

2-Methyl-1-phenyl-1-propenyllithium. Ein katalytisch ummetallierbares Vinylithiumderivat

Rudolf Knorr* und Ernst Lattke

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 20. Oktober 1980

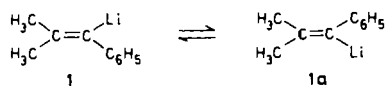
Die rasche und vollständige Umwandlung der Vinylithium-Verbindung **1** in die Allyllithium-Verbindung **7** wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt und durch chemische Umsetzungen belegt. Diese scheinbare Umlagerungsreaktion¹⁾ erfolgt unter katalytischer Mitwirkung des 2-Methyl-1-phenyl-1-propens (**2**). Aus den Reaktionsordnungen, Aktivierungsparametern und der Solvensabhängigkeit wird auf einen intermolekularen Ummetallierungsmechanismus mit deaggregierten und ionisierten Zwischenstufen geschlossen.

2-Methyl-1-phenyl-1-propenyllithium.

A Vinylithium Derivative Showing Catalyzed Transmetalation

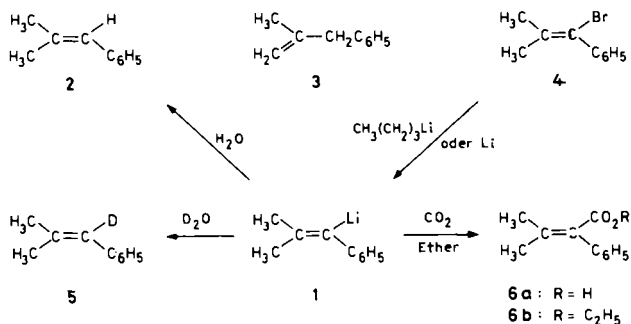
Full preparative and kinetic details are given for the apparent vinyl-to-allyl anion rearrangement¹⁾ of the title compound **1**. The rapid and quantitative formation of the allyllithium derivative **7** is shown to be catalyzed by 2-methyl-1-phenyl-1-propene (**2**). An intermolecular transmetalation mechanism with de-aggregation and ionization steps is suggested to explain the orders of reaction, parameters of activation, and solvent dependency.

Die im Protonenresonanzspektrum der Titelverbindung **1** getrennt sichtbaren Methylsignale sollten zu einer einzigen Resonanzabsorption verschmelzen, wenn die *E/Z*-Diastereotopomerisierung $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1a}$ genügend rasch (auf der NMR-Zeitskala) erfolgt. Bei der Fahndung nach derartigen Koaleszenzerscheinungen beobachteten wir statt dessen eine scheinbare Umlagerungsreaktion¹⁾ zum Allyl-Anion **7**. Wir berichten hier über die strukturelle Sicherung und die kinetischen Details dieser unerwarteten Ummetallierung.



A. Synthesen und Strukturbeweise

Die reinsten Präparate 2-Methyl-1-phenyl-1-propen (**2**) erhielten wir aus 2-Methyl-1-phenyl-1-propanol, wenn dieses aus Isobutyraldehyd hergestellt^{2,3)} und mit Kaliumhydrogensulfat katalytisch dehydratisiert wurde. Hierbei bildete sich auch das isomere Olefin **3**, das sich aber durch erneute Behandlung mit dem wasserfreien Katalysator vollständig in **2** umlagern ließ. Das bekannte Bromolefin **4** gewannen wir aus **2** analytisch rein nach *Perkin*⁴⁾.



Im Kohlenwasserstoffsolvens reagierte **4** mit *n*-Butyllithium in guter Ausbeute zum Vinylithiumderivat **1**, welches auskristallisierte und zu ca. 30–60% mit Lithiumbromid verunreinigt war (s. Exp. Teil); die Hydrolyse ergab **2**, die Deuteriolyse **5**. Auch Lithiumband in Diethylether (nicht aber in Tetrahydrofuran) reagierte mit **4** zu **1**; diese tagelang unveränderte Lösung lieferte bei Carboxylierung die Carbonsäure **6a**. In Tetrahydrofuran (THF) gelöstes **1** war dagegen nur bei tiefer Temperatur (-37°C) über längere Zeit stabil und ließ sich zu reinem **5** (mit etwas **2**) deuteriolyseren.

Die ^1H -NMR-Spektren von **1** sind stark lösungsmittelabhängig, aber kaum temperaturabhängig. Im Vergleich zum Olefin **2** beobachtet man an **1** in THF stärkere Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta$ der aromatischen und der Methylabsorptionen als in Diethylether. Wie die Abb. 1 zeigt, beträgt

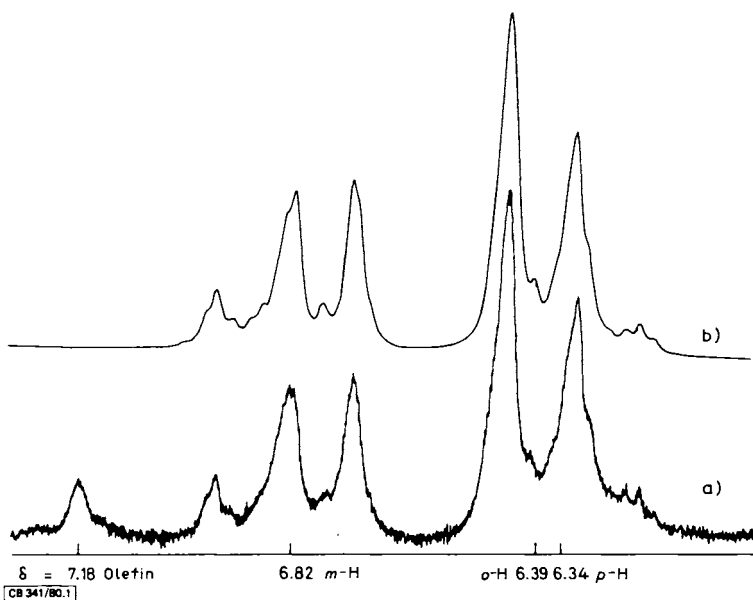


Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum (Aromatengebiet) der Vinylithiumverbindung **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -37°C (δ in ppm). – b) Berechnetes Spektrum

– $\Delta\delta$ für die *m*-, *o*- und *p*-Protonen in THF 0.36, 0.79 und 0.84 ppm. In Ether mißt man 0.11 (*m*), 0.53 (*o*) und 0.53 ppm (*p*). Unter diesen Bedingungen läßt sich keine Linienverbreiterung der Methylsignale als Anzeichen der Topomerisierung $1 \rightleftharpoons 1a$ erkennen; von der Koaleszenztemperatur ist man auch dann noch weit entfernt, wenn man die THF-Lösung sehr rasch auf +95 °C erhitzt, bevor die nachstehende Isomerisierung einsetzt.

Schon um 0 °C veränderte sich **1** in THF umso rascher, je höher die Konzentration des mit der Einwaage eingeschleppten Olefins **2** war, bis sich nach einigen Stunden das Allyllithiumderivat **7** quantitativ gebildet hatte. Sein in Abb. 2 gezeigtes Protonenresonanzspektrum lieferte ähnliche spektrale Parameter wie das entsprechende Kaliumderivat in flüssigem Ammoniak; die dort⁵⁾ angegebene Zuordnung bestätigten wir für **7** durch Doppelresonanzexperimente. Die Deprotonierung von **5** durch *n*-Butyllithium führte zu [1-D₁]-**7** und sicherte somit die spektrale Lage des 1-H von **7**. Lediglich die *exo/endo*-Signalzuordnung⁵⁾ der terminalen CH₂-Protonen blieb ungewiß; die durch ihre Signalkoaleszenz bei +47 °C abgeschätzte Rotationsbarriere um die C²C³-Bindung (ΔG^\ddagger ca. 16 kcal/mol) ähnelt derjenigen im 1-Phenylallyllithium⁶⁾.

Die rasche Isomerisierung von **1** zu **7** macht verständlich, daß die reduktive Metallierung des Bromolefins **4** mit Lithium in THF bei Raumtemperatur sofort **7** liefert. Unmittelbar nach der Auflösung von kristallinem **1** in 1,2-Dimethoxyethan bei tiefer Temperatur spektroskopierte Proben zeigten sogar nur noch **7**, also noch raschere Isomerisierung. Die starke Temperaturabhängigkeit der aromatischen Protonenverschiebungen von **7** in diesem Solvens weist auf Ionenpaargleichgewichte hin.

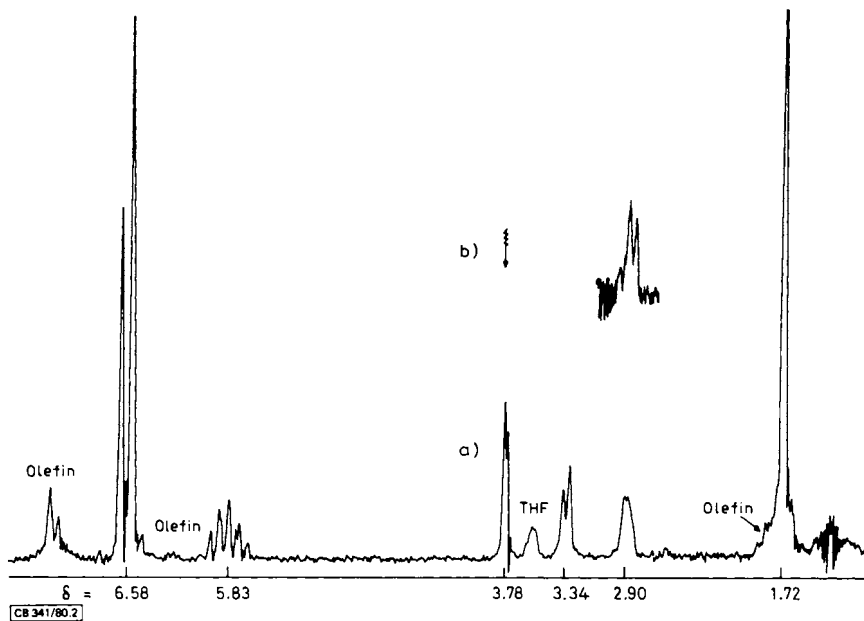
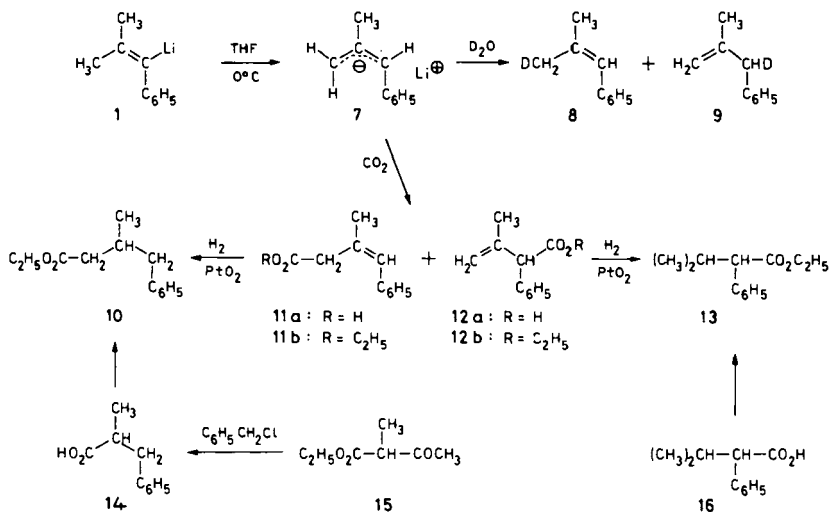


Abb. 2. a) ¹H-NMR-Spektrum der Allyllithiumverbindung **7** in [D₆]THF bei +25 °C (δ in ppm).
b) Entkopplung bei δ = 3.78

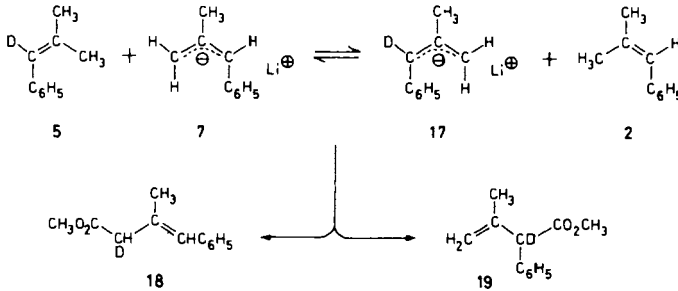


Die unerwartet leichte Bildung von 7 aus 1 entspricht einem bisher anscheinend noch nicht beobachteten Reaktionstyp und machte deswegen eine möglichst eingehende strukturelle und stereochemische Sicherung erstrebenswert. Bei Deuteriolyse von 7 bildeten sich 8 und 9 im 74:26-Verhältnis. Die 94proz. Deuterierung in 8 betraf ganz überwiegend die zum Phenylring *cis*-ständige⁷⁾ Methylgruppe mit der ¹H-NMR-Absorption bei höherer Feldstärke; 8 war also aus dem Allyl-Anion mit der in 7 angegebenen *E*-Konfiguration hervorgegangen. Einen zuverlässigeren Nachweis der konfigurativen Homogenität von 7 brachte die Carboxylierung zu 11a und 12a (55:45). Die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte bewiesen im Verein mit Entkopplungsversuchen, daß sich kein Konfigurationsisomeres von 11a gebildet hatte, ohne allerdings eine eindeutige *E/Z*-Zuordnung zu gestatten. Die Veresterung lieferte unter Erhaltung des Isomerenverhältnisses das Estergemisch 11b/12b, das sich beim Trennversuch auf der Al₂O₃-Säule exotherm in den isomeren Ester 6b umwandelte. Deswegen hydrierten wir zum Gemisch der Ester 10 und 13 und trennten dieses gaschromatographisch. 13 erwies sich als identisch mit der aus Benzylcyanid und 2-Brompropan über 16 bereiteten Substanz. Zur unabhängigen Synthese von 10 wurde 15 zu 14 benzyliert und dann nach *Arndt-Eistert-Wolff* um die CH₂-Gruppe verlängert.

B. Ummetallierung von 7 mit 5

n-Butyllithium hatte das Deuterioolefin 5 zum Allyl-Anion 17 deprotoniert (Abschnitt A). Daß auch die Vinylverbindung 1 in gleichem Sinne mit 5 reagiert, sollte sich durch die Deuteriummarkierung in den Carboxylierungsprodukten des hierbei gebildeten 17 zeigen lassen. Der unter Deuteriumeinbau verlaufende Versuch besaß jedoch keine Aussagekraft, wie sich im Kontrollexperiment mit 7 erwies. Als man nämlich erst nach beendeter Isomerisierung von 1 zu 7 in THF das markierte Olefin 5 zugab, bildeten sich ebenfalls das nichtdeuterierte Olefin 2 und das markierte Allyl-Anion 17. Zum

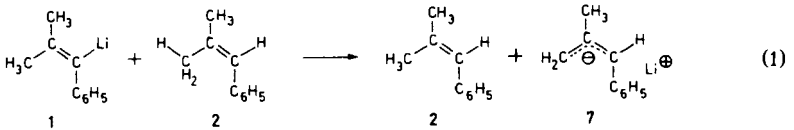
Nachweis des Deuteriumeinbaus wurde carboxyliert und nach Abtrennung von den Neutralstoffen **2** und **5** mit Methanol verestert: **18** und **19** waren laut Protonenresonanz- und Massenspektren zu je 50% deuteriert.



Derartige Ummetallierungen zwischen resonanzstabilisierten Lithiumverbindungen und ihren Mutterolefinen sind selten untersucht worden. So erfolgt der H/Li-Austausch zwischen Fluoren und 9-Fluorenyllithium⁸⁾ in Dimethylsulfoxid viel rascher als in Diethylether. Der „intramolekulare“ Verlauf⁹⁾ der Allyl-Isomerisierung ist wohl ebenfalls als Ummetallierung zu deuten⁹⁾. Bei Benzylolithium-Derivaten ist der Protonenaustausch mit dem Lösungsmittel Xylol in Gegenwart von Chelatbasen langsam¹⁰⁾.

C. Reaktionskinetischer Nachweis der intermolekularen Vinyl-Allyl-Isomerisierung

Bei intermolekularem Verlauf der Bildung von **7** aus **1** laut Gl. (1) kommt dem Olefin **2** eine katalytische Funktion zu. Da der Markierungsversuch mit deuteriertem Olefin **5** nicht schlüssig war (Abschnitt B), mußten reaktionskinetische Messungen zur Bestätigung der Gl. (1) dienen.



Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Geschwindigkeitsmessung in [D₈]THF verlief die Intensitätsabnahme der Methylsignale des Edukts **1** parallel zur bequemer meßbaren Intensitätszunahme der drei Allylprotonensignale des Produkts **7** (vgl. Abb. 2). Die Konzentration des Olefins **2**, aus den Signalintensitäten seiner Methyl- und Alkenylprotonen bestimmt, änderte sich während der Meßdauer nicht. Da somit nur die Konzentrationen der Lithiumverbindungen **1** und **7** zeitabhängig waren, konnte man ihre Reaktionsordnung $n(\mathbf{1})$ mit Hilfe der Noyes-Beziehung¹¹⁾ feststellen. Hierzu ermittelte man aus den Zeit-Umsatzkurven die aufeinanderfolgenden Zeitintervalle t_1 und t_2 , in denen **1** von einer willkürlich gewählten Konzentration auf die Bruchteile $1 - y$ bzw. $(1 - y)^2$ abnahm, und errechnete $n(\mathbf{1})$ nach Gl. (2). Unter den verschiedenen Versuchsbedingungen der Tab. 1 fand man als Mittelwert die 0.5te Reaktionsordnung, $n(\mathbf{1}) = 0.5 (\pm 0.2)$. Demgemäß ist als Geschwindigkeitsgesetz die Gl. (3) zu formulieren, aus der bei Integration die Gl. (4) folgt.

$$n(\mathbf{1}) = 1 - [\log(t_2/t_1 - 1)]/\log(1 - y) \quad (2)$$

$$-d[\mathbf{1}]/dt = k_{1/2} \sqrt{[\mathbf{1}]} \quad (3)$$

$$\sqrt{[\mathbf{1}]_0} - \sqrt{[\mathbf{1}]_t} = 0.5 k_{1/2} t \quad (4)$$

Tab. 1. Formalkonzentrationen ($M = \text{mol/l}$) und Geschwindigkeitskonstanten bei der Bildung von **7** aus **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Versuch Nr.	1 M	2 M	LiBr M	Temp. °C	$10^4 k_{1/2}$ $M^{1/2} s^{-1}$	$10^3 k_{3/2}$ $M^{-1/2} s^{-1}$	
1a	0.14	0.07	0.46	26.5	0.81	0.82	± 0.12
b	0.14	0.10	0.46	26.5	1.02	0.72	± 0.07
2a	0.27	0.04	0.93	26.5	1.12	1.98	± 0.2
b	0.27	0.08	0.93	26.5	2.28	2.02	± 0.2
c	0.27	0.11	0.93	26.5	3.75	2.41	± 0.3
3a	0.16	0.12	0.70	26.5	1.79	1.06	± 0.15
b	0.19	0.13	0.82	26.5	2.10	1.14	± 0.10
c	0.31	0.12	1.06	26.5	3.84	2.26	± 0.2
d	0.46	0.16	1.62	26.5	6.05	2.68	± 0.15
4a	0.41	0.037	0.46	27.5	1.12	2.14	± 0.2
b	0.37	0.12	0.50	27.5	5.23	3.08	± 0.3
c	0.68	0.06	0.62	27.5	2.57	3.03	± 0.3
5a	0.34	0.14	0.26	27.5	7.50 ^{a)}	3.79	± 0.45
b	0.3	0.1	b)	-18.0	ca. 0.8	ca. 0.6	
6a	0.38	0.03	0.63	8.0	0.405	0.96	± 0.15
b	0.38	0.03	0.63	27.0	0.97	2.28	± 0.35
c	0.38	0.03	0.63	37.3	1.65	3.90	± 0.7
d	0.38	0.03	0.63	51.0	2.78	6.56	± 1.4
7a	0.16	0.03	0.35	27.0	0.51	1.21	± 0.16
b	0.16	0.03	0.35	37.3	0.81	1.92	± 0.2
c	0.16	0.03	0.35	51.0	1.62	3.83	± 0.35

a) Mit Zusatz von **7** (0.34 M). – b) Mit Zusatz von HMPA (0.04 M).

In Übereinstimmung hiermit ergaben sich die besten linearen Beziehungen bis zu hohen Umsätzen bei der zeitlichen Auftragung der Wurzel aus der Formalkonzentration an **1**, wie in Abb. 3 für Versuch 4a exemplarisch gezeigt; die Auftragungen nach der nullten oder der ersten Reaktionsordnung waren dagegen nach einer Halbwertszeit nicht mehr linear. Sowohl die Endkonzentrationen an **7** als auch die mit Gl. (4) auf die Startzeit extrapolierten Anfangskonzentrationen $[\mathbf{1}]_0$ entsprachen mit befriedigender Genauigkeit den korrigierten Einwaagen des mit Lithiumbromid und Olefin **2** verunreinigten **1** (s. Exp. Teil).

Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-0.5ter Reaktionsordnung, $k_{1/2}$ in Gl. (4), hängt außer von der Temperatur auch von den Konzentrationen an **2** und an Lithiumbromid ab (s. unten). Deswegen ließ sich die Reaktionsordnung nicht durch Variation der Einwaagen ermitteln; vielmehr ergaben sich mit erhöhten Einwaagen steigende Werte von $k_{1/2}$. Die katalytische Rolle von **2** wurde daher in zwei Meßreihen (Versuche 1 und 2 der Tab. 1) durch definierte Zusätze dieses Olefins zu zwei verschiedenen Stammlösungen von **1** bewiesen, wobei also alle übrigen Reaktionsparameter in jeder Versuchsreihe konstant waren. Mit $n(\mathbf{2}) = 1.1 (\pm 0.2)$ ergab sich aus Versuch 2 die erste Reaktionsordnung in Olefin, wie nach Gl. (1) erwartet.

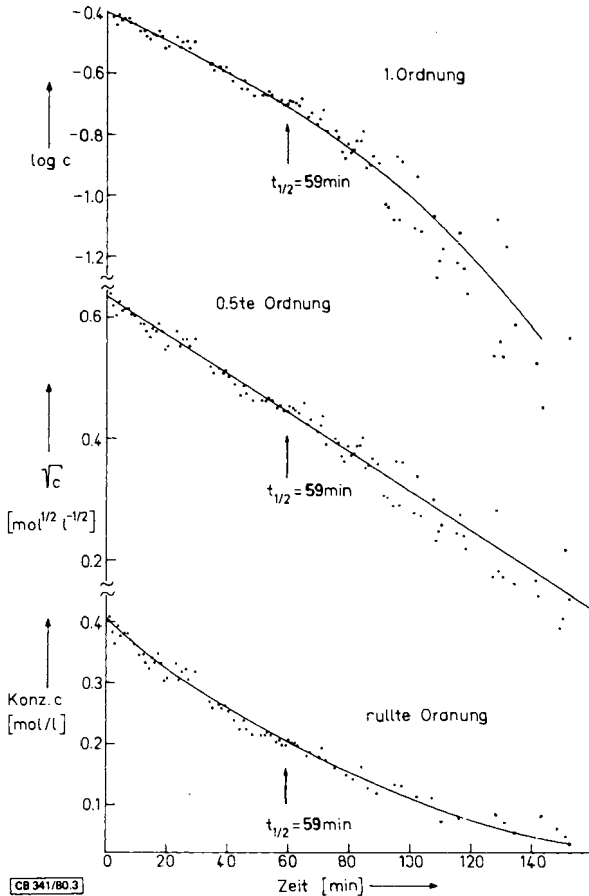


Abb. 3. Zeitabhängige Konzentrationen c (Versuch Nr. 4a) der Vinyl lithiumverbindung **1** in $[D_8]THF$ bei Auftragung nach nullter (c), 0.5ter (\sqrt{c} , Gl. (4)) und erster ($\log c$) Reaktionsordnung

Die Gesamtreaktionsordnung beträgt also $3/2$; bei der Berechnung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{3/2}$ der Tab. 1 wurde außer der Olefinkonzentration $[2]$ noch ein Faktor $1/\sqrt{2}$ berücksichtigt, der sich aus der später diskutierten Hypothese dimerer Aggregate R_2Li_2 von **1** ergibt (Abschnitt D). Mit dieser Annahme ist nämlich Gl. (5) als neue Geschwindigkeitsgleichung anzusetzen, und $k_{3/2}$ wird dann nach Gl. (6) ermittelt, wie sich durch Koeffizientenvergleich der Gleichungen (5) und (3) ergibt.

$$-d[R_2Li_2]/dt = k_{3/2} [2] \sqrt{[R_2Li_2]} \quad (5)$$

$$k_{3/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} k_{1/2} \frac{1}{[2]} \quad (6)$$

Die in jeder der beiden Versuchsreihen 1 und 2 befriedigend konstanten $k_{3/2}$ -Werte wachsen mit steigender Konzentration an Lithiumbromid. Auch die Versuchsreihe 3 zeigt diesen Effekt, doch lassen sich die $k_{3/2}$ -Parameter der Reihe 4 trotz gleichartiger Tendenz damit nicht in eine quantitative Beziehung bringen. Offenbar sind Ansätze aus verschiedenen Präparationen nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar; da wir den Einfluß der Lithiumbromidkonzentration nicht systematisch studierten, muß seine kinetische Formulierung offen bleiben.

Nach anfänglicher Zugabe einer zu 1 äquivalenten Menge des Produkts 7 wurde eine schwache Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet (Versuch 5a), die im Rahmen des Lithiumbromideffekts blieb; bei derartig hohen Organolithiumkonzentrationen sind schon erhebliche Änderungen des Solvenscharakters zu erwarten. Mit 0.13 Äquivalenten Tris(dimethylamino)phosphanoxid (HMPA, Versuch 5b) mußte man auf -18°C abkühlen, um die Geschwindigkeitsmessung durchzuführen, während sich die $k_{3/2}$ -Werte nach Verdünnen der THF-Lösung mit viel Benzol (30 Vol.-%) bei 26°C etwa um den Faktor 20 verringerten. In Diethylether als Solvens trat keine Reaktion ein ($k_{3/2} < 10^{-6}$ bei 25°C).

Tab. 2. Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger , Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger , Aktivierungsenergien nach Arrhenius E_a und logarithmische Aktionskonstanten $\log A$ aus RG-Konstanten $k_{3/2}$ ($\text{M}^{-1/2} \text{s}^{-1}$) der Isomerisierung von 1 zu 7 in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Versuch Nr.	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger cal K^{-1}/mol	E_a kcal/mol	$\log A$
6a-d	7.6 (± 0.5)	-45.3 (± 2)	8.2 (± 0.5)	3.3 (± 0.3)
7a-c	8.8 (± 0.5)	-42.7 (± 2)	9.4 (± 0.5)	3.9 (± 0.5)

Die Temperaturabhängigkeit wurde wieder unter strikt vergleichbaren Bedingungen gemessen. Wie die Tab. 2 zeigt, ergaben sich bei zwei verschiedenen Stammlösungen (Versuche 6 und 7 der Tab. 1) praktisch gleiche Aktivierungsenthalpien und -entropien, nämlich $\Delta H^\ddagger = 8.2$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -44$ Clausius. Die relativ geringen statistischen Unsicherheiten berücksichtigen die obengenannten systematischen Fehlermöglichkeiten (z. B. Lithiumbromid) nicht.

D. Diskussion

Grundzustand von 1

Im Protonenresonanzspektrum von 1 beobachtet man relativ zum Mutterolefin 2 sowie beim Lösungsmittelwechsel von Diethylether zu THF erhebliche Hochfeldverschiebungen eines Methylsignals und der Aromatenabsorption (Abb. 1). Von schwer deutbaren Nahwirkungen des Lithiums am wenigsten betroffen ist das p -ständige Wasserstoffatom mit Verschiebungsdifferenzen bis -0.84 ppm; der Einfluß des Lithiums dürfte hier über das aromatische π -System mit erhöhter Ladungsdichte am p -Kohlenstoffatom wirksam sein und erreicht sowohl in Ether als auch in THF fast die Hälfte der p -Verschiebung des Benzyllithiums¹²⁾ (-1.3 bzw. -1.8 ppm). Wir vermuten im et-

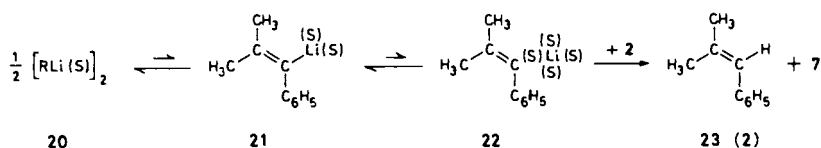
was höheren Ionencharakter der CLi-Bindung die Ursache für die verstärkte Ladungsdelokalisierung im polareren THF, doch ist eine erhebliche Ionisierung für **1** wenig wahrscheinlich. Bei analogen Vinylolithiumderivaten¹³⁾ setzt dann nämlich die Diastereotopomerisierung analog **1** = **1a** ein, die jedoch auch bei den stabilsten (von **2** weitgehend freien) Substanzproben **1** nicht beobachtet werden konnte.

Organolithiumverbindungen bleiben auch in THF-Lösung häufig aggregiert^{14,15)}; für **1** scheidet die Überprüfung durch Molmassenbestimmung wegen der raschen Isomerisierung aus. Außer dem in THF tetrameren¹⁶⁾ Vinylolithium ist uns lediglich ein dimeres 1,2-Diaryl-1-propenyllithium¹⁷⁾ bekannt geworden. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit nehmen wir ohne Beweis auch für **1** eine dimere Struktur **20** an.

Reaktionsordnungen

Die Deaggregation in n kinetisch aktive Bruchstücke führt zur Reaktionsordnung $1/n$. Die mäßige, methodisch bedingte Präzision unserer Geschwindigkeitsmessungen gestattet es nicht, die gefundene 0.5te Ordnung mit Sicherheit gegen Reaktionsordnungen¹⁵⁾ wie $1/3$ oder $1/4$ abzugrenzen. Unsere ¹H-NMR-spektroskopische Methode ist weniger genau als die elektronenspektroskopische¹⁵⁾, vermeidet aber mit steter Kontrolle der gemessenen Verbindung mögliche Irrtümer durch stark absorbierende Nebenprodukte. So werden die zunächst farblosen THF-Lösungen von **1** auch dann rasch tiefblau und undurchsichtig, wenn die Bildung von **7** bei tiefer Temperatur noch nicht begonnen hat und NMR-spektroskopisch reines **1** vorliegt.

Die Formulierung eines dimeren Grundzustandes **20** von **1** bei der weiteren Diskussion ist hypothetisch. Mit dieser Einschränkung gelten die Gl. (5) und die $k_{3/2}$ -Werte der Tab. 1; bei x -facher Aggregation stände in Gl. (6) der Faktor $1/\sqrt{x}$. Unabhängig davon läßt sich aber aus der weniger als Eins betragenden Reaktionsordnung in **1** der wesentliche Schluß ziehen, daß vor dem Erreichen des Übergangszustandes der Isomerisierung zu **7** ein *Dissoziationsvorgang* stattfindet. Wäre dies die Dissoziation von **1** in Lithium-Kation und freies Vinyl-Anion, so müßte man bei Zusatz von Lithium-Ionen eine starke Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten infolge des Massenwirkungseffekts finden, wofür es eindrucksvolle Beispiele¹⁸⁾ gibt. Da Lithiumbromid aber im Gegenteil schwach beschleunigend wirkt, ist die Dissoziation in freie Ionen also kinetisch nicht relevant.



Die 0.5te Reaktionsordnung deuten wir daher als Deaggregation von **20** unter Bildung der monomeren Zwischenstufe **21**, die man als kovalent oder als Kontaktionenpaar auffassen kann.

Die erste Reaktionsordnung in Olefin **2** ist mit einem intramolekularen Verlauf der Isomerisierung nicht vereinbar. Die formal analoge Bildung von Benzylolithium aus 2-Methylphenyllithium findet in Hexan mit 1,2-Bis(dimethylamino)ethan nicht statt^{19,20)}; erst mit der dreizähligen Che-

latbase wandeln sich die isomeren Lithio-ethylbenzole langsam in die Benzylverbindung um¹⁰⁾, ohne daß eine Beteiligung des Solvens Ethylbenzol wie bei der viel rascheren Isomerisierung der analogen Natrium- und Kaliumverbindungen²¹⁾ nachgewiesen wurde. Auch die entsprechende Rolle des Cumols ist schon lange bekannt²²⁾, während die 1,3-Wasserstoffverschiebungen in Allenyllithiumderivaten²³⁾ und die Bildung des 1-Phenylallyllithiums aus 2-Lithio-3-phenyl-1-propen²⁴⁾ ungeklärt blieben.

Aktivierungsentropie und Solvensabhängigkeit

Bei Austauschreaktionen zwischen hochaggregierten Alkylolithiumverbindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen^{25,26)} wurden Aktivierungsentropien um -38 eu gemessen; in THF können Deprotonierungs-Entropien viel negativer als in Benzol sein^{27,28)}. Daß die Erhöhung der Teilchenzahl bei der Deaggregation von **1** in THF nicht mit Entropievermehrung verbunden ist, liegt vermutlich an der verstärkten Solvation bei abnehmender Aggregation^{14,29)}, in **21** durch zwei periphere Solvensmoleküle (S) symbolisiert. Die gefundene, stark negative Brutto-Entropie ($\Delta S^* = -44$ eu) könnte bedeuten, daß insgesamt etwa 2 bis 4 THF-Moleküle zusätzlich am Lithium festgefroren werden²⁹⁾, bevor der Übergangszustand mit Protonierung zu **23** erreicht wird. Daher ist als letzte Zwischenstufe das solvensgetrennte Ionenpaar **22** noch mit Gl. (5) vereinbar.

In den Aktivierungsentropien und der Solvensabhängigkeit (Abschnitt C) ähnelt die Deprotonierung von **1** der Topomerisierung¹³⁾ anderer Vinylolithiumderivate. Wenn beide Parameter die Bildung ionisierter Zwischenstufen aus dem Grundzustand **1** nahelegen, so muß man diesem selbst einen geringeren ionischen Charakter zuschreiben.

Die in Abschnitt A beschriebene Kombination von Deuterierungs- und Carboxylierungsversuchen erschloß zwar die alleinige Bildung des *E*-Allyl-Anions **7**, doch belegen erst weitere Studien³⁰⁾, welche der beiden Methylgruppen von **2** deprotoniert wurde. Weder bei Isopropenyl- noch bei *Z*-1-Propenyllithium konnten wir in propenhaltigem THF eine Isomerisierung zum Allenyllithium entdecken.

Herrn *Helmut Huber* danken wir für die Wartung des von der *Stiftung Volkswagenwerk* freundlicherweise bereitgestellten NMR-Spektrometers HA-60-IL.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel: Diethylether, THF und 1,2-Dimethoxyethan wurden nach Vortrocknen mit Calciumchlorid bzw. Ätzkali über eine Säule mit bas. Aluminiumoxid (Merck, Akt. I) filtriert und über Natriumdraht aufbewahrt. Vor der Verwendung erhitze man in der Umlaufapparatur mit dem Natrium-Benzophenon-Radikalanion und destillierte unter Stickstoff aus der farbigen Lösung ab. $[D_8]$ THF (Merck, Uvasol, mind. 98.5% D) wurde ohne Vortrocknung in Chargen von 1–5 ml in geschlossener Apparatur mit dem Radikalanion gerührt und in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Falle umkondensiert.

Schutzgas: Alle metallorganischen Umsetzungen erfolgten unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff, den man über einen Turm mit beheiztem BTS-Katalysator (Fa. BASF) und nachgeschaltete Trockentürme geleitet hatte.

Probenherstellung: Im geöffneten Schlenkrohr ist die pyrophore Lithiumverbindung **1** durch überströmenden Stickstoff ausreichend vor Luftzutritt geschützt. Ein gut getrocknetes und mit Stickstoff gefülltes NMR-Probenröhrchen kann durch Einführung in das waagrecht eingespann-

te Schlenkrohr leicht mit dem pulverigen **1** gefüllt werden; nach raschem Verschließen unter Stickstoff mit einem weichen Gummistöpsel wird das Probenröhrchen zurückgewogen. – Alternativ wurde pulverförmiges **1** aus dem N₂-durchspülten Schlenkrohr über einen Schliffaufsatz, dessen freies Ende auf NMR-Rohrdurchmesser ausgezogen war, und über einen kurzen und engen, aber noch beweglichen Gummischlauch in das NMR-Röhrchen geschüttet. Der Abfüllvorgang ließ sich durch Abknicken des Verbindungsschlauches beliebig unterbrechen.

Die gewogenen Röhrchen öffnete man in tiefgekühlten, von unten her mit Stickstoff durchspülten Zylinder (überstehende Röhrlänge 5 cm) und spritzte Tetramethylsilan (TMS), Lösungsmittel und Zusätze ein. Die Abb. 1 gibt ein Beispiel der erzielten Probenqualität.

Mit weichen Gummistöpseln verschlossene Röhrchen erwiesen sich als hinreichend luftdicht und konnten kurzzeitig bis auf +98°C erhitzt werden.

Meßgeräte: ¹H-NMR-Spektrometer HA-60-IL und A-60 der Fa. Varian; IR-Gitterspektrograph PE 125 der Fa. Perkin-Elmer; Prismenspektrograph IR III der Fa. Leitz; UV-Spektrometer RPQ 20 C und DMR 10 der Fa. C. Zeiss; Massenspektrograph 902 der Fa. AEI; Gaschromatograph Fraktometer 116 der Fa. Perkin-Elmer; Potentiograph E 336 der Fa. Metrohm; Titrigraph SBR 2c der Fa. Radiometer (Copenhagen) mit Autobürette Typ ABU 1b der Fa. K. Hillerhus (Krefeld). – Zur NMR-Temperaturkontrolle vgl. Lit.³¹⁾.

2-Methyl-1-phenyl-1-propanol: Zu 0.75 mol Phenylmagnesiumbromid in 170 ml absol. Diethylether tropfte man während 2 h die Lösung von 0.75 mol Isobutyraldehyd^{2,3)} in 200 ml Diethylether und erhitze noch 90 min zum Sieden. Reinausbeute 93%, Sdp. 110–112°C/14 Torr (Lit.^{32a)} 112–113°C/15 Torr). – IR (Film): 3400 (OH); 2950, 2880 (CH); 1450; 1020 (CO, breit), 758, 737, 698 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.13 (s, C₆H₅), 4.12 (d, ³J = 6.7 Hz, OCH), 3.37 (s, var. bis 3.03, OH), 1.72 (oct, ³J = 6.8 Hz, *tert*-CH), 0.87 und 0.68 (2 d, ³J = 6.8 Hz, 2 CH₃).

2-Methyl-1-phenyl-1-propen (2) und 2-Methyl-3-phenyl-1-propen (3): Das vorstehende 2-Methyl-1-phenyl-1-propanol wurde mit 30 Gew.-% KHSO₄ 3 h lang bei 120–130°C gerührt. Man destillierte i. Vak. ab, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte bei 12 Torr; Ausb. 79%.

An der Vigreuxkolonne ließ sich eine mit 3 stark angereicherte Fraktion abtrennen: Sdp. 58–62°C/12 Torr (Lit.³³⁾ 69–70°C/20 Torr); ¹H-NMR: δ = 7.10 (s, C₆H₅), 4.72 (breites m, olefin. CH₂), 3.26 (breites s, benzyl. CH₂), 1.64 (t, ⁴J ca. 1 Hz, CH₃). – Reines **2** siedete bei 67–68°C/12 Torr (Lit.^{32b)} 76–77°C/11 Torr; Lit.³³⁾ 79–80°C/20 Torr) und zeigte mit den Literaturangaben übereinstimmende UV-³⁴⁾ und ¹H-NMR-Daten⁷⁾.

Statt durch fraktionierende Destillation ließ sich das reine, thermodynamisch stabilere **2** auch durch erneute Behandlung des trockenen 2/3-Gemisches mit wasserfreiem KHSO₄ wie oben oder durch dreitägiges Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem CCl₄ gewinnen.

1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (4): Nach der Vereinigung von **2** mit der äquivalenten Menge Brom in Chloroform wurde das Lösungsmittel am Dampfbad entfernt (HBr-Entwicklung). Das zurückbleibende Dibromid^{4,35)} erhitze man mit ethanolischer Kalilauge 2 h zum Sieden. Ausb. 80%, Sdp. 110–111°C/14 Torr (Lit.³⁵⁾ 85–90°C/6 Torr). – IR (Film): 2910, 2860, 1485, 1440, 1067, 878, 850, 753, 694 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Wie Lit.^{7,35)}.

C₁₀H₁₁Br (211.1) Ber. C 56.89 H 5.25 Gef. C 57.15 H 5.30

2-Methyl-1-phenyl-1-propenyllithium (1)

a) Unter Stickstoffschutz wurde **4** bei –70°C mit 1.1 Äquiv. *n*-Butyllithium in Hexan vereinigt und bei Raumtemp. gerührt, bis die langsame Kristallisation beendet war (4–24 h). Das blaßgelbe Pulver wurde in der Umkehrfritte mit Pentan gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet (Belüften mit Reinstickstoff); Ausb. bis 86%.

Zur Gehaltsbestimmung wurden 410 mg des Präparats bei -50°C in 20 ml absol. THF gelöst und mit Deuteriumoxid versetzt. Nach der Aufarbeitung mit Wasser und Diethylether wurden in der wäßrigen Phase potentiometrisch 110.2 mg Bromid gefunden. Die etherische Phase enthielt 282 mg 2-Methyl-1-phenyl-1-propen, das zu 91% ausschließlich in olefinischer Position deuteriert war (**5**, $^1\text{H-NMR}$). Somit hatte das Präparat 266 mg **1** (65%), 25 mg **2** und 120 mg Lithiumbromid enthalten.

Ohne Reinigung lieferte die Deuteriolyse der Suspension von **1** in Pentan/Hexan das Olefinmisch 2/5 in 67% Reinausb. mit 86% Deuteriumgehalt.

b) In Diethylether: **4** wurde mit 4 Äquiv. Lithiumband in absol. Ether 5 h bei Raumtemp. gerührt und zeigte dann das gleiche $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie eine Probe des kristallinen **1** im gleichen Solvens: $\delta = 7.07$ (tm, 2 *m*-H), 6.65 (tm und dm, *p*- und 2 *o*-H), 1.85 und 1.60 (2s, 2 CH_3). Während einiger Wochen bei Raumtemp. trat keine Isomerisierung zu **7** ein. Hydrolyse der frischen, braunen Etherlösung lieferte **2** in 73% Reinausb.

c) In $[\text{D}_8]\text{THF}$: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer bei -37°C gelösten und gemessenen Probe des kristallinen **1** änderte sich bis -100°C nicht; $\delta = 6.82$ (tm, *m*-H), 6.39 (d, *o*-H), 6.34 (*p*-H), 1.73 und 1.46 (2 gleichhohe s, 2 CH_3). Bei der Spektrensimulation (vgl. Abb. 1) verwendete Kopplungskonstanten: $^3J = 7.35$ Hz, $^4J(o, o') = 1.85$ Hz, $^4J(m, m') = 1.74$ Hz, $^4J(o, p) = 1.27$ Hz, $^5J = 0.70$ Hz.

3-Methyl-2-phenyl-2-butensäure (**6a**) und Ethylester **6b**: Zum Konstitutionsbeweis goß man die etherische Lösung von **1** auf eine Suspension von Trockeneis in absol. Ether und isolierte über die Natronlauge-Extrakte **6a** in ca. 20% Reinausb. mit Schmp. $151-152.5^{\circ}\text{C}$ (Lit.³⁶ 151°C) – IR (KBr): 3100–2300 (OH, breit), 1670 (CO), 1610 (CC), 1295, 1260, 740, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta = 9.82$ (breites s, OH), 7.27 (mc, C_6H_5), 2.22 und 1.68 (2s, 2 CH_3).

Der zu Vergleichszwecken benötigte Ethylester **6b**³⁷) wurde durch saure Veresterung mit Ethanol bereitet. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.18$ (mc, C_6H_5), 4.08 (q, $^3J = 7$ Hz, OCH_2), 2.09 und 1.66 (2s, 2 CH_3), 1.17 (t, $^3J = 7$ Hz, CH_3).

2-Methyl-1-phenylallyllithium (**7**)

a) Aus **1**: Bei tieferen Temperaturen bereitete THF-Lösungen von **1** zeigten nach 12 h im Kühlschrank oder nach 75 min bei $+17^{\circ}\text{C}$ nur noch die $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen von **7**. Im gleichen Solvens führte auch die Reduktion von **4** mit Lithiumband nur zu **7**. Kristallines **1** isomerisierte beim Auflösen in tiefgekühltem, absol. 1,2-Dimethoxyethan schon vor Beginn der NMR-Messung zu **7**. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 6.58$ (scharfes d, $J_{\text{pseudo}} = 0.5^3J + 0.5^4J = 4\text{Hz}$, *o*- und *m*-H), 5.83 (quint, $J_{\text{pseudo}} = 4$ Hz, *p*-H), 3.78 (scharfes d, $^4J = 1.2$ Hz, 1-H), 3.34 (scharfes d, $^2J = 2.8$ Hz, 3-H *endo*), 2.90 (breites m, 3-H *exo*), 1.72 (s, CH_3). Einstrahlung bei $\delta = 6.58$ verschärfte das Quintett bei 5.83 zum s; Bestrahlung bei $\delta = 3.78$ ergab statt des breiten m bei 2.90 ein d mit $^2J = 2.8$ Hz. – $^1\text{H-NMR}$ (1,2-Dimethoxyethan bei -37°C): $\delta = 6.35$ (breites m, *m*- und *o*-H, stark temperaturabhängig), 5.50 (tm, 3J ca. 6 Hz, *p*-H, gleiches δ bei -80°C , bei $+25^{\circ}\text{C}$ mc $\delta = 5.75$), 1.60 (s, CH_3).

b) Aus **5**: Die langsame Deprotonierung des Deuterioolefins **5** mit *n*-Butyllithium in $[\text{D}_8]\text{THF}$ war nach 62 min bei $+27^{\circ}\text{C}$ fast beendet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des entstandenen **7** trat d 3.78 mit stark verringerter Intensität auf.

3-Deuterio-2-methyl-1-phenyl-1-propen (**8**) und 3-Deuterio-2-methyl-3-phenyl-1-propen (**9**): Die THF-Lösung von 15 mmol **7** wurde mit Deuteriumoxid versetzt. Nach Aufarbeiten mit Wasser und Ether erhielt man durch Destillation bei $100-110^{\circ}\text{C}$ (Badtemp.)/11 Torr 76% Olefingemisch. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.13$ (s, C_6H_5); **8** (74%): 6.25 (quint, 4J ca. 1.3 Hz, 1-H), 1.85 (d,

4J ca. 1.3 Hz, *trans*-CH₃⁷⁾, 1.79 (breites m, *cis*-CH₂D); **9** (26%): 4.75 (m, olefin. CH₂), 3.25 (breit, 3-CHD), 1.62 (t, 4J ca. 1 Hz, 2-CH₃).

3-Methyl-4-phenyl-3-butensäure (11a) und 3-Methyl-2-phenyl-3-butensäure (12a): Die THF-Lösung von 8.80 mmol **1** wurde 20 h bei Raumtemp. aufbewahrt und das entstandene **7** durch Eingießen in eine Suspension von Trockeneis in absol. THF carboxyliert. Über die Natronlauge-phase isolierte man 95% reines, öliges Carbonsäuregemisch mit Sdp. 130–150°C (Badtemp.)/12 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl₃): δ = 10.77 (breites s, CO₂H), 7.31 (s, C₆H₅); **11a** (55%): 6.55 (m, olefin. 4-H), 3.23 (d, 4J ca. 0.8 Hz, 2-CH₂), 1.97 (d, 4J = 1.5 Hz, 3-CH₃); **12a** (45%): 5.05 (m, 4J (4-H, 2-H) ca. 0.8 Hz und 4J (4-H, 3-CH₃) = 1.2 Hz, olefin. 4-H), 4.95 (m, 4J (4-H, 2-H) = 1.2 Hz und 4J (4-H, 3-CH₃) ca. 0.8 Hz, zweites olefin. 4-H), 4.35 (m, 2-H), 1.75 (m, 4J ca. 1.2 und 0.8 Hz, 3-CH₃). – Einstrahlen bei δ = 6.55 ergab scharfe s für δ = 3.23 und 1.97; bei 5.00 ein s für δ = 1.75; bei 4.35 gut aufgelöste m für δ = 5.05, 4.95 und 1.75; bei 1.75 verbesserte Auflösung für δ = 5.05, 4.95 und 4.35.

Ethylestergemisch 11b und 12b: Das voranstehende Carbonsäuregemisch wurde in die entsprechenden Carbonsäurechloride umgewandelt (30 min bei 25°C) und nach Entfernung überschüssigen Thionylchlorids i. Vak. mit absol. Ethanol und Pyridin umgesetzt (12 h bei 25°C). Aus der mit 0.5 N HCl und NaHCO₃-Lösung gewaschenen und getrockneten Etherphase destillierten die Ethylester **11b** und **12b** (54:46) mit Sdp. 130–160°C (Badtemp.)/14 Torr (Lit. ³⁸⁾ 146–147°C/12 Torr für **11b** oder Isomeres); Ausb. 60%. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ = 7.22 und 7.17 (2s, C₆H₅), 4.10 (q, 3J = 7 Hz, OCH₂); **11b**: 6.42 (m, olefin. 4-H), 3.08 (s, 2-CH₂), 1.77 (d, 4J = 1.5 Hz, 3-CH₃); **12b**: 4.88 und 4.83 (2 m, olefin. 4-CH₂), 4.17 (s, 2-H), 1.72 (m, 3-CH₃).

3-Methyl-4-phenyl- (10) und 3-Methyl-2-phenylbutensäure-ethylester (13): Durch Hydrierung von 800 mg des voranstehenden Estergemisches **11b/12b** bei 20°C und Normaldruck in Ethanol über Platinoxid wurden die gesättigten Ester mit 82% Ausb. erhalten; Sdp. 130–150°C (Badtemp.)/12 Torr (Lit. ³⁹⁾ 133°C/12 Torr für **10**). Die Komponenten wurden im analytischen Gaschromatographen an Silikon XE-60 präparativ getrennt (Säulentemp. 160°C, H₂-Durchfluß 4.9 ml/min) und erwiesen sich in Retentionszeiten und Spektren als identisch mit unabhängig bereiteten Proben (s. unten).

10: Retentionszeit 8 min. – IR (Film): 3028, 2960, 2930 (CH); 1732 (CO); 1201, 1155, 1031, 701 cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ = 7.11 (s, C₆H₅), 4.05 (q, 3J = 7 Hz, OCH₂), ca. 2.5 und 2.1 (2 mc, CH₂–CH–CH₃), 1.21 (t, 3J = 7 Hz, CH₃), 0.92 (d, 3J = 6 Hz, CH₃).

13: Retentionszeit 4 min. – IR (Film): 3025, 2958, 2930 (CH); 1730 (CO); 1198, 1152, 1029, 699 cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ = 7.20 (s, C₆H₅), 4.05 (q, 3J = 7 Hz, OCH₂), 3.01 (d, 3J = 10.8 Hz, 2-H) ca. 2.3 (mc, sehr breit, 3-H), 1.17 (t, 3J = 7 Hz, Ester-CH₃), 1.00 und 0.67 (2 d, 3J = 6.5 Hz, 2 Isopropyl-CH₃).

2-Methyl-3-phenylpropionsäure (14): Beim 5stdg. Erhitzen von **15**⁴⁰⁾ mit Natriumethylat und Benzylchlorid in siedendem Ethanol unterlag das Primärprodukt der Säurespaltung zum **14**-Ethylester; Ausb. 52%, Sdp. 115–117°C/11 Torr (Lit. ⁴¹⁾ 95°C/1 Torr). – IR (Film): 1730, 1170, 744, 699 cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ = 7.13 (s, C₆H₅), 4.00 (q, 3J = 7 Hz, OCH₂), 3.1 bis 2.4 (m, 2-H und 3-CH₂), 1.12 (t, 3J = 7 Hz, Ester-CH₃), 1.09 (d, 3J = 6.8 Hz, 2-CH₃).

Die Esterhydrolyse mit alkalischem, wäßrigem Ethanol (5 h Rückfluß) lieferte 74% **14** mit Sdp. 98–99°C/0.2 Torr (Lit. ³⁸⁾ 172°C/13 Torr, Lit. ⁴¹⁾ 150°C/1 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ = 12.3 (s, CO₂H), 7.15 (s, C₆H₅), 3.2 bis 2.3 (m, 2-H und 3-CH₂), 1.12 (d, 3J = 6.3 Hz, CH₃).

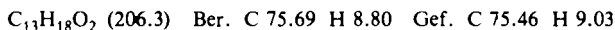
Unabhängige Synthese von 10: Aus **14** bereitetes Carbonsäurechlorid (7.60 g mit Sdp. 110–112°C/12 Torr; Lit. ³⁸⁾ 133–135°C/14 Torr) tropfte man während 150 min zu ca. 100 mmol Diazomethan in 100 ml eiskaltem Ether. Nach beendeter Gasentwicklung entfernte

man den Ether i. Vak., nahm mit Ethanol auf und trug bei 50°C insgesamt 1.50 g Silberoxid portionsweise ein. Die erneute Stickstoffentwicklung wurde durch 2stdg. Sieden beendet. Destillation der filtrierten Lösung lieferte 41% **10** mit Sdp. 66–68°C/0.3 Torr (Lit.³⁹ 133°C/12 Torr; Lit.⁴¹ 110°C/1 Torr); Spektren wie oben.

3-Methyl-2-phenylbutansäure (16): In Abänderung der Literaturverfahren^{42–44} tropfte man 120 mmol Benzylcyanid zu 210 mmol Natriumhydrid in absol. *N,N*-Dimethylformamid (DMF), gab nach Abklingen der Wärmeentwicklung tropfenweise 140 mmol 2-Brompropan in DMF zu, erhitzte 1 h zum Sieden und isolierte über die gewaschene und getrocknete Etherphase 76% 3-Methyl-2-phenylbutyronitril mit Sdp. 118–120°C/14 Torr (Lit.⁴⁴ 157–158°C/49 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.25 (s, C₆H₅), 3.60 (d, ³J = 6 Hz, 2-H), 2.05 (oct, ³J ca. 6.5 Hz, 3-H), 0.99 und 0.96 (2 d, ³J = 6.5 Hz, 2 Isopropyl-CH₃).

Die aus dem Nitril durch 15stdg. Kochen mit 50proz. Schwefelsäure bereitete Säure **16** (Ausb. 68%) schmolz bei 58–60°C (Methanol; Lit.⁴² 61–62°C; Lit.^{43,44} 63–63.5°C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.8 (s, CO₂H), 7.25 (s, C₆H₅), 3.11 (d, ³J = 10 Hz, 2-H), 2.33 (m, 3-H), 1.07 und 0.69 (2 d, ³J = 6.5 Hz, 2 Isopropyl-CH₃).

Unabhängige Synthese von 13: Nach 5stdg. Sieden von 25 mmol **16** und 2 ml konz. Schwefelsäure in 75 ml absol. Ethanol dampfte man ein, nahm in Ether auf und destillierte aus dem Rückstand der gewaschenen und getrockneten Etherphase den Ester **13** bei 140–150°C (Badtemp.)/11 Torr (Lit.⁴⁵ 110°C/12 Torr). Spektren wie oben.



Ummetallierungsreaktion zwischen 7 und 5: Die Lösung von 8.3 mmol **1** in 40 ml absol. THF ließ man in 15 h bei 20°C zu **7** abreagieren, gab dann 7.4 mmol **5** zu (Deuterierungsgrad > 95%) und bewahrte weitere 40 h bei 20°C auf. Nach Carboxylierung wie bei **11a/12a** wurde im Neutralanteil das eingesetzte **5** mit verringertem Deuterierungsgrad (60%) fast vollständig zurückgewonnen. Den Säureanteil (Rohausb. 39%) veresterte man wie bei **11b/12b** mit Methanol und destillierte das Methylestergemisch **18/19** bei 130–140°C (Badtemp.)/10 Torr. Im ¹H-NMR-Spektrum (vgl. **11b/12b**) zeigten die reduzierten Intensitäten bei δ = 6.37 und 4.18 etwa 50% Deuteriummarkierung an. – MS (70 eV): *m/e* = 191 (25%, [D]M⁺), 190 (24, M⁺), 132 (92), 131 (100, C₆H₅–C₄H₆⁺).

Wurden 4.35 mmol **1** bei –40°C in einer Lösung von 8.33 mmol **5** in 50 ml THF aufgenommen und 18 h bei 20°C aufbewahrt, so ergab sich aus MS und ¹H-NMR ein Deuterierungsgrad von etwa 65% für **18/19**.

Geschwindigkeitsmessungen: Die mit dem eingangs beschriebenen Verfahren hergestellten NMR-Probenlösungen von **1** wurden nach Abschluß der Messungen hydrolysiert; mit der potentiometrisch ermittelten Bromidmenge konnte der Lithiumbromidgehalt der eingewogenen Charge bestimmt werden (Beispiel s. 1). Für die Konzentrationsmessungen an **1**, **2** und **7** diente als interner Integrationsstandard entweder das ¹H-NMR-Restsignal des [D₈]THF bei δ = 3.63 (breit) oder eine abgeschmolzene Schmelzpunktkapillare mit reinem Chloracetonitril (s bei δ = 4.33). Die effektiven Protonenkonzentrationen beider Standards waren durch Eichkurven eingewogener Vergleichssubstanzen festgelegt worden. Typische Faktoren zweier verschiedener Kapillaren betragen 1.924 bzw. 1.741 M Protonen; diese Molarität besaß also eine Substanz, bei der ein Einprotonensignal die gleiche Fläche wie das Kapillarsignal zeigte.

Typischer Ansatz (Versuch 4a): Zu 65.0 mg **1** (Bruttogewicht) im NMR-Rohr gab man bei –70°C Tetramethylsilan, Benzol als „Locksubstanz“, gegebenenfalls Olefin **2** und weitere Zusätze, [D₈]THF (70–80 Vol.-%, Totalvolumen 0.615 ml) und die Standardkapillare. Bei –40°C wurden die Anfangskonzentrationen von **1** und **2** ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Das bis

zum Meßbeginn wieder tiefgekühlte Proberöhrchen brachte man in die thermostatisierte Sonde des NMR-Geräts und führte nach rascher Justierung wenige min später die ersten Integrationen durch. Bei hinreichender Qualität wurden alle drei oder nur einzelne Allylabsorptionen des gebildeten **7** ausgewertet. Die Konzentration des Olefins **2** nahm erst nach ca. 3 Tagen oder bei mehrstündigem Erwärmen deutlich ab.

Die Aktivierungsparameter (Tab. 2) nach *Eyring* und *Arrhenius* wurden mit dem Programm ACTEN⁴⁶ berechnet. Hierbei nahm man Temperaturschwankungen von ± 1 K an und ermittelte die $k_{3/2}$ -Fehler visuell aus Diagrammen nach Gl. (4) mit Gl. (6).

- 1) Vorläufige Mittel.: R. Knorr und E. Latke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4655.
- 2) M. Tiffeneau, *Ann. Chim. (Paris)* [8] **10**, 322 (1907), dort S. 365.
- 3) C. E. Boord, A. L. Henne, K. W. Greenlee, W. L. Perilstein und J. M. Derfer, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 609 (1949).
- 4) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **35**, 136 (1879).
- 5) G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 1345 (1967).
- 6) V. R. Sandel, S. V. McKinley und H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 495 (1968).
- 7) H. Rottendorf, S. Sternhell und J. R. Wilmshurst, *Aust. J. Chem.* **18**, 1759 (1965); E. R. Curry und D. J. Sardella, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1822 (1974).
- 8) J. I. Brauman, D. F. McMillen und Y. Kanazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1728 (1967); vgl. C. D. Ritchie und R. E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1730 (1967).
- 9) J. Klein und S. Brenner, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1020.
- 10) G. Gau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 1942.
- 11) A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, S. 38–40, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 12) V. R. Sandel und H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2328 (1963); L. D. McKeever und R. Waack, *J. Organomet. Chem.* **28**, 145 (1971).
- 13) R. Knorr und E. Latke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969.
- 14) T. L. Brown, *Pure Appl. Chem.* **23**, 447 (1970).
- 15) Beispiele: M. Schlosser, *Polare Organometalle*, S. 130–132, Springer Verlag, Berlin 1973.
- 16) P. West, R. Waack und J. I. Purmort, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 840 (1970).
- 17) R. W. M. Ten Hoedt, G. van Koten und J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **170**, 131 (1979).
- 18) H. Hostalka und G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* **45**, 286 (1965); D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid und M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **69**, 612 (1965).
- 19) A. J. Chalk und T. J. Hoogeboom, *J. Organomet. Chem.* **11**, 615 (1968); R. West und P. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2656 (1968).
- 20) C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.* **35**, 10 (1969).
- 21) R. A. Benkeser, A. E. Trevillyan und J. Hooz, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4971 (1962).
- 22) R. A. Benkeser, J. Hooz, T. V. Liston und A. E. Trevillyan, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3984 (1963); vgl. T. F. Crimmins und C. M. Chan, *J. Org. Chem.* **41**, 1870 (1976).
- 23) J. Klein und J. Y. Becker, *Tetrahedron* **28**, 5385 (1972).
- 24) R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Buswell und L. A. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1811.
- 25) G. Fraenkel, W. E. Beckenbaugh und P. P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6878 (1976).
- 26) G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su und M. J. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3345 (1980).
- 27) J. G. Carpenter, A. G. Evans und N. H. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1598; A. G. Evans, N. H. Rees und A. Walker, ebenda **1972**, 1723.
- 28) A. G. Evans, C. R. Gore und N. H. Rees, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5110; R. A. H. Casling, A. G. Evans und N. H. Rees, ebenda **B 1966**, 519.
- 29) Vergleiche mit Literaturdaten findet man in Lit.¹³⁾
- 30) M. Hintermeyer, geplante Diplomarbeit, Univ. München.
- 31) R. Knorr und A. Schnegg, *Chem. Ber.* **112**, 3515 (1979).
- 32) V. Grignard, *Ann. Chim. (Paris)* [7] **24**, 433 (1901); dort ^{32a)} S. 467, ^{32b)} S. 485.
- 33) F. C. Whitmore, C. A. Weisgerber und A. C. Shabica, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1469 (1943).
- 34) W. H. Urry und M. S. Kharash, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1438 (1944).

- 35) *J. L. Derocque, F. B. Sundermann, N. Youssif und M. Hanack*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 419, dort S. 429.
- 36) *E. E. Blaise und A. Courtot*, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] **35**, 589 (1906), dort S. 593.
- 37) Lit.³⁶⁾, dort S. 597.
- 38) *R. Anschütz und O. Motschmann*, Liebigs Ann. Chem. **407**, 84 (1915).
- 39) *W. E. Jones und G. R. Ramage*, J. Chem. Soc. **1938**, 1853.
- 40) *J. W. Brühl*, J. Prakt. Chem. [2] **50**, 119 (1894), dort S. 128.
- 41) *P. A. Levene und R. E. Marker*, J. Biol. Chem. **110**, 299 (1935).
- 42) *F. Boudroux und F. Taboury*, Bull. Soc. Chim. Fr. [4], **7**, 666 (1910), dort S. 670.
- 43) *P. Ramart und P. Amagat*, Ann. Chim. (Paris) [10] **8**, 263 (1927), dort S. 270.
- 44) *D. J. Cram, F. A. A. Elhafez und H. L. Nyquist*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 22 (1954).
- 45) *O. Cervinka und L. Hub*, Collect. Czech. Chem. Commun. **33**, 1911 (1968); Z. Chem. **7**, 423 (1967).
- 46) Herrn Prof. *G. Binsch* danken wir für die Überlassung des Programms.

[341/80]