (Lit. ³⁶) 53–55°C/5 Torr 1.5644 (Lit. ³⁶) 1.5662)	1.7 (mc, 4 H), 2.08 (mc, 2 H), 2.48 (mc, 2 H), 6.24 (mc, 1 H)	
4e 1-Iod-1-cyclohepten		110–115°C/18 Torr (Lit. ⁴⁰) 79–80°C/7 Torr 1.5608 (Lit. ⁴⁰) $n_D^{20} = 1.5611$) 120–130°C/18 Torr 1.5556	1.65 (mc, 6 H), 2.04 (mc, 2 H), 2.6–2.86 (m, 2 H), 6.4 (t, $J =$ 6.5 Hz, 1 H)	3025 (=C–H), 2920, 2840 (CH), 1625 (C=C)
4f 1-Iod-1-cycloocten	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{I}$ (236.0) Ber. C 40.69 H 5.55 Gef. C 40.16 H 5.58	115–120°C/6 Torr 1.5612	1.53 (mc, 8 H), 2.02 (mc, 2 H), 2.61 (mc, 2 H), 6.26 (t, $J = 8$ Hz, 1 H)	3025 (=C–H), 2920, 2850 (CH), 1625 (C=C)
4g 1-Iod-1-cyclononen	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{I}$ (250.1) Ber. C 43.20 H 6.06 Gef. C 43.88 H 6.25		1.52 (mc, 10 H), 2.12 (mc, 2 H), 2.60 (mc, 2 H), 6.24 (t, $J =$ 8.5 Hz, 1 H)	3020 (=C–H), 2920, 2845 (CH), 1627 (C=C)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. (Badtemp.) n_D^{20}	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in CCl_4) δ -Werte in ppm (Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm^{-1} (Zuordnung)
5a (<i>E</i>)-1-Trimethylsilyl-1-hexen		80–90°C/21 Torr (Lit. ⁴¹) 60°C/20 Torr 1.4261 (Lit. ⁴¹) 1,4260	0.03 (s, Si(CH ₃) ₃), 0.92 (mc, 3 H), 1.20–1.56 (m, 4 H), 1.92–2.3 (m, 2 H), 5.56 (d, <i>J</i> = 18 Hz, 1 H), 6.06 (td, <i>J</i> = 18 Hz, <i>J</i> = 5.5 Hz, 1 H). Signale b, 5.56 und 6.06 bilden AB-System	3020 (= C–H), 2970, 2940, 2880 (CH), 1625 (C=C), 1260 (δ_s , CH ₃ –Si), 1000 (δ CH in <i>E</i> -Olefinen)
5b 1-Trimethylsilyl-1-cyclo- penten		160–170°C (Lit. ⁴²) 144°C	0.10 (s, 9 H, Si(CH ₃) ₃), 1.65–2.1 (m, 2 H), 2.2–2.6 (m, 4 H), 5.95 (mc, 1 H)	3030 (= C–H), 2950, 2890, 2840 (CH), 1590 (C=C), 1245 (δ_s , CH ₃ –Si), 690, 625 (C–Si)
5d 1-Trimethylsilyl- 1-cyclononen	C ₁₂ H ₂₄ Si (196.4) Ber. C 73.38 H 12.32 Gef. C 72.93 H 12.31	95–105°C/5.5 Torr 1.4818	0.15 (s, 9 H, Si(CH ₃) ₃), 1.56 (mc, 10H), 2.32 (mc, 4 H), 5.92 (t, <i>J</i> = 8.5 Hz, 1 H, =C–H)	3002 (= C–H), 2940, 2900, 2840 (CH), 1610 (C=C), 1240 (δ_s , CH ₃ –Si), 840, 745 (γ -SiMe ₃), 685, 650 (C–Si)
6a Phenylvinylsulfid		80°C/8 Torr (Lit. ⁴³) 76.5°C/4 Torr 1.5890 (Lit. ⁴³) 1.5888	5.26 (d, <i>J</i> = 5 Hz, 1 H), 5.37 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 1 H), 6.52 (dd, <i>J</i> = 16.5 Hz, <i>J</i> = 9.5 Hz, 1 H), 7.17–7.50 (m, 5 H, Aromaten-H)	3075, 3060, 3020, 3000 (= C–H), 1585, 1478, 1440 (Ph), 997, 900 (δ CH in CH=CH ₂), 740, 690 (δ CH in Ph)
6b (<i>E</i>)-1-Methylthio- 1-hexen	C ₇ H ₁₄ S (130.3) Ber. C 64.54 H 10.83 Gef. C 64.29 H 10.74	100–105°C/20 Torr 1.4812	0.9 (mc, 3 H), 1.38 (mc, 4 H), 1.96–2.44 (m, 2 H), 2.16 (s, 3 H, SCH ₃), 5.36 (dt, <i>J</i> _d = 15 Hz, <i>J</i> _t = 7.5 Hz, 1 H), 5.92 (d, <i>J</i> = 15 Hz, 1 H, =CH–SMe). Signale bei 5.36 und 5.92 bilden AB-System	3020, 3000 (= C–H), 2960, 2930, 2870, 2855 (CH), 1610 (C=C), 935 (δ CH in <i>E</i> - Olefinen)
6c (<i>E</i>)-1-Phenylthio-1-hexen	C ₁₂ H ₁₆ S (192.3) Ber. C 74.94 H 8.38 Gef. C 74.99 H 8.32	110–115°C/0.8 Torr 1.5548	0.95 (mc, 3 H), 1.4 (mc, 4 H), 2.04–2.52 (m, 2 H), 5.68–6.23 (m, 2 H), 7.24 (mc, 5 H, Aromaten-H)	3075, 3060, 3020, 3005 (= C–H), 2960, 2930, 2875, 2860 (CH), 1610 (C=C), 1585, 1480, 1465 (Ph), 955 (δ CH in <i>E</i> -Olefinen), 738, 690 (δ CH in Ph)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. (Badtemp.) n_D^{20}	¹ H-NMR-Spektrum (in CCl ₄) δ-Werte in ppm (Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm ⁻¹ (Zuordnung)
6d 1-Methylthio-1-cyclopenten	C ₆ H ₁₀ S (114.2) b)	85 – 105°C/20 Torr	1.78 – 2.60 (m, 6H), 2.26 (Si, 3H, SCH ₃), 5.15 (mc, 1H)	3055 (=C–H), 2950, 2915, 2840 (CH), 1567 (C=C), 1435 (δCH)
6e 1-Phenylthio-1-cyclopenten	C ₁₁ H ₁₂ S (176.3) Ber. C 74.95 H 6.89 Gef. C 74.79 H 7.67	85°C/0.2 Torr 1.5868	1.78 – 1.96 (m, 2H), 2.00 – 2.60 (m, 4H), 5.56 (s, 1H), 7.20 (mc, 5H, Aromaten-H)	3060 (=C–H), 2950, 2920, 2840 (CH), 1598 (C=C), 1580, 1470 (Ar), 738, 688 (δCH in Ph)
6f 1-Phenylthio-1-cyclohepten	C ₁₃ H ₁₆ S (204.3) Ber. C 76.41 H 7.89 Gef. C 76.42 H 8.12	105 – 110°C/5 · 10 ⁻³ Torr 1.5858	1.66 (mc, 6H), 2.02 (mc, 4H), 6.04 (t, J = 6 Hz, 1H), 7.2 (s, 5H, Aromaten-H)	3070, 3050, 3015, 3000 (=C–H), 2920, 2840 (CH), 1622 (C=C), 1580, 1475 (Ar), 736, 685 (δCH in Ph)
6i 1-(N,N-Dimethylthio- carbamoylthio)-1-cycloocten	C ₁₁ H ₁₉ NS ₂ (229.4) Ber. C 57.59 H 8.35 N 6.10 Gef. C 57.61 H 8.34 N 6.08	Schmp. 53°C	1.52 (m, 8H), 2.15 – 2.70 (m, 4H), 3.38 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 5.98 (t, J = 8 Hz, 1H)	(KBr) 3015 (=C–H), 2920, 2845 (CH), 1145 (C=S)
6k 1-Phenylthio-1-cyclononen	C ₁₅ H ₂₀ S (232.4) Ber. C 77.52 H 8.67 Gef. C 77.20 H 8.66	125 – 130°C/5 · 10 ⁻³ Torr 1.5834	1.52 (mc, 10H), 2.25 (mc, 4H), 5.78 (t, J = 8.5 Hz, 1H), 7.20 (mc, 5H, Aromaten-H)	3070, 3050, 3015, 3000 (=C–H), 2960, 2920, 2850 (CH), 1628 (C=C), 1580, 1475 (Ph), 735, 690 (δCH in Ph)
8b 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl- oxy)ethylen		140 – 150°C/13 Torr (Lit. ⁴⁴⁾ 93 – 94°C/14 Torr 1.5010 (Lit. ⁴⁴) 1.5008	0.24 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 4.28 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 4.76 (mc, 1H), 7.0 – 7.6 (m, 5H, Aromaten-H)	3080, 3055, 3020 (=C–H), 2955, 2920, 2895, 2860 (CH), 1615 (C=C), 1255 (δ _{xy} CH ₃ –Si), 850, 770 (γCH ₃ in SiMe ₃)
8c 1-Trimethylsilyloxy- 1-cyclohepten		90 – 110°C/11 Torr (Lit. ⁴⁵) 76.5°C/11 Torr 1.4527 (Lit. ⁴⁵) 1.4523	0.14 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 1.62 (m, 6H), 1.96 – 2.52 (m, 4H), 4.85 (t, J = 6 Hz, 1H)	3060, 3020 (=C–H), 2960, 2930, 2860 (CH), 1664 (C=C), 1255 (δ _{xy} CH ₃ –Si), 850, 760 (γCH ₃ in SiMe ₃)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. (Badtemp.) n_D^{20}	¹ H-NMR-Spektrum (in CCl ₄) δ-Werte in ppm (Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm ⁻¹ (Zuordnung)
8d 1-Trimethylsilyloxy-1-cycloocten	C ₁₁ H ₂₂ O _{Si} (198.4) Ber. C 66.60 H 11.18 Gef. C 66.73 H 11.30	85–90°C/14 Torr	0.18 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 1.54 (mc, 8H), 2.12 (mc, 4H), 4.64 (t, J = 8 Hz, 1H)	3060, 3020 (=C–H), 2940, 2860 (CH), 1660 (C=C), 1250 (δ _s CH ₃ –Si), 1090 (C–O–Si), 860, 765 (γCH ₃ in SiMe ₃)
8e 1-(<i>tert</i> -Butyl)dimethylsilyloxy-1-cycloocten		^{c)}	0.10 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 1.5 (mc, 8H), 1.88–2.26 (m, 4H), 4.56 (t, J = 8 Hz, 1H)	
8f 1-Trimethylsilyloxy-1-cyclononen	C ₁₂ H ₂₄ O _{Si} (212.4) Ber. C 67.86 H 11.38 Gef. C 67.93 H 11.25	110°C/6 Torr	0.17 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 1.5 (mc, 10H), 2.04 (m, 4H), 4.6 (t, J = 8.5 Hz, 1H)	3040 (=C–H), 2960, 2920, 2850 (CH), 1660 (C=C), 1255 (δ _s CH ₃ –Si), 850, 765 (γCH ₃ in SiMe ₃)
10a 1-Phenyl-2-propen-1-ol	C ₉ H ₁₀ O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.71 H 7.51	135–140°C/23 Torr (Lit. ⁴⁶⁾ 100–101°C/ 15 Torr 1.5409 (Lit. ⁴⁶⁾ n_D^{25} = 1.5372)	2.87 (mc, 1H, OH), 4.86–5.34 (m, 3H), 5.58–6.18 (m, 1H), 7.17 (s, 5H, Aromaten-H)	
10b (<i>E</i> / <i>Z</i>)-1-Phenyl-2-buten-1-ol	C ₁₀ H ₁₂ O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.11 H 8.06	120°C/1 Torr (Lit. ⁴⁷⁾ 74–79°C/ 1 Torr 1.5417 (Lit. ⁴⁷⁾ 1.5396)	1.56–1.84 (m, 3H, CH ₃), 3.22 (s, 1H, OH, mit D ₂ O ausgetauscht), 4.92–5.60 (2 m, 2H + 1H), 7.16 (s, 5H, Aromaten-H)	3380 (OH), 3080, 3060, 3030 (=C–H), 2960, 2935, 2920, 2880, 2850 (CH), 1660 (C=C), 1604, 1582, 1492 (C=C), 1170 (Dublett C–O), 990–965 (δCH in <i>E</i> -Olefinen), 697 (δCH in <i>Z</i> -Olefinen)
10c (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-hepten-1-ol	C ₁₃ H ₁₈ O (190.27) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 81.77 H 9.48	135–150°C/3·10 ⁻³ Torr 1.5168	0.9 (mc, 3H), 1.34 (mc, 4H), 2.0 (mc, 2H), 2.96 (m, OH), 4.95 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 5.32–5.64 (m, 2H), 7.2 (s, 5H, Aromaten-H)	3360 (OH), 3085, 3060, 3030 (=C–H), 2960, 2925, 2870, 2860 (CH), 1665 (C=C), 1600, 1492, 1465 (Ar), 970 (δCH, <i>E</i> -Olefine)
10d (<i>E</i>)-1-Hexenyl-1-cyclohexanol	C ₁₂ H ₂₂ O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.53 H 11.97	90–100°C/0.08 Torr (Lit. ⁴⁸) 80–81°C/ 0.1 Torr 1.4775	0.93 (mc, 3H), 1.18–1.90 (m, 14H), 1.9–2.4 (m, 2H + OH, mit D ₂ O 1H ausgetauscht), 5.54 (mc, 2H)	3600, 3380 (OH), 3020 (=C–H), 2930, 2850 (CH), 1665 (C=C), 970 (δCH in <i>E</i> -Olefinen)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. (Badtemp.) n_D^{20}	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in CCl_4) δ -Werte in ppm (Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm^{-1} (Zuordnung)
10e (E)-1,3-Diphenyl- 2-propen-1-ol		Schmp. 55–56 °C (Lit. 49) Schmp. 55 °C, 55–57 °C)	2.18 (mc, OH), 5.23 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J = 16$ Hz, $J =$ 6 Hz, 1H), 6.58 (d, $J = 16$ Hz, 1H, Ph–CH=CCH), 7.12–7.42 (m, 5H, Aromaten-H) Die olefin. Signale bei 6.25 und 6.58 bilden AB-System ^{a)} .	(KBr) 3560, 3400 (OH), 3080, 3055, 3020 (=C–H), 2950, 2860 (CH), 1645 (C=C), 1595, 1575, 1490, 1450 (Ar), 965 (δCH , E-Olefine)
10f (Z)-1,3-Diphenyl- 2-propen-1-ol	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.64 H 6.78	130–135 °C/ $3 \cdot 10^{-3}$ Torr (Lit. 50) 147–150 °C/ 1.3 Torr) 1.6043 (Lit. 50) $n_D^{25} = 1.6011$	2.76 (mc, OH), 5.43 (d, $J_{AB} =$ 8.5 Hz, $J_{AC} = 0.5$ Hz, 1H), 5.76 (dd, $J_{BC} = 11.5$ Hz, $J_{BA} =$ 8.5 Hz, 1H), 6.53 (d, $J_{CB} =$ 11.5 Hz, $J_{CA} = 0.5$ Hz, 1H), 7.27 (s, 5H, Aromaten-H), Die 3 Protonen bei 5.43, 5.76 und 6.53 bilden ein ABC-System ^{a)}	3550, 3350 (OH), 3080, 3060, 3025 (=C–H), 2950, 2920 (CH), 1640 (C=C), 1600, 1570, 1495, 1453 (Ar), 698 (δCH in Z-Olefinen)
10i 1-Cyclopenten-1-phenyl- methanol	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.18 H 8.06	125–130 °C/0.4 Torr (Lit. 51) 93 °C/ 5.5 · 10 ⁻⁴ Torr) 1.5642 (Lit. 51) $n_D^{20} = 1.5650$	1.62–2.5 (m, 6H), 2.7 (s, OH, mit D ₂ O ausgetauscht), 5.04 (s, 1H), 5.48 (mc, 1H, =C–H), 7.12 (s, 5H, Aromaten-H)	3600–3200 (OH), 3080, 3060, 3025 (=C–H), 2950, 2850 (CH), 1645 (C=C), 1600, 1580, 1490, 1450 (Ar), 1035, 1010 (C–O)
10j 1-Cycloocten-1-phenyl- methanol		145–150 °C/ 2 · 10 ⁻³ Torr (Lit. 52) 111–112 °C/ 0.01 Torr) 1.5540 (Lit. 52) $n_D^{25} = 1.5545$	1.4 (mc, 8H), 2.02 (mc, 4H), 2.22 (s, OH, mit D ₂ O ausge- tauscht), 4.98 (s, 1H), 5.66 (t, $J = 8$ Hz, 1H, =C–H), 7.18 (s, 5H, Aromaten-H)	3600–3200 (OH), 3080, 3060, 3020 (Ar), 2920, 2850 (CH), 1600, 1580, 1490, 1465 (Ar), 1060, 1020, 1000 (C–O)

^{a)} Probe durch SC gereinigt; zersetzte sich beim Versuch der destillativen Reinigung.

^{b)} Probe enthielt noch geringe Mengen Dimethylsulfid, daher keine CH-Analyse.

^{c)} **8e** wurde direkt zum Keton hydrolysiert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert.

^{d)} Kopplungskonstanten wurden durch Spektrensimulation bestätigt bzw. erhalten.

Darstellungsbeispiele für 4

(*E*)-1-Iod-1-hexen (**4a**): 1.30 g (*E*)-1-Brom-1-hexen (**1c**) (8 mmol) überführte man nach AAV I bei -120°C ins Vinyl-Anion, ließ nach 1 h bei -110°C auf -90°C kommen und brachte nach AAV III mit 2.03 g Iod zur Reaktion. Das Rohprodukt (GC 96.3% Produkt) wurde destilliert. Ausb. 1.28 g (76%), alle weiteren Daten siehe Tab. 5.

1-Iod-1-cyclopenten (**4c**): Aus 1.47 g 1-Brom-1-cyclopenten (**1j**) (10 mmol) wurde in 20 ml absol. Ether bei -78°C gemäß AAV I das Vinyl-Anion erzeugt und nach 25 min bei -78°C nach AAV III mit 2.54 g Iod (10 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausb. 1.43 g (74%), alle weiteren Daten siehe Tab. 5.

Darstellungsbeispiel für 5

1-Trimethylsilyl-1-cyclononen (**5d**): Nach AAV I wurde aus 1.63 g 1-Brom-1-cyclononen (**1n**) (8 mmol) bei -78°C das Vinyl-Anion hergestellt, mit 1.08 g Chlortrimethylsilan (10 mmol) versetzt, 5 min bei -78°C und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde nach AAV II mit Ether/gesättigter NaCl-Lösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde von Glaswolle abdestilliert. Ausb. 1.47 g (93%), weitere Daten siehe Tab. 5.

Darstellungsbeispiele für 6

(*E*)-1-Phenylthio-1-hexen (**6c**): Aus 0.98 g (*E*)-1-Brom-1-hexen (**1c**) (6 mmol) wurde nach AAV I das Vinyl-Anion erzeugt (-120°C) und bei -80°C mit 1.31 g Diphenyldisulfid (6 mmol) in 10 ml THF umgesetzt. Anschließend wurde die Lösung 10 min bei -70°C sowie 45 min bei Raumtemp. gerührt und nach AAV II mit Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausb. 1.07 g (93%). Für physikalische und spektroskopische Daten siehe Tab. 5.

1-Phenylthio-1-cyclononen (**6k**): Nach AAV I wurde aus 2.03 g 1-Brom-1-cyclononen (**1n**) (10 mmol) das Anion erzeugt und mit 2.18 g Diphenyldisulfid (10 mmol) in 15 ml THF versetzt. Es wurde 15 min bei -78°C sowie 1 h bei Raumtemp. gerührt und mit Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausb. 1.76 g (76%), alle Daten in Tab. 5.

1-(*N,N*-Dimethyl-thiocarbamoylthio)-1-cycloocten (**6i**): Eine nach AAV I hergestellte Lösung von 15 mmol 1-Lithiocycloocten (**2m**) in 30 ml THF wurde innerhalb von 1 h zu einer heftig bei -30°C gerührten Suspension von 3.4 g (14.3 mmol) feingemörsertem Tetramethylthiuramdisulfid in 30 ml THF getropft. Es erfolgte eine exotherme Reaktion, und das Thiuram ging in Lösung. Man ließ in 2 h auf Raumtemp. kommen und arbeitete mit Pentan/Wasser nach AAV II

⁴⁰⁾ A. T. Bottini, K. A. Frost II, B. R. Anderson und V. Dev, *Tetrahedron* **29**, 1975 (1973).

⁴¹⁾ R. A. Benkeser, M. L. Burrows, L. E. Nelson und J. V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4385 (1961).

⁴²⁾ V. F. Mironov, N. G. Maksimova und V. V. Nepomnina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 329 [*Chem. Abstr.* **67**, 32719r (1967)].

⁴³⁾ M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva und N. I. Uvarova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1955**, 906 [*Chem. Abstr.* **50**, 9278e (1956)].

⁴⁴⁾ C. R. Krueger und E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **75**, 793 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 617 (1963).

⁴⁵⁾ L. Birkofer und H. Dickopp, *Chem. Ber.* **102**, 14 (1969).

⁴⁶⁾ Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 6, S. 2417.

⁴⁷⁾ D. Y. Curtin und J. W. Crump, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1922 (1958).

⁴⁸⁾ H. Newman, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4571.

⁴⁹⁾ Lit. ⁴⁶⁾, S. 3508.

⁵⁰⁾ H. H. Wasserman und N. E. Aubrey, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 590, 593 (1955).

⁵¹⁾ E. A. Braude und W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1755.

⁵²⁾ E. A. Braude, W. F. Forbes, B. F. Gofton, R. P. Houghton und E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4711.

auf. Im Rohprodukt fielen 0.61 g Thiuram aus, die abfiltriert wurden. Die flüssigen Anteile wurden 30 min im Ölpumpenvakuum gehalten. Beim Destillationsversuch trat Zersetzung ein. Analysenreine Probe durch SC, Al₂O₃ neutral, Laufmittel Petrolether (50–70°C)/Ether (90:10), eluiert mit Petrolether/Ether (85:15); anschließend Tieftemperaturumkristallisation aus wenig Pentan in Tiefkühltruhe (–70°C) über Nacht. Ausb. 2.5 g (73%), Schmp. 53°C, Elementaranalyse und spektroskopische Daten siehe Tab. 5.

Hydrolyse von 6i zu Cyclooctanon: 1.94 g Vinylsulfid **6i** (Rohprodukt, 90% rein nach ¹H-NMR, 7.6 mmol) wurden analog der allgemeinen Vorschrift zur Hydrolyse von Dithianderivaten⁵³⁾ mit 1.8 g HgO (8.4 mmol) und 4.56 g HgCl₂ (16.8 mmol) in 50 ml 80proz. Methanol 6 h unter heftigem Rühren rückfließend gekocht. Dabei trübte sich die Lösung bald unter Ausscheidung eines farblosen Niederschlags. Er wurde zur Aufarbeitung abfiltriert, mit Ether mehrmals gewaschen, das Filtrat mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser, AlCl₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur Ausbeutebestimmung und Charakterisierung wurde vom Rohprodukt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (DNP) hergestellt: Ausb. 1.47 g (63%), Schmp. 167°C nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol (Lit.⁵⁴⁾ Schmp. 163°C).

Umsetzungen von **2** mit Peroxiden

*Reaktion von 1-Lithio-1-cycloocten (**2m**) mit tert-Butylhydroperoxid*: 10 mmol **2m** (nach AAV I hergestellt) wurden unter Rühren bei –78°C mit 5 mmol tert-Butylhydroperoxid (0.57 g der 80proz. Lösung in Di-tert-butylperoxid) versetzt. Man ließ in 2 h auf 0°C kommen, hydrolysierte mit 5 ml 2 N Essigsäure und arbeitete mit Ether/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieben 1.27 g eines leicht gelben Öls zurück.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum und Gaschromatogramm wurden durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben Cycloocten, Cyclooctanon und tert-Butylalkohol als Reaktionsprodukte, sowie THF-Reste vom Lösungsmittel erkannt. Ausb. Cycloocten 46.5% (spektr.), tert-Butylalkohol 70% (spektr.), Cyclooctanon 25%, über DNP bestimmt: 0.745 g mit Schmp. 163°C aus Ethanol (Lit.⁵⁴⁾ Schmp. 163°C).

*Umsetzung von 1-Lithio-1-cycloocten (**2m**) mit Lithium-tert-butylperoxid (**7a**)*: 5 mmol tert-Butylhydroperoxid (0.57 g der 80proz. Lösung in Di-tert-butylperoxid) wurden in 20 ml THF vorgelegt, auf –78°C abgekühlt und innerhalb von 15 min mit 5 mmol n-Butyllithium versetzt. Anschließend wurde 15 min bei –78°C gerührt und dann innerhalb von 10 min mit 3 mmol **2m** versetzt. Es wurde noch 15 min bei –78°C und 30 min bei Raumtemp. gerührt, mit 1 ml Dimethylsulfid versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt sowie analog dem vorstehenden Versuch aufgearbeitet.

Zur Ausbeutebestimmung wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (DNP) hergestellt: Ausb. 0.39 g (42%), Schmp. 161.5°C aus Ethanol (Lit.⁵⁴⁾ 163°C).

*Umsetzung von 1-Lithio-1-cycloocten (**2m**) mit Benzoylperoxid (**7c**)*: Eine nach AAV I hergestellte Lösung von 10 mmol **2m** wurde bei –78°C mit 3 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) versetzt. 15 min später wurden 2.42 g Benzoylperoxid (**7c**) (10 mmol) in 15 ml THF zugetropft, wobei exotherme Reaktion eintrat. Man rührte noch 2 h bei –78°C, ließ in 15 min auf 0°C kommen und arbeitete mit Ether/dest. Wasser nach AAV II auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 2.57 g Rohprodukt. Hauptprodukt war Bis(1-cyclooctenyl)phenylmethanol (**9**); identifiziert nach ¹H-NMR und IR als identisch mit dem Produkt der Reaktion von **2m** mit 1 Äquivalent

⁵³⁾ D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.

⁵⁴⁾ Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 7, S. 77, 78.

Benzoessäure-methylester bei -78°C (Reinigung durch SC, Kieselgel, Laufmittel Pentan/Ether 90:10). **9**: Ausb. 45% (spektr.).

IR (Film): 3620 (freies OH in *tert*. Alkoholen), 3500 (OH, Dimer), 3100, 3075, 3045 ($=\text{C}-\text{H}$), 2960, 2920, 2870 (CH), 1662 ($\text{C}=\text{C}$), 1610, 1500, 1475 cm^{-1} (Ph). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.52$ (mc, 16H), 2.2 (mc, 8H), 5.32 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.3 (mc, 5H, Aromaten-H).

Bis(trimethylsilyl)peroxid (7d): Darstellung nach Literaturvorschrift^{23a)} aus 8.4 g 85proz. Wasserstoffperoxid ($= 200$ mmol H_2O_2), das man in 150 ml absol. Ether löste (diese Mischung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet), 32.4 ml Pyridin und 50.5 ml Chlortrimethylsilan. Um die Literaturausbeute von 43% zu erreichen, waren folgende Punkte zu beachten. Die getrocknete Wasserstoffperoxidlösung gab man zu 170 ml absol. Ether im Dreihalskolben mit Kältethermometer, versetzte mit Pyridin und kühlte die Lösung unter Rühren auf -5°C ab. Anschließend tropfte man langsam (etwa in 1.5 h) die Lösung von Chlortrimethylsilan in 50 ml absol. Ether zu, so daß die Temperatur nicht über 5°C stieg. Danach wurde wie in Lit.^{23a)} weitergearbeitet. Unter Beachtung von Sicherheitsmaßnahmen wurde an der Drehbandkolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 14.8 g (41%), Sdp. $38^{\circ}\text{C}/35$ Torr (Lit.^{23a)} Sdp. $38^{\circ}\text{C}/30$ Torr, Lit.^{23b)} Sdp. $36^{\circ}\text{C}/30$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.3970$ (Lit.^{23a, b)} $n_{\text{D}}^{20} = 1.3970$.

IR (Film): 2960, 2900 (CH), 1250 cm^{-1} ($\delta_{\text{ss}}\text{CH}_3-\text{Si}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.16$ (s).

Umsetzung von 1-Lithio-1-cycloocten (2m) mit 7d: Eine Lösung von 10 mmol **2m** in 20 ml THF wurde bei -78°C nach AAV I hergestellt. Dann gab man schnell 2.7 g Peroxid **7d** (15 mmol) mit der Spritze zur gerührten Lösung, wobei exotherme Reaktion eintrat und die gelbe Lösung sich sofort entfärbte. Man rührte noch 1 h bei -78°C und ließ anschließend in 4 h aufwärmen. Dann wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und mit Ether/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II aufgearbeitet. Die Ausbeutebestimmung wurde in 2 getrennten Versuchen vorgenommen.

A) Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. 1-Trimethylsilyloxy-1-cycloocten (**8d**) ist ein farbloses Öl. Ausb. 1.02 g (51.5%), Sdp. $100-110^{\circ}\text{C}$ (Bad)/6 Torr. Identisch mit der im unten beschriebenen 60-mmol-Ansatz erhaltenen Probe.

B) Das Rohprodukt wurde mit 3 ml Methanol verdünnt und in frisch hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung gegeben, wobei sofort das DNP ausfiel. DNP von Cyclooctanon: Ausb. 1.81 g (59%), Schmp. 162°C (Lit.⁵⁴⁾ Schmp. 163°C) nach Umkristallisieren aus Ethanol.

Versuche, die Ausbeute durch längere Reaktionszeit, Zugabe der Vinylolithiumverbindung zum 4fachen Überschuß des Peroxids und Änderung der Reaktionstemp. zu steigern, blieben ohne Erfolg.

In einem Versuch wurde nach Aufwärmen auf 0°C mit Benzaldehyd versetzt, um festzustellen, ob noch nicht umgesetzte Vinylolithiumverbindung den Silyl-enoether metalliert und selbst in Cycloocten übergeht. Der Benzaldehyd ging jedoch keine Reaktion ein, d. h. nach diesem Versuch gibt es keinen Anhaltspunkt, daß der Silyl-enoether metalliert wird.

Reaktion von Phenyllithium mit dem Silylperoxid 7d: 20 mmol Phenyllithium wurden in 30 ml THF vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Anschließend wurden 4.42 g **7d** (25 mmol) in 5 ml Ether zugegeben, wobei exotherme Reaktion erfolgte. Es wurde noch 1 h bei -78°C sowie 4 h bei Raumtemp. gerührt, mit 7 ml Dimethylsulfid versetzt und so lange gerührt, bis der Peroxidtest negativ war. Dann wurde nach AAV II mit Ether/gesättigter NaCl-Lösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt enthielt laut GC-Analyse (Säule OV 101 Glas, $50-250^{\circ}\text{C}/6^{\circ}$ pro min, Injektor, Detektor 250°C): 30.5% Phenol, 17.5% Trimethylsilyloxybenzol, 43.5% Trimethylphenylsilan. Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben und durch GC-MS-Kopplung.

Phenol: MS (80 eV): $m/e = 94$ (M^+), 66 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 39 ($\text{M}^+ - \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_3$).

Trimethylsilyloxybenzol: MS (80 eV): $m/e = 166$ (M^+), 151 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 77 (C_6H_5), 75 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si} = \text{OH}^+$), 73 (SiMe_3^+).

Trimethylphenylsilan: MS (80 eV): $m/e = 150 (M^+)$, $135 (M^+ - CH_3)$, $105 (M^+ - 3 CH_3)$.

Trimethylphenylsilan: 5.1 ml Chlortrimethylsilan (40 mmol) wurden in 40 ml THF vorgelegt und bei -50°C mit 40 mmol Phenyllithium versetzt. Anschließend ließ man in 3 h auf Raumtemp. kommen und arbeitete nach AAV II mit Ether/verd. NaCl-Lösung auf. Das Rohprodukt war laut GC-Analyse zu 97% rein und wurde destilliert. Ausb. 5.42 g (90%), Sdp. $52-53^\circ\text{C}/17$ Torr (Lit. ⁵⁵) $98-99^\circ\text{C}/80$ Torr), $n_D^{20} = 1.4900$ (Lit. ⁵⁵) $n_D^{20} = 1.4900$). MS (80 eV): $m/e = 150 (M^+)$, $135 (M^+ - CH_3)$, $120 (M^+ - 2 CH_3)$, $105 (M^+ - 3 CH_3)$, $77 (M^+ - SiMe_3)$, $73 (M^+ - C_6H_7^+)$.

Bis(tert-butylidimethylsilyl)peroxid (7e): 0.9 g 80proz. Wasserstoffperoxid wurde in 50 ml absol. Ether vorgelegt, mit 3.23 ml Pyridin versetzt und unter Rühren 6.02 g *tert*-Butylidimethylsilylchlorid ⁵⁶) in 10 ml Ether zugetropft. Es wurde noch 15 min bei Raumtemp. sowie 5 h bei 0 bis 5°C gerührt und 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Das Pyridinhydrochlorid wurde abgenutscht und die etherische Phase mit Na_2SO_4 über Nacht getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert: 1. Fraktion, Sdp. $35-45^\circ\text{C}/8$ Torr, hauptsächlich *tert*-Butylidimethylsilanol. 2. Fraktion **7e**. Ausb. 0.83 g (16%), Sdp. 57 bis $58^\circ\text{C}/5$ Torr, $n_D^{20} = 1.4270$.

IR (Film): 2960, 2930, 2890, 2860 (CH), 1260 ($\delta_{\text{sy}}, CH_3 - Si$), 830, 790 (γCH_3 in $SiMe_3$), 673 cm^{-1} (C-Si). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.12$ (s, 12H), 0.92 (s, 18H).

$C_{12}H_{30}Si_2O_2$ (262.5) Ber. C 54.89 H 11.51 Gef. C 54.84 H 11.64

Reaktion von 1-Lithio-1-cycloocten (2m) mit 7e: 2 mmol **2m** wurden nach AAV I in 10 ml THF hergestellt und mit 0.7 g Peroxid **7e** (2.6 mmol) in 2 ml Ether versetzt. Es wurde noch 1 h bei -78°C sowie 4 h bei Raumtemp. gerührt und mit Ether/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II aufgearbeitet. Ausb. an *1-(tert-Butylidimethylsilyloxy)-1-cycloocten (8e)*: 31% (spektr.). Das Rohprodukt ergab mit schwefelsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung 33% DNP, Schmp. $162-163^\circ\text{C}$ (aus Ethanol) (Lit. ⁵⁴) Schmp. 163°C). — $^1\text{H-NMR}$ -Spektr. von **8e** siehe in Tab. 5.

Darstellungsbeispiele für **8**

1-Trimethylsilyloxy-1-cycloocten (8d): 11.35 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (60 mmol) wurden in 80 ml THF nach AAV I ins Vinyl-Anion übergeführt und bei -78°C mit 11 g Peroxid **7d** (62 mmol) in 10 ml Ether tropfenweise so versetzt, daß die Reaktion nicht zu heftig wird.

Vorsicht: Die letzten Reste des Peroxid/Ether-Gemisches zersetzten sich explosiv an einer angerauten Metalloberfläche in der Spritze. Man ließ in 4 h auf -20°C kommen und bewahrte die Lösung 1 d bei 0°C auf. Zur Aufarbeitung wurde mit Ether verdünnt und mit gesättigter NaCl-Lösung geschüttelt. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 1 h bei Raumtemp. mit 8 ml Dimethylsulfid gerührt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Im Rohprodukt (11.5 g) waren nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 73% **8d**, 18.5% Cycloocten und 11.5% Hexamethyldisiloxan enthalten. Reinigung durch Destillation ergab 6.24 g (52.5%), alle weiteren Daten siehe Tab. 5.

1-Trimethylsilyloxy-1-cyclononen (8f): Aus 2.03 g 1-Brom-1-cyclononen (**1n**) (10 mmol) nach AAV I die Lithiumverbindung erzeugt und in 5 min bei -78°C mit 1.96 g **7d** (11 mmol) versetzt. Es wurde noch 5 min bei -78°C sowie 2.5 h bei Raumtemp. gerührt und mit Ether/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II aufgearbeitet. In den 1.97 g Rohprodukt waren laut $^1\text{H-NMR}$ - und GC-Analyse 70% Silyl-enoether **8f** und 18% Cyclononen enthalten. Nach Destillation 1.12 g (53%), alle weiteren Daten siehe Tab. 5.

⁵⁵) Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 16, S. 1198.

⁵⁶) E. J. Corey und A. Venkateswarlu, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6190 (1972).

Darstellungsbeispiele für **10**

10g und **10h** wurden schon weiter vorn beschrieben.

(*E*)-1-Hexenyl-1-cyclohexanol (**10d**): Aus 1.02 g (*E*)-1-Brom-1-hexen (**1c**) (6.25 mmol) in 24 ml *Trapp*-Mischung wurde mit 12.5 mmol *t*BuLi bei -120°C nach AAV I das Vinyl-Anion dargestellt. Nach 1 h zwischen -120°C und -100°C wurde bei -90°C mit 0.6 g Cyclohexanon (6.15 mmol) versetzt und 15 min bei -78°C sowie 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 6 mmol 2 N Essigsäure hydrolysiert und nach AAV II mit Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung aufgearbeitet. Das Produkt wurde destilliert. Ausb. 0.90 g (79%), Sdp., spektroskopische Daten und Elementaranalyse siehe Tab. 5.

(*Z*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol (**10f**): 1.83 g (*Z*)- β -Bromstyrol (**1e**) (10 mmol) wurden bei -120°C in 30 ml *Trapp*-Mischung nach AAV I ins Anion übergeführt. Man ließ in 1 h auf -80°C kommen, versetzte mit 1.04 g Benzaldehyd (9.8 mmol), rührte noch 30 min bei -80°C und 20 min bei Raumtemp., hydrolysierte mit 10 mmol 2 N Essigsäure und arbeitete mit Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II auf. Nach Destillation Ausb. 1.71 g (81.5%), alle weiteren Daten siehe Tab. 5.

Von den in der Literatur⁴⁹⁾ auf anderen Wegen erhaltenen und als *cis*-Alkohol **10f** bezeichneten Produkten ist nur eine Verbindung mit **10f** identisch⁵⁰⁾, während die anderen starke Abweichung vom richtigen Brechungsindex aufweisen (**10f**: $n_D^{20} = 1.6043$, Lit.^{57a)} $n_D^{20} = 1.5821$, Lit.^{57b)} $n_D^{25} = 1.6111$).

1-Cyclopenten-1-phenylmethanol (**10i**): Aus 1.47 g 1-Brom-1-cyclopenten (**1j**) (10 mmol) wurde in 20 ml THF bei -78°C das Vinyl-Anion gemäß AAV I erzeugt. Es wurde 20 min bei -78°C gerührt, mit 1.06 g Benzaldehyd (10 mmol) versetzt und die farblose Lösung 30 min bei -78°C und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit gesättigter NaCl-Lösung/Methylenchlorid nach AAV II aufgearbeitet und die Verbindung destilliert. Ausb. 1.34 g (77%), physikalische und spektroskopische Daten siehe Tab. 5.

Einzelbeschreibungen der Produkte **11**–**13**.

1-Cyclohexen-1-al (**11a**): Aus 0.81 g 1-Brom-1-cyclohexen (**1k**) (5 mmol) wurde nach AAV I das Vinyl-Anion erzeugt und bei -78°C mit 0.4 g Dimethylformamid (5.5 mmol) umgesetzt. Anschließend wurde 10 min bei -78°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 20 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung bei -15°C hydrolysiert und 1 h bei -15°C gerührt. Anschließend wurde nach AAV II aufgearbeitet (Lösungsmittel Ether). Ausb. 0.458 g (83%), bestimmt über 2,4-Dinitrophenylhydrazon (umkristallisiert aus Essigester), Schmp. 221°C (Lit.⁵⁸⁾ Schmp. 223 bis 224°C).

IR (Film): 3060 (=C–H), 2950, 2880 (CH_2), 2840, 2730 (νCH), 1690 (C=O), 1650 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.66$ (mc, 4H), 1.96–2.54 (m, 4H), 6.66 (mc, 1H), 9.34 (s, 1H, CHO).

1-Cycloocten-1-al (**11b**): 1.89 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (10 mmol) wurden nach AAV I in die Vinylolithiumverbindung übergeführt, 20 min bei -78°C gerührt und mit 0.8 g Dimethylformamid (11 mmol) versetzt. Anschließend wurde wie bei **11a** weitergearbeitet und das Produkt destilliert. Ausb. 1.21 g (88%), Sdp. 100 – 110°C (Bad)/10 Torr (Lit.⁵⁹⁾ 110 – 120°C /20 Torr, $n_D^{20} = 1.5023$, DNP Schmp. 186.8°C (aus Essigester) (Lit.⁵⁹⁾ Schmp. 185 – 186.5°C).

IR (Film): 2940, 2860 (CH_2), 2820, 2720 (νCH), 1685 (C=O), 1645 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.52$ (mc, 8H), 2.4 (m, 4H), 6.58 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 1H), 9.3 (s, 1H, CHO).

⁵⁷⁾ ^{57a)} K. N. Campbell, B. K. Campbell und M. J. McGuire, Proc. Indiana Acad. Sci. **50**, 87 (1940).
– ^{57b)} R. E. Lutz und J. O. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1814, 1817 (1955).

⁵⁸⁾ E. A. Braude und E. A. Evans, J. Chem. Soc. **1955**, 3334.

⁵⁹⁾ A. C. Cope und P. E. Burton, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5439 (1960).

l-Cyclooctenyl-phenyl-*keton* (**11c**): a) Aus 1.89 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (10 mmol) wurde nach AAV I das Anion erzeugt und nach 30 min bei -78°C mit 1.64 g *N,N*-Dimethylbenzamid (11 mmol) in 10 ml THF versetzt. Es trat exotherme Reaktion ein, und die Lösung blieb gelb. Es wurde 10 min bei -78°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die Lösung orange-braun wurde. Es wurde wieder auf -15°C abgekühlt, mit 40 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und 5 min bei -15°C gerührt. Anschließend wurde mit Methylchlorid/verd. NaCl -Lösung nach AAV II aufgearbeitet und der Rückstand destilliert (Kurzweg/Glaswolle). Ausb. 1.76 g (82%), Sdp. $180-190^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr (Lit. ⁶⁰) Sdp. $125-126^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5632$.

IR (Film): 3100, 3080, 3050 ($=\text{C}-\text{H}$), 2940, 2860 (CH_2), 1650 ($\text{C}=\text{O}$), 1605, 1585, 1475, 1455 cm^{-1} (Ar). $-\text{}^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.6$ (mc, 8 H), 2.45 (m, 4 H), 6.38 (t, $J = 8$ Hz, 1 H), 7.20–7.64 (m, 5 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 83.92 H 8.49

b) Aus 1.89 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (10 mmol) wurde gemäß AAV I das Vinyl-Anion erzeugt. Die Anionenlösung wurde 10 min bei -78°C gerührt und mit 1.05 g Benzotrinitril (10.2 mmol) versetzt. Die jetzt rote Lösung wurde 15 min bei -78°C und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung geschüttelt und die wäßrige Phase dreimal mit Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit verd. NaCl -Lösung geschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt (2.08 g, 97.5%) bestand aus α -(*l*-Cyclooctenyl)benzylidenamin und wurde 30 min im Ölpumpenvakuum gehalten, da keine Reinigung durch SC oder Destillation möglich war.

IR (Film): 3080, 3060, 3030 ($=\text{C}-\text{H}$), 2930, 2860 (CH_2), 1635 ($=\text{N}-\text{H}$), 1590, 1575, 1470, 1450 cm^{-1} (Ar). $-\text{}^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.56$ (mc, 8 H), 2.24 (m, 2 H), 2.65 (m, 2 H), 5.90 (t, $J = 8$ Hz, 1 H), 7.24 (s, 5 H, Aromaten-H). $-\text{MS}$ (80 eV): $m/e = 213$ (M^+), 199 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2$), 185 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 171 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 157 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 105 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{13}$), 78 (C_6H_6).

Zur Hydrolyse zum Keton **11c** wurde das Rohprodukt an 150 g Kieselgel Merck (Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm Korngröße) mit Pentan/Ether (80/20) chromatographiert. Dabei wurden 1.32 g Keton **11c** erhalten (62%). R_f -Wert auf DC- SiO_2 -Fertigplättchen 0.55. Identisch nach $^1\text{H-NMR}$, IR und DC mit der nach a) erhaltenen Probe.

Allgemeine Vorschrift zur stereospezifischen Olefinsynthese aus den endständigen Vinylbromiden **1a–e** (AV IV): 10 mmol Vinylbromid wurden in 42 ml *Trapp*-Mischung vorgelegt, auf -120°C abgekühlt und innerhalb von 20 min mit 20 mmol *t*BuLi versetzt (siehe AAV I). Anschließend rührte man die Lösung des Vinyl-Anions 1 h zwischen -120°C und -110°C , ließ auf -90°C kommen und versetzte mit 9 mmol 1-Bromoctan bzw. 1-Iodooctan. Es wurden noch 50 ml THF zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung nach AAV II mit Methylchlorid/gesättigter NaCl -Lösung lieferte Rohprodukte, die wie folgt gereinigt und charakterisiert wurden.

l-Decen (**12a**): Aus 0.71 ml Vinylbromid (10 mmol) und 2.28 g 1-Iodooctan (9.5 mmol). Aufarbeitung mit Pentan/gesättigter NaCl -Lösung. Reinigung durch Kurzwegdestillation von Glaswolle. Ausb. 0.73 g (52%), Sdp. $90-95^{\circ}\text{C}$ (Bad)/20 Torr (Lit. ⁶¹) Sdp. $52^{\circ}\text{C}/11$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4222$ (Lit. ⁶¹) $n_{\text{D}}^{20} = 1.4214$).

IR (Film): 3080 ($=\text{C}-\text{H}$), 2950, 2860 (CH), 1820 (Oberton, δCH in $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 997, 915 cm^{-1} (δCH in $-\text{CH}=\text{CH}_2$). $-\text{}^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.9$ (mc, 3 H), 1.3 (s, 12 H), 2.0 (mc, 2 H), 4.9–5.1 (m, 2 H), 5.52–5.97 (m, 1 H).

⁶⁰) A. C. Cope und M. Brown, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2859 (1958).

⁶¹) Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 1, S. 858.

(*E/Z*)-2-Undecen (**12b**): Aus 1.21 g 1-Brom-1-propen (**1b**) (*E/Z*-Gemisch) (10 mmol) und 2.16 g 1-Iodoctan (9 mmol). Reinigung durch Kurzwegdestillation mit Glaswolle. Ausb. 0.96 g (62%), Sdp. 95–105°C (Bad)/18 Torr (Lit.^{4a)} Sdp. 88°C/17 Torr.

IR (Film): 3060, 3005 (=C–H), 2950, 2920, 2840 (CH), 1655 (C=C), 960 (δ CH in *E*-Olefinen), 720 (γ -CH₂–), 695 cm⁻¹ (δ CH in *Z*-Olefinen). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.9 (mc, 3H), 1.32 (mc, 12H), 1.62 (mc, 3H, =C–CH₃), 1.98 (mc, 2H), 5.32 (mc, 2H).

(*E*)-5-Tetradecen (**12c**): Aus 1.63 g (*E*)-1-Brom-1-hexen (**1c**) (10 mmol) mit 1.75 g 1-Bromoctan (9 mmol) nach AV IV. Reinigung durch Kurzwegdestillation von Glaswolle. Analysenreine Probe durch SC an Kieselgel, Laufmittel Pentan, R_F-Wert auf DC-SiO₂-Fertigplättchen 0.76. Ausb. 1.52 g (77%), Sdp. 80–90°C (Bad)/0.05 Torr, n_D^{20} = 1.4382.

IR (Film): 3020 (=C–H), 2950, 2920, 2850 (CH), 1465 (δ CH in –CH₂–), 965 (δ CH in *E*-Olefinen), 720 cm⁻¹ (γ -CH₂–). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.92 (mc, 6H), 1.28 (s, 16H), 1.94 (mc, 4H), 5.33 (mc, 2H).

C₁₄H₂₈ (196.4) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.71 H 14.58

(*E*)-1-Phenyl-1-decen (**12d**): Darstellung nach AV IV aus 1.83 g (*E*)- β -Bromstyrol (**1d**) (10 mmol) und 1.75 g 1-Bromoctan (9 mmol). Reinigung durch Kurzwegdestillation von Glaswolle. Analysenreine Probe durch SC, Kieselgel, Laufmittel Pentan, R_F-Wert (DC-SiO₂-Fertigplättchen) 0.57. Ausb. 1.58 g (73%), Sdp. 130–135°C (Bad)/8 · 10⁻³ Torr, n_D^{20} = 1.5130, nach GC-Analyse (Säule OV 191) kein *Z*-Olefin **12e** enthalten.

IR (Film): 3080, 3055, 3020 (=C–H), 2955, 2920, 2850 (CH), 1645 (C=C), 960 cm⁻¹ (δ CH in *E*-Olefinen). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.9 (mc, 3H), 1.32 (mc, 12H), 2.06–2.30 (m, 2H), 5.96 bis 6.46 (m, 2H), 7.24 (mc, 5H, C₆H₅).

(*Z*)-1-Phenyl-1-decen (**12e**): Es wurden 1.68 g (*Z*)- β -Bromstyrol (**1e**) (9.2 mmol) nach AV IV mit 1.6 g 1-Bromoctan (8.2 mmol) umgesetzt. Reinigung durch Kurzwegdestillation mit Glaswolle. Ausb. 1.29 g (65%), Sdp. 115–120°C (Bad)/3 · 10⁻³ Torr, n_D^{20} = 1.5095, nach GC-Analyse (Säule OV 101) weniger als 0.3% *E*-Olefin **12d** enthalten.

IR (Film): 3080, 3060, 3025, 3010 (=C–H), 2960, 2920, 2855 (CH), 1640 (C=C), 1600, 1572, 1495 (Ph), 765, 698 cm⁻¹ (δ CH in Ph). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.88 (mc, 3H), 1.28 (mc, 12H), 2.15–2.44 (m, 2H), 5.58 (dt, *J* = 12 Hz, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.38 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 7.22 (mc, 5H, Aromaten-H). Die Signale bei 5.58 und 6.38 bilden AB-System.

C₁₆H₂₄ (216.35) Ber. C 88.82 H 11.18 **12d**: Gef. C 88.72 H 11.49

12e: Gef. C 88.36 H 11.24

Standardansatz für Reaktion von Vinylolithiumverbindungen 2 mit 1.1 Äquivalenten Methyljodid: Das Vinylanion wurde nach AAV I in THF oder Ether bei –78°C erzeugt, mit 1.1 Äquivalenten Methyljodid versetzt, 45 min bei –78°C und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel bei –78°C jeweils ein farbloser Niederschlag aus, nach 1 h bei Raumtemperatur waren die Lösungen dann wieder klar. Es wurde mit Pentan/gesättigter NaCl-Lösung nach AAV II aufgearbeitet. Die Produktverhältnisse wurden nach der Auswaage des Rohproduktes aus dem ¹H-NMR-Spektrum errechnet. Die Vinyljodide waren aus den Umsetzungen der Vinylanionen mit Iod bekannt. Die Methylderivate wurden teilweise isoliert und durch Vergleich mit Literaturdaten charakterisiert, in jedem Falle waren sie durch ihre ¹H-NMR-Spektren eindeutig von den Vinyljodiden zu unterscheiden.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 des Allgemeinen Teiles festgehalten.

Methylderivate 13 der Vinylanionen 2f, 2j–n

2-Phenyl-1-propen (**13a**): 1.83 g 1-Brom-1-phenylethylen (**1f**) (10 mmol) wurden nach den Standardbedingungen in THF mit 1.6 g Methyljodid (11 mmol) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde von Glaswolle abdestilliert. Ausb. 0.87 g (74%), Sdp. 85–95°C (Bad)/18 Torr

(Lit.⁶²) Sdp. 68–69°C/27 Torr), $n_D^{20} = 1.5329$ (Lit.⁶³) $n_D^{20} = 1.5334$). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.12$ (s, 3 H, CH₃, Feinaufspaltung zu d, $J = 1$ Hz), 5.03 (t, ⁴ $J = 1.5$ Hz, 1 H), 5.3 (s, 1 H), 7.28 (mc, 5 H, Aromaten-H).

1-Methyl-1-cyclopropen (13b): Ausbeute 27% ¹H-NMR-spektroskopisch im 10-mmol-Standardansatz in Ether. Lösungsmittel wurden bei Normaldruck abdestilliert. Sdp. 95–110°C (Bad) (Lit.⁶⁴) Sdp. 75.5°C/752 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.0$ –2.4 (m, 6 H), 1.95 (s, 3 H, =C–CH₃), 5.26 (mc, 1 H).

1-Methyl-1-cyclohexen (13c): Ausbeute 30% ¹H-NMR-spektroskopisch im 5-mmol-Standardansatz in 15 ml THF. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.38$ –2.20 (m, 11 H), 5.28 (mc, 1 H).

1-Methyl-1-cyclohepten (13d): 0.88 g 1-Brom-1-cyclohepten (**1l**) (5 mmol) wurden in 15 ml THF nach Standardbedingungen mit 0.8 g Methyljodid (5.5 mmol) umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterworfen. Ausb. 0.35 g (63%), Sdp. 80–85°C (Bad)/90 Torr (Lit.⁶⁵) 74–75°C/100 Torr), $n_D^{20} = 1.4592$ (Lit.⁶⁵) $n_D^{20} = 1.4588$). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.35$ –1.90 (m, 9 H, mit s bei 1.66, CH₃), 1.94–2.20 (m, 4 H), 5.42 (t, $J = 6$ Hz, 1 H).

1-Methyl-1-cycloocten (13e): 1.89 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (10 mmol) wurden analog der Standardreaktion mit 1.42 g Methyljodid (10 mmol) in 20 ml THF umgesetzt. Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausb. 0.89 (72%), Sdp. 90–100°C (Bad)/35 Torr (Lit.⁶⁶) Sdp. 165–169°C/730 Torr), $n_D^{20} = 1.4689$ (Lit.⁶⁶) $n_D^{20} = 1.4691$).

IR (Film): 3040, 3005 (=C–H), 2920, 2850 (CH), 1665 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.47$ (mc, 8 H), 1.67 (s, 3 H, CH₃, Feinaufspaltung zu t durch Homoallylkopplung ⁵ $J = 0.75$ Hz), 2.05 (mc, 4 H), 5.32 (t, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Feinaufspaltung zu d durch Allylkopplung ⁴ $J = 1.5$ Hz).

1-Methyl-1-cyclononen (13f): 2.03 g 1-Brom-1-cyclononen (**1n**) (10 mmol) wurden in 20 ml THF nach der Standardreaktion mit 1.60 g Methyljodid (11 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Kurzwegdestillation von Glaswolle in 0.65 g **13f** und 0.41 g 1-Iod-1-cyclononen (**4g**) (16.5%, Sdp. 110–120°C (Bad)/5 Torr) aufgetrennt. Ausb. 0.65 g (47%), Sdp. 105–110°C (Bad)/16.5 Torr (Lit.⁶⁷) Sdp. 77–78°C/16 Torr), $n_D^{20} = 1.4817$ (Lit.⁶⁷) $n_D^{20} = 1.4788$). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.46$ (mc, 10 H), 1.65 (s, 3 H, CH₃, Feinaufspaltung zu d, $J = 0.5$ Hz), 2.07 (mc, 4 H), 5.23 (t, $J = 8.5$ Hz, 1 H, d durch $J_{allyl} = 1.5$ Hz).

Nachweis der Bildung von Methylolithium bei der Reaktion von Methyljodid mit der Vinylolithiumverbindung 2m: 0.95 g 1-Brom-1-cycloocten (**1m**) (5 mmol) wurden nach Standardbedingungen mit 0.8 g Methyljodid (5.5 mmol) in 15 ml Ether zur Reaktion gebracht. Nachdem 1 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde die Lösung auf 0°C abgekühlt und mit 0.53 g Benzaldehyd (5 mmol) versetzt. Es erfolgte exotherme Reaktion. Die Lösung wurde noch 30 min bei Raumtemp. gerührt, mit verd. Salzsäure hydrolysiert und nach AAV II mit Methylenchlorid/gesättigter NaCl-Lösung aufgearbeitet.

Rohprodukt 1.75 g. ¹H-NMR-Analyse ergab das Vorliegen von 99% 1-Iod-1-cycloocten (**4f**) und 98% 1-Phenylethanol. Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben.

1-Phenylethanol: ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.37$ (d, $J = 6$ Hz, 3 H), 3.12 (s, 1 H, OH, durch D₂O ausgetauscht), 4.64 (q, $J = 6$ Hz, 1 H), 7.15 (s, 5 H, Aromaten-H).

⁶²) Beilstein, Bd. 5, S. 484.

⁶³) Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 5, S. 1192.

⁶⁴) Lit.⁶³), S. 192.

⁶⁵) Lit.⁶³), S. 210.

⁶⁶) Beilstein, II. Erg.-Werk, Bd. 5, S. 48.

⁶⁷) A. C. Cope, E. Ciganek, C. F. Howell und E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4663 (1960).