

- [5] *F. A. Litt & A. Nickon*, 'Oxidation of Organic Compounds III', Advances in Chemistry series, No 77, American Chemical Society, Washington D.C., 1968, p. 118.
- [6] *D. R. Kearns*, Chem. Rev. 71, 395 (1971).
- [7] *J. K. Crandall*, J. org. Chemistry 29, 2830 (1964).
- [8] *R. H. Perry*, J. org. Chemistry 24, 829 (1959).
- [9] *J. C. Ouannès & T. Wilson*, J. Amer. chem. Soc. 90, 6527 (1968).
- [10] *P. S. Bailey, T. P. Carter, Jr., C. M. Fischer & J. A. Thompson*, Canad. J. Chemistry 51, 1278 (1973).
- [11] *P. D. Bartlett & M. S. Ho*, J. Amer. chem. Soc. 96, 627 (1974).
- [12] *C. W. Jefford, M. H. Laffer & A. F. Boschung*, J. Amer. chem. Soc. 94, 8904 (1972); *C. W. Jefford & A. F. Boschung*, Helv. 57, 2242 (1974).
- [13] *K. R. Kopecky & H. J. Reich*, Canad. J. Chemistry 43, 2265 (1965).

248. Selektive Synthesen mit Organometallen II¹⁾: Metallierung und Abwandlung funktionell substituierter Alkene

von **Jürgen Hartmann**²⁾, **Ramamurthi Muthukrishnan**
und **Manfred Schlosser**

Institut de chimie organique de l'Université, rue de la Barre 2, 1005 Lausanne

(22. VIII. 74)

Summary. 1,4-Dienes, vinyl ethers, allyl ethers, allyl thioethers and propene-thiolates are efficiently metalated by butyllithium in the presence of an activator such as potassium *t*-butoxide. Since the solvent, the counter-ion or the temperature may be varied before subsequent treatment with an electrophilic reagent, the critical ratio of direct *vs.* vinylogous attack (substitution at the α - or γ -position, respectively) can usually be adjusted within large limits. In many cases stereoselectivity is achieved as well.

In Gegenwart von Kalium-*t*-butylalkoholat vermag Butyllithium allylständige CH-Gruppen zu metallieren [1] [12] [13]. In der Reihe rein aliphatischer Alkene setzt sich das Anfangsglied, das Propen **1**, am leichtesten um: Allylkalium (63%) entsteht bereits im Bereich von -40° . Jeder hinzukommende Alkyl-Rest, insbesondere wenn in γ -Stellung oder – erst recht – wenn in α -Stellung gebunden, verzögert den Wasserstoff/Metall-Austausch. Deshalb kann man unter anderem Kalium in die allylständige Methyl-Gruppe des 2-Hexens einführen, ohne überhaupt die neben der Doppelbindung stehende Methylen-Gruppe anzugreifen [1].

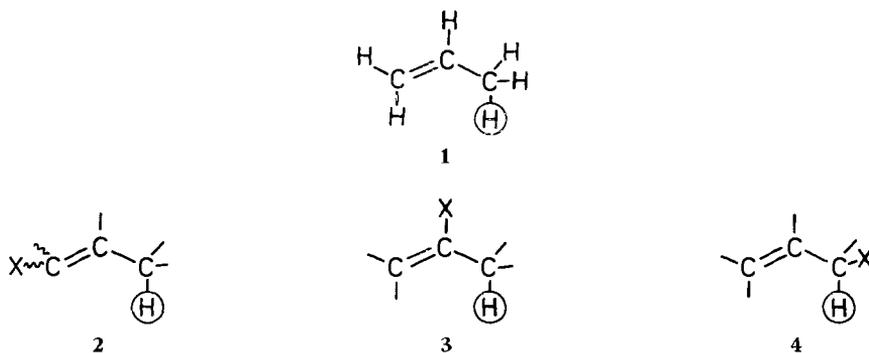
Wie verhalten sich nun andere Liganden X in dieser Hinsicht? Wie beeinflussen sie Bildungstendenz und Beständigkeit der Allylkalium-Verbindung? Wie sehr hängt ihre Wirkung davon ab, ob sie bezüglich der zu metallierenden CH-Gruppe in Vinylogstellung untergebracht sind (**2**; *Z*- und *E*-Isomere), eine Nachbarposition einnehmen (**3**) oder unmittelbar angrenzen (**4**)? Besetzt das Metall den ihm zuge-

¹⁾ I. Mitt.: [1].

²⁾ Wesentliche Teile der hier behandelten Ergebnisse sind in der Dissertation *J. Hartmann* (Universität Heidelberg, Januar 1974) enthalten. Unabhängig und mit teilweise anderer Zielsetzung haben auch andere Laboratorien die Metallierbarkeit von Dienen [2], Vinyläthern [3], Allyläthern [4] [5], Allylthioäthern [6–9] und Allylmercaptiden [10] sowie Enaminen [11] untersucht.

dachten, durch Deprotonierung freigemachten Platz oder bevorzugt es das andere, unter Doppelbindungsverschiebung erreichbare Ende des Allylsystems? Und wo wird ein elektrophiler Reaktionspartner die Allylmetall-Verbindung angreifen: direkt am Ort der Metallbindung oder dazu in Vinylogstellung? Schliesslich, wenn für das Organometall³⁾ mehrere torsionsisomere Strukturen in Frage kommen, welche ist davon die energieärmste und wie leicht wandeln sie sich wechselseitig ineinander um?

Um derlei Fragen zu beantworten, haben wir aus den Substratklassen **2–4** eine erste Auswahl getroffen und systematisch erkundet, wie sie sich der Metallierung und anschliessenden Abwandlung unterziehen.

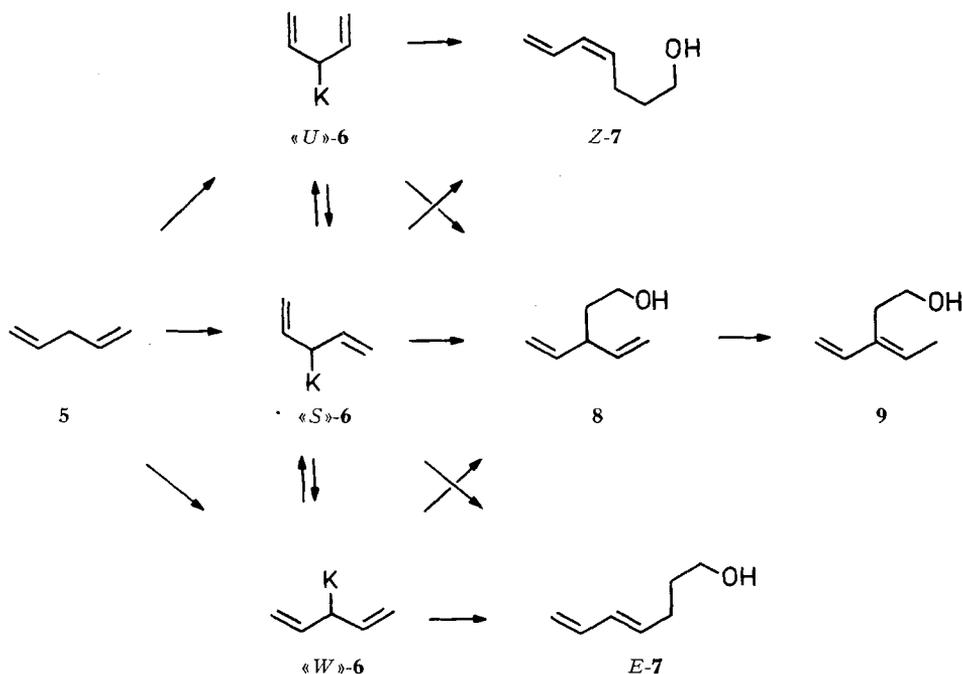


X = z.B. Alkyl, Alkenyl (Aryl), OR, SR

Phenyl-Gruppen in mesomerietauglichen Stellungen erleichtern, wie schon früher [12] beobachtet worden war, den Wasserstoff/Metall-Austausch. Entsprechendes darf man von Vinyl- und anderen Alkenyl-Resten erwarten. In der Tat metallieren Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat das Penta-1,4-dien (**5**) sehr rasch. Das Kohlenstoff-Skelett des entstehenden zitronengelben Kalium-Derivates **6** kann drei verschiedene torsionsisomere⁴⁾ Formen («*U*», «*S*» und «*W*») einnehmen. Im Einklang mit ¹H- und ¹³C-resonanzspektroskopischen Befunden [2] [14] [15] deuten unsere Versuche auf eine eindeutige Bevorzugung der gestreckten Anordnung «*W*»-**6**. Bei Einwirkung von Äthylenoxid auf die Petroläther-Suspension entstehen nämlich hauptsächlich *E*-Hepta-4,6-dien-1-ol (*E*-**7**; 40%) und 3-Vinyl-pent-4-en-1-ol (**8**; 42%). Daneben findet man etwas 3-Vinyl-pent-3-en-1-ol (**9**; 6%), das im Zuge einer basenkatalysierten Isomerisierung aus **8** hervorgegangen sein dürfte. Dagegen liess sich *Z*-Hepta-4,6-dien-1-ol (*Z*-**7**), das notwendigerweise von den Stereoisomeren «*S*»-**6** oder «*U*»-**6** abstammen würde, selbst nicht in Spuren nachweisen.

³⁾ Im Einklang mit früheren Befunden [13] nehmen wir bis auf weiteres an, alle metallierten Produkte, die dem Allyl-Typ angehören und mit Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*t*-butylalkoholat erzeugt worden sind, seien Organokalium- und nicht Organolithium-Verbindungen. Eine Überprüfung des Sachverhaltes ist jedoch für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen.

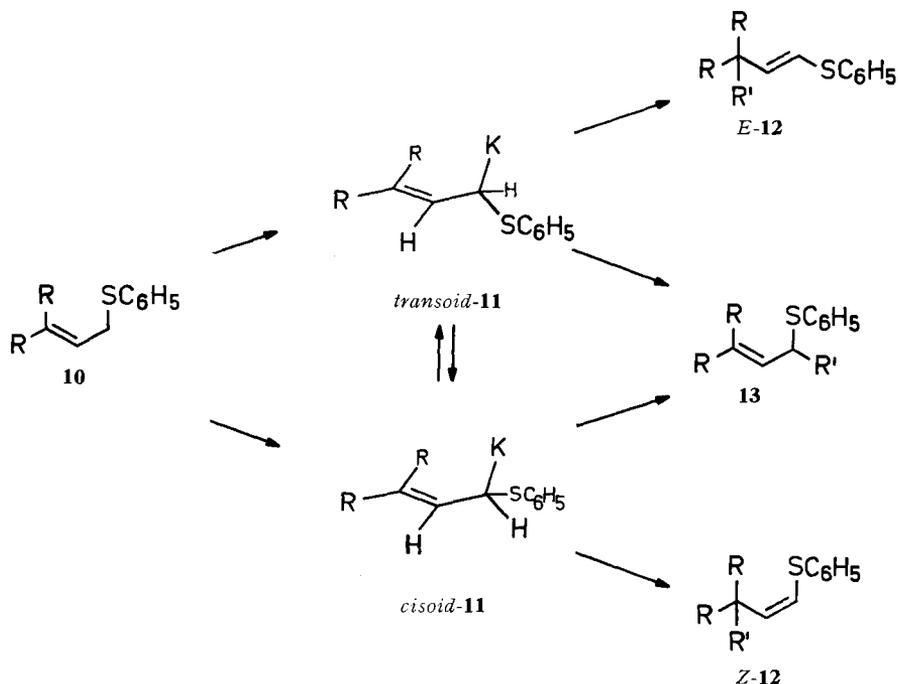
⁴⁾ Definition der Torsionsstereoisomerie: *K. Mislow*, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 66–67. Je stärker die Konjugation zwischen der Kohlenstoff/Metall-Valenz und der Doppelbindung, umso höher sind die Torsionsbarrieren.



Die Formeln **6** bringen die Vermutung zum Ausdruck, das Metall bevorzuge das mittlere Kohlenstoffatom als Bindungsort. Dafür sprechen einige Überlegungen. Einstweilen widerlegt jedoch nichts die mögliche Gegenannahme, das Metall besetze vorzugsweise Endstellungen (je ein – zweifach degeneriertes – Metallotrop mit «U»- und «W»-Gestalt; zwei verschiedene Metallotrope in «S»-Form).

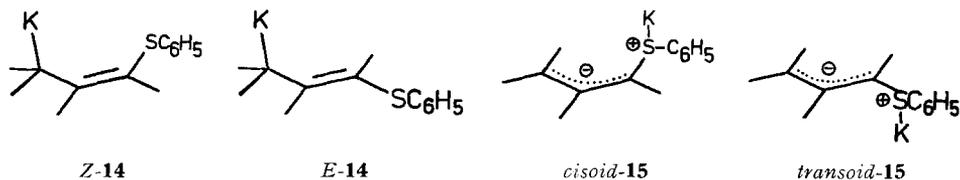
Stark acidifizierend und somit reaktionsbeschleunigend wirken auch alle zur d-Mesomerie befähigten Liganden. So werden Allylphenylsulfid (**10a**; R = H) und (3-Methyl-but-2-en-1-yl)-phenylsulfid (Prenylphenylsulfid, **10b**, R = CH₃) schon bei –78° bzw. –45° rasch zu Organokalium-Verbindungen deprotoniert. Der günstige Einfluss der Thioäther-Gruppe gibt sich auch an der Stellungsselektivität zu erkennen: nur die an das Schwefelatom unmittelbar angrenzende Methylen-Gruppe unterzieht sich dem Wasserstoff/Metall-Austausch; die Methyl-Gruppen kommen überhaupt nicht zum Zuge. Bei der nachfolgenden Derivat-Bildung unter Einwirkung von Methyljodid geht freilich die konstitutionelle Einheitlichkeit wieder verloren. Das elektrophile Agens greift die organometallischen Zwischenprodukte **11** sowohl in α -Stellung wie in γ -Stellung zum Schwefelatom an. Dabei entstehen substituierte Allylsulfide **13** (bis 84%) bzw. *cis/trans*-isomere Thioenoläther **12** (bis 47%).

Wird die Derivatisierung in Petroläther-Suspension vorgenommen, so ist der Anteil der von einem γ -Angriff herrührenden Thioenoläther hoch (55% **12a**; 21% **12b**). Dessen Bildung wird jedoch fast vollständig unterdrückt (5% **12a**; 1% **12b**), wenn man vor der Einwirkung des Methyljodids ausreichend Tetrahydrofuran zuzügt. Diese Gegenüberstellung offenbart einen wichtigen Vorzug des von uns verwendeten Verfahrens. Zum Unterschied von ähnlichen Methoden [6] ermöglicht es,



die Metallierung bereits in völlig unpolaren Lösungsmitteln durchzuführen. Nachträglich kann man jedoch jederzeit in ein besser solvatisierendes Medium überwechseln, wenn sich dies für einen bestimmten Reaktionsverlauf oder ein angestrebtes Produktverhältnis als günstig erweisen sollte. Eine weitere Möglichkeit zur Reaktionssteuerung bietet der Austausch von Kalium in den organometallischen Zwischenprodukten gegen ein weniger elektropositives Element [13].

Problematisch bleibt noch die genaue Struktur der Organometall-Verbindungen. Soviel scheint sicher: auch Tetrahydrofuran reicht nicht aus, um die organometallischen Bindungen zu lösen und solvensgetrennte Ionenpaare aufzubauen [16]. Wir haben es also zweifellos mit Kontakt-Spezies⁵⁾ zu tun. Welches ist nun aber der vom Kalium bevorzugte Bindungsort? Das heterosubstituierte Kohlenstoffatom (**11**), weiter entfernt in γ -Stellung (**14**) oder gar das Schwefelatom selbst (**15**)?



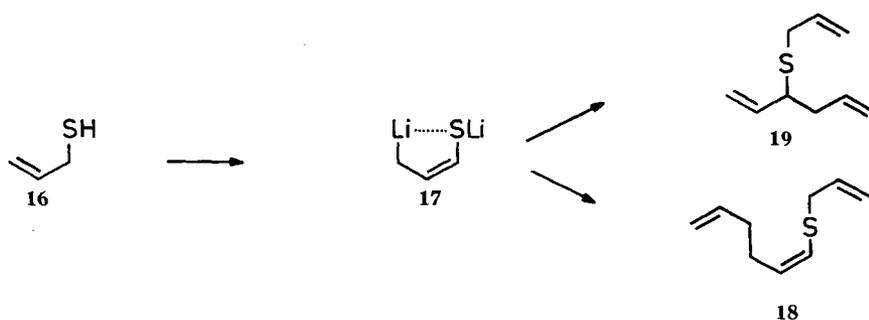
Die letzte der drei Alternativen kommt kaum in Betracht. Das «S-Ylid» **15** sollte wegen der Ladungstrennung energiereicher als beide Konkurrenzformen (**11** und **14**)

⁵⁾ Der vielfach verwendete Begriff «Kontakt-Ionenpaar» birgt nach unserer Ansicht einen Widerspruch in sich selbst [16].

sein und allenfalls in geringer Stationärkonzentration vorliegen. Im Falle des Prenyl-Derivates fällt es nun leicht, sich zugunsten des Metallotropes **11** zu entscheiden, weil aus sterischen und elektronischen Gründen das Metall die dialkylsubstituierte γ -Stellung meiden muss. Das mit Petroläther-Suspensionen beobachtete Produktgemisch erklärt sich dann durch nebeneinander einherlaufende Direkt- und Vinylsubstitution (S_E2 bzw. S_E2' ; zu **13b** bzw. **12b**). In Tetrahydrofuran erübrigt sich der «umständlichere» indirekte Angriff; denn das polarere Lösungsmittel hilft dem Metall, seinen Platz für das eintretende Elektrophil zu räumen.

Aber auch das unverzweigte Allyl-Derivat scheint hauptsächlich die Metallotrop-Form **11** einzunehmen, denn wieder nimmt das γ/α -Produktverhältnis (**12a**:**13a**) mit steigender Lösungsmittelpolarität ab. Mit dieser Annahme lässt sich auch die ungefähre Gleichverteilung der beiden isomeren Reaktionsprodukte **Z-12a** und **E-12a** (Verhältnisswerte meist zwischen 1,1 und 1,8) gut vereinbaren. Nur die beiden stereoisomeren Formen des Metallotropes **11a** – es handelt sich um eine *cisoid*e und eine *transoid*e Konformation – sollten nämlich keinen wesentlichen Stabilitätsunterschied untereinander kennen. Dagegen wäre im Falle **14a** oder **15a** ein klarer Vorteil zugunsten der *cis(oiden)* Konfiguration – ungestörte Einstellung des Stereoisomergleichgewichtes vorausgesetzt – und deren eindeutigeres Vorherrschen zu erwarten (vgl. [1] und weiter unten).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die sehr viel grössere Tendenz metallierter Allyle⁶⁾ zur γ -Substitution. So etwa liefert Allylthiol (**16**) bei Behandlung mit 2 Äquivalenten Butyllithium in Gegenwart von Tetramethyläthylen-diamin und Tetrahydrofuran – die Kalium-*t*-butylalkoholat-Methode führte hier überraschenderweise zu viel schlechteren Ergebnissen – und sodann mit Allylbromid zu Allyl-(hexa-1,5-dien-1-yl)-sulfid (**18**; 25%) und Allyl-(hexa-1,5-dien-3-yl)-sulfid (**19**; 9%). Dieses hohe γ/α -Verhältnis von wenigstens 2,9⁷⁾ hebt sich sehr deutlich ab von dem entsprechenden Wert, nämlich knapp 0,5, der bei Einwirkung von Allylbromid auf metalliertes Allyl-phenyl-sulfid (**11**; Li statt K) gefunden worden war [6].



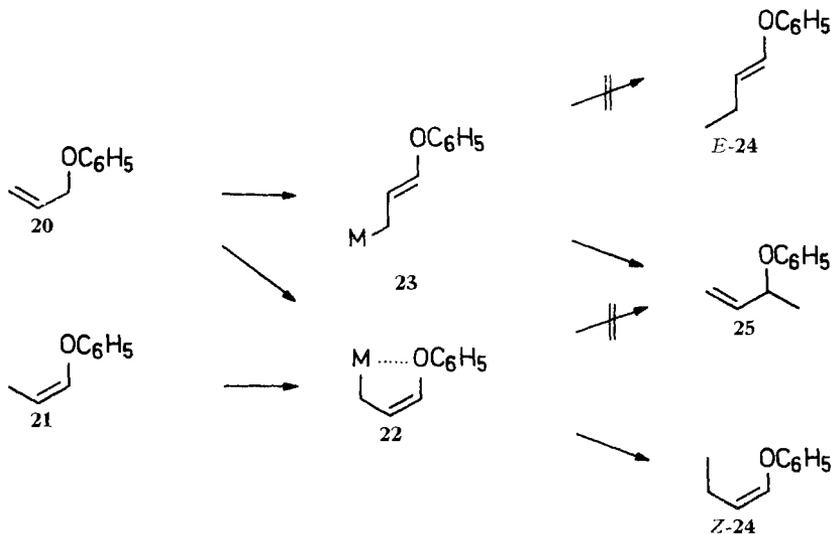
⁶⁾ γ , γ' -Disubstituierte Thiole (3-Methyl-but-2-en-1-yl-thiol, Prenylthiol) neigen zu komplizierteren Abwandlungen. Darüber soll später und in anderem Zusammenhang berichtet werden.

⁷⁾ Das geradkettige Produkt **18** ist sehr labil und zersetzt sich teilweise auch bei schonendster Aufarbeitung. Vgl. auch die Regioselektivität bei Einwirkung anderer elektrophiler Agenzien [10].

Diesmal, so darf man vermuten, wird das kohlenstoffgebundene Metall die γ -Stellung wählen, damit die (formale) Doppelbindung an den Schwefel heranrücken kann und für eine Thioenolat-Mesomerie zur Verfügung steht. Ferner dürfte das Zwischenprodukt **17** weitgehend oder ausschliesslich die *Z*-Konfiguration einnehmen; sie erlaubt intramolekulare Chelatbildung. Jedenfalls lieferte **17** ausschliesslich *Z*-Allyl-(hexa-1,5-dien-1-yl)-sulfid (*Z*-**18**) und kein *E*-**18**.

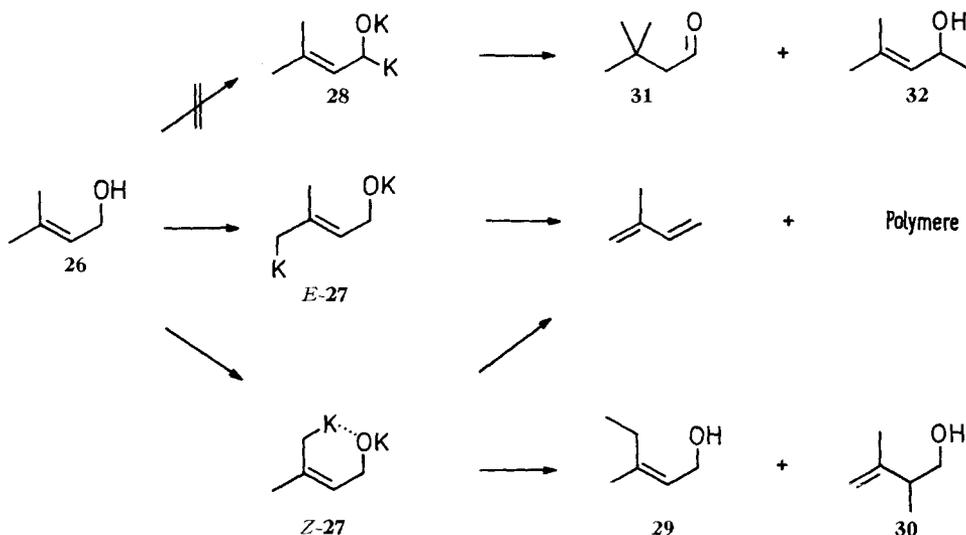
Im Vergleich zur Stammverbindung Propen (**1**) waren die bislang behandelten Substrate (Pentadien **5** und Schwefel-Verbindungen **10a**, **10b** sowie **16**) durch *p*- oder *d*-mesomeriefähige Liganden aktiviert. Nun blieb noch zu klären, wie sich rein induktiv wirkende Gruppen bei der Metallierung und den nachfolgenden Umsetzungen bemerkbar machen würden. Die mit Allylphenyl-äther (**20**) und *Z*-Propenylphenyl-äther (**21**) erhaltenen Ergebnisse sind recht aufschlussreich. Zunächst einmal verdienen die Reaktionsgeschwindigkeiten Beachtung: der Allyläther **20** wird von Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat nur noch vergleichbar schnell wie Propen angegriffen; der Enoläther **21** unterzieht sich noch erheblich langsamer der Metallierung. Ein Sauerstoff-Atom scheint also zunächst einmal die Ausbildung einer Organometall-Verbindung, die im Allyl-Bereich mesomeriestabilisiert und weitgehend eingeebnet ist, zu erschweren. Im Allyl-Derivat **20** wird diese Hemmung gerade wieder ausgeglichen, weil das Heteroelement dank seiner Elektronenanziehung oder vermittels «intrakomplexer Solvation» [16] den Wasserstoff/Metall-Austausch in der unmittelbar angrenzenden Methylene-Gruppe erleichtert.

Des weiteren fiel auf, dass die beiden Substrate **20** und **21** bei der Metallierung und anschliessenden Behandlung mit Methyljodid nicht zum gleichen Produktgemisch führen: der Enoläther **21** lieferte ausschliesslich *Z*-(But-1-en-1-yl)-phenyläther (*Z*-**24**) (bis 84%), während aus den isomeren Allyläthern neben *Z*-**24** (bis 47%; kein *E*-**24**!) auch etwas (But-1-en-3-yl)-phenyläther **25** (bis 16%) hervorging. Bemerkenswerterweise beeinflusst ein Wechsel des Lösungsmittels die Derivatverteilung hier so gut wie gar nicht.



Diese Ergebnisse werden verständlich, wenn man die zwei torsionsisomeren⁴⁾⁸⁾ Organometall-Verbindungen **22**⁹⁾ und **23**⁹⁾ als Zwischenstufen vorsieht und postuliert, sie seien unter den gewählten Bedingungen nicht wechselseitig ineinander überführbar. Dann gelangt man ausgehend vom Allyläther **20** zu einem Gemisch beider Formen (**22** und **23**), während vom Enoläther **21** ein konfiguratv einheitliches Zwischenprodukt (**22**) abstammt. Ausserdem hat man anzunehmen, die *transoid*-ausgestreckte Verbindung **23** bevorzuge den Bindungsschluss am heterosubstituierten Kohlenstoffatom; dagegen würde beim Angriff des Methyljodids auf das cyclisch-intramolekular solvatisierte Organometall **22** das Metall bereitwillig zum Sauerstoffatom hinübergleiten und damit die Endstellung zur C,C-Verknüpfung freigeben.

Prenyläther wie etwa (3-Methyl-but-2-en-1-yl)-phenyl- oder -propyl-äther erwiesen sich als wenig taugliche Substrate, weil unerwünschte Störreaktionen der Metallierung und Derivat-Bildung den Rang ablaufen. Mit bescheidener Ausbeute (7%) gelang es jedoch, das Alkoholat des 3-Methyl-but-2-en-1-ols (**26**; Prenol) zu metallieren. Dabei unterziehen sich offenbar nur Methyl-Gruppen dem Wasserstoff/Metall-Austausch; die sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe bleibt unberührt. Dafür spricht jedenfalls das Auftreten von *Z*-3-Methyl-pent-2-en-1-ol (**29**), das als einziges unmittelbares Reaktionsprodukt nach der Einwirkung von Methyljodid isoliert wurde. Sein doppelt verzweigtes Isomer **30**, das sich – durch Vinylog-Angriff – ebenfalls aus der Zwischenstufe *Z*-**27** herleiten könnte, fehlt ebenso wie der Aldehyd

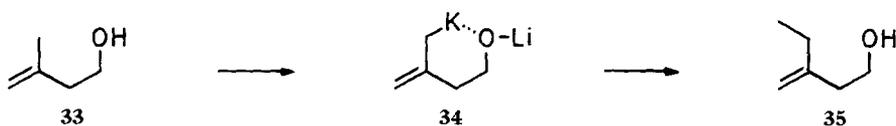


⁸⁾ Anmerkung bei der Korrektur (30.10.1974): Inzwischen erscheint uns für die *transoide* Spezies anstelle **23** die metallotrope Alternativstruktur wahrscheinlicher, welche das Metall in unmittelbarer Nachbarschaft zum Sauerstoffatom und die (formale) Doppelbindung in Endstellung untergebracht hat (vgl. [27]).

⁹⁾ M = Li oder K je nach Metallierungsbedingungen (s. exper. Teil). Möglicherweise liegt neben oder statt **22** ein Metallotrop vor, welches – unter Allyl-Verschiebung der Doppelbindung – das Metall in unmittelbarer Nachbarschaft zur Äther-Funktion untergebracht hat.

31 und der sekundäre Alkohol **32**, die von dem Organometall **28** – durch Abwandlung des Methylene-Restes gebildet – abstammen müssten. Die geringe Ausbeute (7%) an **29** sowie grosse Mengen harzartiger Rückstände verraten eine Störreaktion, die den Hauptteil des Materials der gewünschten Umsetzung entzieht. Vermutlich handelt es sich um die 1,4-Eliminierung von Kaliumoxid aus der Zwischenstufe *Z-27* und insbesondere deren Torsionsisomer⁸) *E-27*; das anfallende Isopren sollte unter der Einwirkung unserer organometallischen Katalysatoren sogleich polymerisieren.

Als flüchtiges Nebenprodukt wurde lediglich noch 3-Äthyl-but-3-en-1-ol (**35**; 3%) angetroffen, das über die Zwischenstufe **34** nach vorausgegangener Isomerisierung von **26** zu 3-Methyl-but-3-en-1-ol (**33**) entstanden sein dürfte (vgl. [1]). In der Tat lässt sich der endständig ungesättigte Alkohol **33**, wie inzwischen bereits von anderer Seite beschrieben [17], recht glatt in die Organometall-Verbindung **34** und diese dann mit Methyljodid in das Derivat **35** (48%) überführen.



Unser aufrichtiger Dank gilt dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Bern, für finanzielle Unterstützung (Projekt Nr. 2.593.71), der *BASF AG*, Ludwigshafen, für Chemikalienspenden und Herrn Assistenzprofessor Dr. *J. P. Kintzinger* für seine Mitwirkung bei der NMR.-Spektroskopie.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise. – Das Mischen der Ansätze oder – bei Suspensionen – das ununterbrochene Rühren bis zum Augenblick der Hydrolyse geschah stets mittels Magnetstab und Magnetmotor. Der üblicherweise verwendete *Petroläther* siedete im Bereich 40–60°. Organische Extrakte *trocknete* man meist mit Calciumsulfat («Sikkon»[®]), gelegentlich mit Natriumsulfat. Abkürzungen für *stationäre Phasen* zur Gas-Chromatographie (GC.): DEGS = Diäthylenglykolsuccinat, SE-30 = Silikongummi Typ SE 30, XF-1105 = Silikongummi Typ XF 1105, C-20-M = Carbowax 20 M, Ap-L = Apiezon L.

Alle *Massenspektren* sind bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV und einer Temperatur in der Ionenquelle von 200° aufgenommen.

Weitere Angaben: s. [1]. Weitere Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur.

1. Umsetzungen mit Kohlenwasserstoffen. – a) *Propen* (**1**): Ungefähr 20 ml (ungefähr 0,24 mol) Propen, aus 2-Brompropan (0,4 mol) mit Kalium-*t*-butylalkoholat (1M) in Dimethylsulfoxid freigesetzt, wurden in einem Dreihalskolben kondensiert und von einem Trockeneis/Methanol-beschickten Kühler am Entweichen gehindert. Nach Zugabe von 20 ml Pentan und 9,4 g (85 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat tropfte man binnen 30 Min. 85 mmol Butyllithium in Hexan-Lösung (55 ml; 1,6 M) zu und hielt die kräftig gerührte Suspension 5 Std. im Rückflusssieden. Bei –78° wurden 4,4 g (ungefähr 0,1 mol) Äthylenoxid zugefügt. Beim allmählichen Wiederaufwärmen hellte sich die cremefarbene Reaktionsmischung auf. Nach Zugabe von 200 ml Äther, Waschen mit ges. NaCl-Lösung (3 × 50 ml) und Trocknen wurde die organische Phase destilliert. Bei Sdp. 72–85°/60 Torr gingen 4,6 g (63%) Pent-4-en-1-ol über, das sich beim Retentionszeitvergleich (6 m 20% SE-30, 100°; 2 m 20% C-20-M, 80°; 2 m 20% Ap-L, 80°) als identisch mit authentischer Substanz erwies. Präp. GC. (3 m 20% C-20-M, 100°) beseitigte letzte Reste von Hexanol, das zu 15% (aus unverbrauchtem Butyllithium) entstanden war. – MS.: *m/e* = 68 (100%; (M-H₂O)⁺). – IR. (Film): 3300 (s, OH); 1650 (s, C=C), 1050 (s, C–OH) und 1000 sowie 915 cm⁻¹ (s, –CH=CH₂). – ¹H-NMR. (CDCl₃): δ = 5,8 (*m*, 1 olefin. H); 5,0 (*m*, 2 olefin. H in Endstellung); 3,62 (*t*, *J* = 6½ Hz, sauerstoffbenachbarte Methylene-Gruppe); 3,01 (*s*, Hydroxyl-H); 2,14 (*q*, mit Feinstruktur, *J* = 7 Hz,

allylständige Methylen-Gruppe) und 1,68 ppm (ρ , mit Feinstruktur, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, restliche Methylen-Gruppe).

b) *Penta-1,4-dien* (**5**)¹⁰: 2,6 g (38 mmol) **5** in 50 ml Petroläther gaben bei Einwirkung von je 40 mmol Butyllithium (25 ml 1,6M Hexan-Lösung) und Kalium-*t*-butylat bei -20° rasch eine zitronengelbe Suspension. Sie entfärbte sich, als man bei -78° 2,0 g (45 mmol) Äthylenoxid in 5 ml vorgekühltem Äther zutropfte und den Ansatz langsam RT. annehmen liess. Die gewaschene (3×30 ml Wasser) und getrocknete Lösung lieferte nach dem Eindampfen 9,8 g eines Rohdestillates; Sdp. $80-110^\circ/100$ Torr. Neben Hexanol (11%) enthielt es laut GC. (5 m, 20% C-20-M, 5 Min. 110° , dann bis 200° ; Aliquot mit Dodecan als «innerem Standard» versetzt) *E*-Hepta-4,6-dien-1-ol (*E*-**7**; 54%), 3-Vinylpent-4-en-1-ol (**8**; 27%) und 3-Vinyl-pent-3-en-1-ol (**9**; 6%), von denen die ersten beiden durch präp. GC. (6 m 20% C-20-M, 120°) isoliert werden konnten.

E-**7**:

$C_7H_{12}O$ (112,2) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 75,05 H 10,75%

MS.: $m/e = 112$ (19%, M^+); 79 (100%); IR. (Film): 3300 (s, OH); 1655 und 1605 (m, C=C—C=C); 1060 (s, C—OH); 1005 (s, >C=CH₂); 955 (m, —CH=CH—, *trans*) sowie 900 cm⁻¹ (s, >C=CH₂). — ¹H-NMR.: $\delta = 6,0$ (*m*, br., 3 olefin. H in nichtterminaler Lage); 5,2 und 4,9 (2 *m*, 2 olefin. H in Endstellung); 3,57 (*t*, $J = 6$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe); 3,30 (s, Hydroxyl-H); 2,17 (*q*, $J = 7$ Hz) allylständige Methylen-Gruppe) und 1,63 ppm (ρ , $J = 7$ Hz, mit Feinstruktur, restliche Methylen-Gruppe).

8:

$C_7H_{12}O$ (112,2) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,98 H 10,86%

MS.: $m/e = 111$ (1%, M^+)¹; 79 (100%). — IR. (CCl₄): 3300 (s, OH); 1715 + 1625 (s, C=C); 1050 (s, C—OH); 995 sowie 915 cm⁻¹ (s, —CH=CH₂). — ¹H-NMR.: $\delta = 5,7$ ($\bar{a} \times \bar{a} \times \bar{d}$, $J = 17, 9$ und 7 Hz, 2 olefin. H in nicht-terminaler Lage); 5,1 und 4,9 (2 *m*, paarweise je 2 olefin. H in Endstellung); 3,58 (*t*, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe); 2,89 (ρ , $J = 7$ Hz, Methin-H); 2,20 (s, Hydroxyl-H) sowie 1,63 ppm (*q*, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, restliche Methylen-Gruppe).

Basenbehandlung (Suspension von 8 g Kalium-*t*-butylat in 100 ml Petroläther, 3 h 120°) überführte das nicht-konjugierte Dien **8** (4 g rohes Reaktionsgemisch; s. oben; Hauptkomponenten *E*-**7** und **8**) in sein konjugiertes Isomer 3-Vinyl-pent-3-en-1-ol (**9**; vermutlich *E*-Konfiguration); **9** wurde durch präp. GC. (6 m, 20% C-20-M, 120°) isoliert.

$C_7H_{12}O$ (112,2) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 75,16 H 10,83%

MS.: $m/e = 112$ (22%, M^+); 79 (100%). — IR. (CCl₄): 3300 (s, OH); 1645 und 1615 (s, C=C—C=C); 1050 (s, C—OH) sowie 995 und 905 cm⁻¹ (—CH=CH₂). — ¹H-NMR.: $\delta = 6,6-4,7$ (*m*, 4 olefin. H); 3,60 (*t*, $J = 7$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe); 2,50 (*t*, verzerrt, $J = 7$ Hz, allylständige Methylen-Gruppe); 1,80 (s, Hydroxyl-H) und 1,78 ppm (*d*, $J = 7$ Hz, Methyl-Gruppe).

Diese Substanz erwies sich im Retentionszeitenvergleich (2 m, 20% C-20-M, 8 Min. 110° , dann bis 200°) als identisch mit dem Nebenprodukt (**9**; 6%), das im Produktgemisch der Umsetzung von Penta-1,4-dien angetroffen worden war.

2. Umsetzungen mit Schwefel-Verbindungen. — a) *Allyl-phenyl-sulfid* (**10a**). Durch kräftiges Rühren suspendierte man 11,8 g (105 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat in einer Lösung von 15,0 g (100 mmol) **10a** [18] [19] in 200 ml Petroläther. Beim Zutropfen von 105 mmol 1,6M Butyllithium in Hexan (66 ml) — binnen 30 Min., dann noch 1 Std. weiter gerührt — entstand eine orangegelbe Suspension. Zugabe von 15,6 g (110 mmol) Methyljodid bei 0° führte augenblicklich zur vollständigen Entfärbung. Dreimaliges Waschen mit je 50 ml Wasser, Trocknen und Eindampfen lieferte einen öligen Rückstand, der laut GC. (2 m, 20% C-20-M, 120°) But-1-en-1-yl-phenyl-sulfid (*Z*- und *E*-**12a**) sowie But-1-en-3-yl-phenyl-sulfid (**13a**) enthielt; Ausb. bzgl. **10a**: 51 bzw. 40%. Sie wurden durch präp. GC. (2 m, 20% Ap-L, 145°) abgetrennt.

12a:

$C_{10}H_{12}S$ (164,3) Ber. C 73,12 H 7,36% Gef. C 73,33 H 7,40%

¹⁰) Mitbearbeitet von Dipl. Chem. V. David.

MS.: $m/e = 164$ (55%, M^+); 110 (100%). – IR. (Film): 950 (s, $-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*) und 670 cm^{-1} (w, Schulter in einer der beiden out-of-plane-Banden des Aromaten). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): $\delta = 7,2$ (*m*, *s*-ähnlich, 5 arom. H); 6,2 und 5,8 (2 *m*, 2 olefin. H); 2,27 und 2,17 (*p*, $J = 7$ Hz, allyl-ständige Methylene-Gruppe, *Z*- und *E*-Isomer) sowie 1,05 ppm (*t*, $J = 7$ Hz, Methyl-Gruppe).

13a:

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ (164,3) Ber. C 73,12 H 7,36% Gef. C 73,39 H 7,64%

MS.: $m/e = 164$ (100%, M^+). – IR. (Film): 990 und 915 cm^{-1} (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,3$ (*m*, 5 arom. H); 5,8 ($d \times d \times d$, $J = 17,5, 9$ und 7 Hz, 1 olefin. H in nicht-terminaler Lage); 5,0 (*m*, 2 olefin. H in Endstellung); 3,79 (*p*, $J = 7$ Hz, Methin-H) und 1,39 (*d*, $J = 7$ Hz, Methyl-Gruppe).

In geringen Mengen traten Nebenprodukte auf: Ausgangsmaterial **10a** (< 1%), dessen Isomer Prop-1-en-1-yl-phenyl-sulfid (*Z* + *E*; < 1%), Hept-1-en-1-yl-phenyl-sulfid (vermutlich *Z* + *E*; < 1%) und Hept-1-en-3-yl-phenyl-sulfid (< 1%). Die zwei ersten Substanzen erkannte man anhand authentischer Vergleichsmaterialien¹¹⁾; die beiden anderen stimmten beim Retentionszeitvergleich mit den Hauptprodukten überein, die eine Behandlung von metalliertem Allylphenyl-sulfid mit Butyljodid¹²⁾ hervorbrachte.

Wie aus dem GC. (2 m, 20% C-20-M, 120°, Glassäule) ersichtlich, bestand das Produkt **12a** aus zwei Isomeren im Verhältnis 1,6:1. Das vorherrschende Isomer, mit der kürzeren Retentionszeit, dürfte die *Z*-Konfiguration besitzen. Mit einiger Mühe gelang es durch GC. (6 m, 20% C-20-M, 145°, Glassäule), die Isomeren zu trennen und gestützt auf IR.-Spektren Konfigurationen zuzuordnen.

Z-12a (81% isomerenrein): 1620 (*sh*; $\text{CH}=\text{CH}$); 1310 (s, $-\text{CH}=\text{CH}-$, *cis*, in-plane, ?); 960 (m^{13}); 780 und 680 (*sh*; $-\text{CH}=\text{CH}-$, *cis*, out-of-plane, ?); 745 und 695 cm^{-1} (s, C_6H_5).

E-12a (91% isomerenrein): 955 (s, $-\text{HC}=\text{CH}-$, *trans*, out-of-plane); 745 und 695 cm^{-1} (s, C_6H_5).

Die Tabelle 1 verzeichnet Reihenversuche, in denen die Bedingungen der Metallierung (insbesondere die Art des «Aktivators») und der anschließenden Abwandlung (insbesondere Temperatur und Lösungsmittel) wechselten. Die Produktzusammensetzungen sind gas-chromatographisch ermittelt.

b) (*3-Methyl-but-2-en-1-yl*)-phenyl-sulfid (**10b**). 50 mmol **10b** [22] wurden gleichartig, wie in Abschnitt 2a geschildert, umgesetzt. Vor der Aufarbeitung enthielt das gas-chromatographisch (2 m, 20% C-20-M, 130°, Glassäule) untersuchte Reaktionsgemisch 18% (3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl)-phenyl-sulfid (**12b**) und 60% (4-Methyl-pent-3-en-2-yl)-phenyl-sulfid (**13b**); ausserdem 18% (2-Methyl-oct-2-en-4-yl)-phenyl-sulfid, das als Nebenprodukt von einer Vereinigung der metallierten Zwischenstufe mit Butyljodid (durch Halogen/Metall-Austausch zwischen – nicht verbrauchtem – Butyllithium und Methyljodid) herrühren dürfte. Alle Substanzen fielen durch präp. GC. (6 m, 20% Ap-L; 140°; nachgereinigt mit 6 m, 20% DEGS, 140°) rein an.

12b:

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}$ (192,3) Ber. C 74,94 H 8,39% Gef. C 74,91 H 8,55%

MS.: $m/e = 192$ (63%, M^+); 177 (100%). – IR. (Film): 960 cm^{-1} (s, $-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*). – $^1\text{H-NMR}$.: $\delta = 7,2$ (*m*, 5 arom. H), 6,00 (s, 2 olefin. H) und 1,09 ppm (s, 3 Methyl-Gruppen).

13b:

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}$ (192,3) Ber. C 74,94 H 8,39% Gef. C 75,23 H 8,35%

MS.: $m/e = 192$ (8%, M^+); 83 (100%). – IR. (Film): 848 cm^{-1} (*m*, $\text{>C}=\text{CH}-$). – $^1\text{H-NMR}$.: $\delta = 7,3$ (*m*, 5 arom. H); 5,08 (*d*, mit Feinaufspaltung, $J = 10$ Hz, 1 olefin. H); 4,0 ($d \times q$, $J = 10$ und 6,8 Hz, 1 Methin-H); 1,65 und 1,41 (2 s, 2 allyl-ständige Methyl-Gruppen) sowie 1,30 ppm (*d*, $J = 6,8$ Hz, sonstige Methyl-Gruppe).

¹¹⁾ *Z*- und *E*-Propenyl-phenyl-sulfid erhielt man durch basenkatalysierte Isomerisierung von **10a** analog [20] [21].

¹²⁾ Butyljodid würde bei Einwirkung von Methyljodid auf (nicht verbrauchtes) Butyllithium augenblicklich entstehen.

¹³⁾ Nach Berichtigung für den Anteil an begleitendem *E*-Isomer.

Tabelle 1. Reihenversuche zur Metallierung von Allyl-phenyl-sulfid (10a) und zur anschließenden Umsetzung mit Methyljodid

Metallierung ^{a)} Aktivator	Solvens ^{c)}	Temp.	Dauer in Std.	Zugabe von CH ₃ J ^{b)}		Produkte %		C ₉ H ₁₀ S ^{e)}	C ₁₃ H ₁₈ S ^{h)}
				Solvens ^{c,d)}	Temp. ^{e)}	12a ^{f)}	13a		
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	+25°	1	-	0°	55 (1,8)	44	-	-
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	-30°	1	-	-30°	34 (2,0)	26	22	14
KOC(CH ₃) ₃ ⁱ⁾	PÄ	-30°	1	-	-30°	47 (3,1)	32	2	13
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	-30°	2	-	-30°	46 (3,7)	43	7	1
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	-78° → +25° ^{j)}	1	THF (12)	-78°	5 (10)	88	5	-
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	+25°	1	THF (12) k,l)	-30°	14 (1,7)	85	2	-
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	+25°	1	THF (12) k,m)	-30°	11 (1,8)	76	13	-
^{o)}	THF	0°	0,5	-	0°	20 (1,1)	75	5 ⁿ⁾	-
^{p)}	THF	-78°	1	-	-78°	12 (1,2)	83	5	1
^{q)}	THF	-78°	0,5	-	-78°	10 (1,8)	90	-	-
^{r)}	DÄÄ	-30°	0,5	-	-30°	16 (1,5)	82	1	-
DABCO ^{q,r)}	THF	-30°	0,5	-	-30°	6 (1,3)	84	10 ⁿ⁾	-
DABCO ^{q,r)}	THF	-30°	^{s)}	^{e)}	^{e)}	22 (^{e)}	71	7 ⁿ⁾	-

Tabelle 2. Reihenversuche zur Metallierung von (3-Methyl-but-2-en-1-yl)-phenyl-sulfid (10b) und zur anschließenden Umsetzung mit Methyljodid

Metallierung ^{a)} Aktivator	Solvens ^{c)}	Temp.	Dauer in Std.	Zugabe von CH ₃ J ^{b)}		Produkte %		C ₁₁ H ₁₄ S ⁿ⁾	C ₁₅ H ₂₂ S ^{v)}
				Solvens ^{c,d)}	Temp. ^{e)}	12b ^{t)}	13b		
KOC(CH ₃) ₃ ^{w)}	PÄ	+25°	1	-	0°	21	77	2	-
KOC(CH ₃) ₃ ^{x)}	PÄ	-30°	2	-	-30°	18	60	4	18
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	-78° → +25° ^{j)}	1	THF (12)	-78°	1	98	1	-
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	+25°	1	THF (12) k,l)	-30°	1	97	2	-
KOC(CH ₃) ₃	PÄ	+25°	1	THF (12) k,m)	-30°	3	67	28	-
^{o)}	THF	-78°	1	-	-78°	1	84	5	8
DABCO ^{p,q)}	THF	-30°	1	-	-30°	1	62	38	-
DABCO ^{p,v)}	THF	-30°	1	-	-30°	1	92	8	-
DABCO ^{p,z)}	THF	-30°	1	-	-30°	1	97	1	-

Fussnoten zu Tabelle 1 und 2:

- a) Standardausführung: In einer Lösung von 4,0 mmol **10** in dem angegebenen Lösungsmittel (s. Fussnote c)) wurden 4,4 mmol Kalium-*t*-butylalkoholat suspendiert; dann liess man 2,85 ml einer 1,54M Lösung in Hexan von *n*-Butyllithium (4,4 mmol) zufließen.
- b) 4,8 mmol, mit 2 ml Petroläther (bzw. Diäthyläther oder Tetrahydrofuran) verdünnt mittels Pipette zutropft.
- c) PÄ = Petroläther, THF = Tetrahydrofuran, DÄÄ = Diäthyläther; davon jeweils 10 ml; ausserdem enthielt das Reaktionsmedium stets noch (weitere) 2,85 ml Petroläther, die zusammen mit dem Butyllithium eingebracht worden waren (s. Fussnote a)).
- d) Das hier genannte Lösungsmittel wurde erst nach Abschluss der Metallierungsphase, aber vor Zugabe des Methyljodids zugefügt; in Klammern das Volumen (ml).
- e) Zugabe bei dieser Temperatur, dann allmählich auf RT. ansteigen lassen.
- f) In Klammern das *Z/E*-Verhältnis; vgl. dazu Angaben auf S. 2270.
- g) Ausgangsmaterial **10a** zusammen mit Isomerisierungsprodukt *Z*- und *E*-Propenyl-phenylsulfid. Dessen Absolutmenge lag immer bei oder unter 1%, abgesehen von wenigen, besonders erläuterten Fällen (s. Tabellenfussnoten a)).
- h) Hept-1-en-3-yl-phenyl-sulfid sowie *Z*- und *E*-Hept-1-en-1-yl-phenyl-sulfid.
- i) Etwas grösserer Überschuss als sonst, nämlich 5,2 mmol, an *n*-Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat.
- j) Aufwärmphase 0,5 Std., dann noch 1 Std. bei RT.
- k) Soviel wie möglich Petroläther i.V. abgezogen, dann Rückstand in THF aufgenommen.
- l) Anschliessend 5,2 mmol LiBr zugefügt; gibt homogene Lösung.
- m) Anschliessend 5,2 mmol MgBr₂ zugefügt; gibt homogene Lösung.
- n) Hauptsächlich Propenyl-phenyl-sulfid, also Isomer zu **10a**.
- o) *n*-Butyllithium, aber kein Kalium-*t*-butylalkoholat zugegen.
- p) *sec*-Butyllithium statt *n*-Butyllithium; kein Kalium-*t*-butylalkoholat zugegen.
- q) DABCO = 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan.
- r) 4,0 mmol zusammen mit 4,0 mmol *n*-Butyllithium.
- s) In [6] beschriebener Ansatz; Einzelheiten der Versuchsdurchführung unbekannt.
- t) *E*-Isomer stark vorherrschend.
- u) Fast ausschliesslich Ausgangsmaterial **10b**.
- v) (2-Methyl-oct-2-en-4-yl)-phenyl-sulfid.
- w) Nur streng stöchiometrische Mengen, also 4,0 mmol an *n*-Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat.
- x) Grosser Überschuss, nämlich 6,4 mmol an *n*-Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat.
- y) Je 5,2 mmol DABCO und *n*-Butyllithium.
- z) Je 6,4 mmol DABCO und *n*-Butyllithium.

(2-Methyl-oct-2-en-4-yl)-phenyl-sulfid.

C₁₅H₂₂S (234,4) Ber. C 76,86 H 9,46% Gef. C 76,83 H 9,20%

MS.: *m/e* = 234 (7%, M⁺); 69 (100%). – IR. (Film): 848 cm⁻¹ (*m*, >C=CH–). – ¹H-NMR.: δ = 7,3 (*m*, 5 arom. H); 5,06 (*d*, mit Feinaufspaltung, *J* = 10 Hz, 1 olefin. H); 3,8 (*m*, 1 Methin-H); 1,65 und 1,37 (2 *s*, 2 allylständige Methyl-Gruppen); 1,4 (*m*, 3 Methylen-Gruppen) sowie 0,88 ppm (*t*, verzerrt, *J* ~ 7 Hz, 1 sonstige Methyl-Gruppe).

Die Konfiguration von **12b**, nämlich ein *Z/E*-Verhältnis von 2:98, ergab sich aus dem Retentionszeitvergleich (2 *m*, 20% Ap-L, 180°, Glassäule) mit authentischem *Z*- und *E*-**12b**, durch Wittig-Reaktion aus Pivalaldehyd erhalten und getrennt [23]. Das IR.-Spektrum bestätigte das völlige Vorherrschen des *E*-Isomers.

Die Tabelle 2 berichtet über Reihenversuche, in denen die Bedingungen der Metallierung der anschliessenden Abwandlung systematisch geändert wurden.

c) *Propenthiol* (**16**). Beim Zutropfen von 210 mmol Butyllithium, 1,53M in Hexan (137 ml), zu einer kräftig gerührten Lösung von 7,4 g (100 mmol) *Propenthiol* und 23,2 g (200 mmol) Tetramethyläthylendiamin entstand eine gelbrote Lösung. Sie wurde 3 Std. bei 0° gehalten und dann bei –78° mit 25,4 g (210 mmol) Allylbromid, in 20 ml Tetrahydrofuran, versetzt. Das

rasch entfärbte Gemisch goss man in 100 ml Wasser, wusch 2mal mit je 50 ml Wasser nach, trocknete die organische Phase, destillierte das Lösungsmittel über eine Widmer-Kolonne ab sowie trieb auf kurzem Wege 5,2 g eines Gemisches aus Allyl-(hexa-1,5-dien-1-yl)-sulfid (**18**; 25%) und Allyl-(hexa-1,5-dien-3-yl)-sulfid (**19**; 9%) über; Sdp. 71–80°/9 Torr. GC.: 50 m, XF-1105, 90°. Präp. GC. (6 m, 20% C-20-M, 140°, Glassäule) lieferte reine Proben von beiden Substanzen, obgleich dabei ein grosser Teil des Materials, vor allem **18**, durch Zersetzung verloren ging.

18:

$$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S} \text{ (154,3)} \quad \text{Ber. C 70,07} \quad \text{H 9,15\%} \quad \text{Gef. C 69,94} \quad \text{H 9,30\%}$$

MS.: $m/e = 154$ (12%, M^+); 113 (100%). – IR. (Film): 995 und 920 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) sowie 690 cm^{-1} (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$, cis). – $^1\text{H-NMR.}$: $\delta = 5,8$ und $5,0$ (2 m, br., 8 olefin. H); 3,27 (d, $J = 7$ Hz, schwefelbenachbarte Methylen-Gruppe) sowie 2,2 ppm (m, 2 allylständige Methylen-Gruppen).

19:

$$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S} \text{ (154,3)} \quad \text{Ber. C 70,07} \quad \text{H 9,15\%} \quad \text{Gef. C 70,23} \quad \text{H 9,35\%}$$

MS.: $m/e = 154$ (5%, M^+); 113 (100%). – IR. (Film): 995 und 920 cm^{-1} (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$). – $^1\text{H-NMR.}$: $\delta = 6,2$ – $4,8$ (m, br., 9 olefin. H); 3,23 (q, $J = 7$ Hz, 1 Methin-H); 3,10 (d, $J = 7$ Hz, schwefelbenachbarte Methylen-Gruppe) und 2,36 ppm (t, $J = 7$ Hz, allylständige Methylen-Gruppe).

Laut Infrarotspektrum ist **18** die *Z*-Konfiguration zuzuordnen.

3. Umsetzungen mit Sauerstoff-Verbindungen. – a) *Allylphenyläther* (**20**): Zu einer Suspension von 11,8 g (105 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat in 13,4 g (100 mmol) Allyl-phenyl-äther [24] und 200 ml Petroläther liess man bei -30° 105 mmol Butyllithium, 1,6 m in Hexan (66 ml), binnen 20 Min. tropfen. Die rote Mischung, noch 1 Std. bei -30° gehalten, entfärbte sich beim Versetzen mit Methyljodid (15,6 g; 110 mmol) sofort. Gemäss GC. (2 m, 20% SE-30, 8 Min. 100°, dann bis 180°) lagen jetzt vor: 44% *Z*-(But-1-en-1-yl)-phenyl-äther (**Z-24**), 16% (But-1-en-3-yl)-phenyl-äther (**25**), 13% *Z*-(Hept-1-en-1-yl)-phenyl-äther, 2% (Hept-1-en-3-yl)-phenyl-äther sowie 7% Ausgangsmaterial **20**. Es folgte die übliche Aufarbeitung: Waschen (3 \times 50 ml Wasser), Trocknen und Einengen (Widmer-Kolonne) der organischen Phase sowie Destillation. Bei Sdp. 93–95°/14 Torr gingen 12,6 g einer Flüssigkeit über, aus der durch präp. GC. (6 m, 15% Ap-L, 160°) die reinen Komponenten abgeschieden wurden.

Z-24:

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \text{ (148,2)} \quad \text{Ber. C 81,04} \quad \text{H 8,16\%} \quad \text{Gef. C 81,15} \quad \text{H 8,10\%}$$

MS.: $m/e = 148$ (99%, M^+); 94 (100%). – IR. (Film): 1670 (s, C=C); 1240 (s, C–O–); 1040 (s); 1000 (w); 925 (w); 895 (m); 755 und 695 cm^{-1} (s, C_6H_5). – $^1\text{H-NMR.}$: $\delta = 7,0$ (m, 5 arom. H); 6,26 (d, mit Feinstruktur, $J = 6$ Hz, sauerstoffbenachbarter, olefin. H); 4,75 (q, $J = 7$ Hz, anderer olefin. H); 2,23 (p, $J = 7\frac{1}{2}$ Hz, allylständige Methylen-Gruppe) und 1,00 ppm (t, $J = 7\frac{1}{2}$ Hz, Methyl-Gruppe).

25:

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \text{ (148,2)} \quad \text{Ber. C 81,04} \quad \text{H 8,16\%} \quad \text{Gef. C 81,08} \quad \text{H 8,34\%}$$

MS.: $m/e = 148$ (9%, M^+); 94 (100%). – IR. (Film): 1660 (w, C=C); 1240 (s, C–O–); 1060 (m); 990 und 925 (m bzw. s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 885 (w); 795 (w); 750 und 690 cm^{-1} (s, C_6H_5). – $^1\text{H-NMR.}$: $\delta = 7,0$ (m, 5 arom. H); 5,7 und 5,2 2 m, 1 bzw. 2 olefin. H); 4,72 (p, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methin-Gruppe) sowie 1,38 ppm (d, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, Methyl-Gruppe).

(*Hept-1-en-1-yl*)-phenyl-äther¹⁴):

$$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O} \text{ (190,3)} \quad \text{Ber. C 82,06} \quad \text{H 9,54\%} \quad \text{Gef. C 81,76} \quad \text{H 9,64\%}$$

MS.: $m/e = 190$ (30%, M^+); 94 (100%). – IR. (Film): 1670 (s, C=C); 1240 (s, C–O–); 1055 (s); 990 (m); 920 (w); 895 (m); 755 und 695 cm^{-1} (s, C_6H_5). – $^1\text{H-NMR.}$: $\delta = 7,0$ (m, 5 arom. H); 6,29 (d, $J = 7$ Hz, sauerstoffbenachbarter, olefin. H); 4,75 (q, $J = 7$ Hz, übriger olefin. H); 2,20 (q, verzerrt, $J = 7$ Hz, allylständige Methylen-Gruppe); 1,4 (m, 3 sonstige Methylen-Gruppen) und 0,90 ppm (t, verzerrt, $J \sim 7$ Hz, Methyl-Gruppe).

¹⁴) Offenbar durch Kondensation mit Butyljodid, aus einem Halogen/Metall-Austausch zwischen Methyljodid und nicht verbrauchtem Butyllithium hervorgegangen, entstanden (vgl. auch S. 2270). Als weiteres Nebenprodukt trat noch etwas Ausgangsmaterial (8%) auf.

(Hept-1-en-3-yl)-phenyl-äther¹⁴:

$C_{13}H_{18}O$ (190,3) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,68 H 9,83%

MS.: $m/e = 190$ (11%, M^+); 94 (100%). – IR. (Film): 1650 (vw); 1240 (s, C–O–); 1030 (w); 990 und 930 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 885 (w); 825 (w); 755 und 695 cm^{-1} (s, C_6H_5). – $^1\text{H-NMR}$.: $\delta = 7,0$ (m, 5 arom. H); 5,7 und 5,2 (2 m, 1 bzw. 2 olefin. H); 4,53 (q, $J = 6$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methin-Gruppe); 1,5 (m, 3 Methylen-Gruppen) sowie 0,92 ppm (t, verzerrt, $J \sim 7$ Hz, Methyl-Gruppe).

Eine bei -80° bereitete Mischung aus 4,8 mmol **20** in 10 ml Tetrahydrofuran und 5,0 mmol *s*-Butyllithium, 0,7 M in Hexan, ergab nach 1 Std. Einwirkung bei -80° , Versetzen mit 0,78 g (5 mmol) Methyljodid, allmähliches (1 Std.) Aufwärmen auf RT. und Hydrolyse folgende Produktzusammensetzung: 47% **Z-24**, 12% **25**, 11% Ausgangsmaterial **20** und 3% 1-Phenylallylalkohol. Dieses Nebenprodukt wurde identifiziert anhand von authentischem Vergleichsmaterial, erhalten aus einem gleichartig durchgeführten Ansatz, bei dem jedoch die Methyljodid-Behandlung unterblieben war.

1-Phenyl-allylalkohol:

$C_9H_{10}O$ (134,2) Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,77 H 7,83%

MS.: $m/e = 134$ (77%, M^+); 133 (91%); 79 (100%); 77 (100%). – IR. (Film): 3700 (s, $-\text{O}-\text{H}$); 2870 (m, $-\text{O}-\text{C}-\text{H}$); 1660 und 1600 (w); 1240 (m, C–O–); 1030 (s); 990 und 930 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 840 (m); 765 und 700 cm^{-1} (s, C_6H_5). – $^1\text{H-NMR}$.: $\delta = 7,2$ (m, *s*-artig schlank, 5 arom. H); 5,8 und 5,0 (2 m, 1 bzw. 2 olefin. H) und 3,55 ppm (s, Hydroxyl-H).

b) *Z*-(*Prop-1-en-1-yl*)-phenyl-äther (**21**): 0,66 g (4,9 mmol) **21** [25] wurden in insgesamt 10 ml Petroläther mit je 5,0 mmol *n*-Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat bei 25° umgesetzt. Nach Zugabe von 5,0 mmol Methyljodid (bei 0°) und 1 Std. Rühren bei 25° enthielt die Mischung laut GC. (2 m, 20% SE-30, 8 Min. 100° , dann bis 180°) 49% **Z-24**, 4% Ausgangsmaterial **21** und allenfalls spurenweise ($< 1\%$) **25**.

Einwirkung einer äquivalenten Menge *sec*-Butyllithium in Tetrahydrofuran auf 5,0 mmol **21** führte zu 84% **Z-24**. Daneben traten Spuren ($< 1\%$) von 1-Phenyl-allylalkohol auf; 15% des Ausgangsmaterials **21** waren unverändert.

c) 3-Methyl-but-2-en-1-ol (**26**). Bei 0° tropfte man zu einer Suspension von 23,6 g (210 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat in einer Mischung aus 8,6 g (100 mmol) **26** und 100 ml Pentan 210 mmol Butyllithium (1,53 M), in 137 ml Hexan. Die braungelbe Suspension, noch 18 Std. bei 25° gerührt, entfärbte sich bei Zugabe (um 0° , dann Rückkehr zu 25°) von 30 g (210 mmol) Methyljodid weitgehend. Es wurde in 100 ml ges. NaCl-Lösung eingegossen, die organische Schicht abgehoben und 3mal mit je 50 ml frischer Sole gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren (*Widmer*-Kolonnen) des Lösungsmittels blieben 9,8 g eines zähflüssigen Rückstandes zurück. Der flüchtige Anteil (5,5 g) ging im Siedebereich $50^\circ/100$ Torr bis $90^\circ/17$ Torr über. Die GC. (2 m, 20% C-20-M, 12 Min. 80° , dann bis 210° , Glassäule, Octanol als «inneren Standard» zugefügt) entdeckte ein Gemisch bestehend aus 3 Bestandteilen: neben Ausgangsmaterial **26** (10%) noch *Z*-3-Methylpent-2-en-1-ol (**Z-29**) und 3-Äthyl-but-3-en-1-ol (**35**). Die Struktur der beiden letzten Produkte (7 bzw. 3% Ausb.) liess sich nach ihrer präp. gas-chromatographischen Abtrennung (6 m, 20% C-20-M, 110° , Glassäule) einwandfrei aufklären.

Z-29:

$C_8H_{12}O$ (100,2) Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 71,94 H 12,06%

MS.: $m/e = 100$ (10%, M^+); 71 (100%). – IR. (Film): 3300 (s, OH); 1665 (m, C=C), 1010 (s, C–OH) und 835 cm^{-1} (w, $>C=\text{CH}-$). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): $\delta = 5,38$ (t, $J = 7$ Hz, 1 olefin. H); 4,11 (d, $J = 7$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe); 2,29 (s, Hydroxyl-H); 2,09 (q, $J = 7$ Hz, allylständige Methylen-Gruppe); 1,74 (s, allylständige Methyl-Gruppe) und 0,98 ppm (t, $J = 7$ Hz, sonstige Methyl-Gruppe). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 ; 90 MHz): $\delta = 141,0$ (C (3)); 123,4 (C (2)); 58,7 (C (1)); 25,2 (C (4)); 23,2 (abzweigende, allylständige Methyl-Gruppe) und 13,4 (C (5)) ppm bzgl. TMS.

35:

Im Retentionszeit- und Spektrenvergleich identisch mit auf unabhängigem und eindeutigem Wege gewonnenem Material (vgl. folgenden Abschnitt).

d) *3-Methyl-but-3-en-1-ol* (**33**). 22 g (200 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat wurden in einer Lösung von 8,0 g (93 mmol) **33** [26] in 150 ml Pentan suspendiert. Beim Zutropfen von 216 mmol Butyllithium, 1,54 M in Hexan (140 ml), entstand eine orangegelbe Suspension, die man noch 2 Std. bei 25° rührte, dann auf 0° abkühlte und mit 14,2 g (100 mmol) Methyljodid, in 20 ml Pentan, tropfenweise versetzte. Nach 30 Min. Rühren bei 25° folgte das Eingiessen in 100 ml ges. NaCl-Lösung, 2maliges Ausschütteln mit je 50 ml der gleichen Sole, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels (*Widmer*-Kolonnen). Zu einem Aliquot wurden 0,13 g Octan-1-ol als «innerer Standard» gefügt, um dann gas-chromatographisch (2 m, 20% C-20-M, 8 Min. 80°, dann bis 210°) die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu ermitteln. Neben 48% Ausgangsmaterial **33** enthielt es ebenfalls 48% 3-Äthyl-but-3-en-1-ol (**35**), das durch präp. GC. (6 m, 20% C-20-M, 110° Glassäule) abgetrennt wurde.

35:

$C_6H_{12}O$ (100,2) Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 72,13 H 12,29%

MS.: $m/e = 100$ (10%, M^+); 67 (100%). - IR. (Film): 3300 (s, OH); 1650 (s, C=C); 1050 (s, C-OH) und 890 cm^{-1} (s, >C=CH₂). - ¹H-NMR. (CDCl₃): $\delta = 4,8$ (m, 2 endständige olefin. H); 3,68 (t, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, sauerstoffbenachbarte Methylen-Gruppe); 2,30 (t, $J = 6\frac{1}{2}$ Hz, allylständige Methylen-Gruppe neben Hydroxymethyl-Rest); 2,20 (s, Hydroxyl-H); 2,06 (t, $J = 7$ Hz, andere allylständige Methylen-Gruppe) und 1,04 ppm (t, $J = 7$ Hz, Methyl-Gruppe).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schlosser, J. Hartmann & V. David, *Helv.* 57, 1567 (1974).
- [2] G. J. Heiszwolf & H. Kloosterziel, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 86, 807 (1967).
- [3] R. Paul & S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. chim. France* 1952, 808.
- [4] V. Rautenstrauch, *Helv.* 55, 594 (1972).
- [5] D. A. Evans, G. C. Andrews & B. Buckwalter, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 5560 (1974); vgl. W. C. Still & T. L. Macdonald, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 5561 (1974).
- [6] J. F. Biellmann & J. B. Ducep, *Tetrahedron Letters* 1968, 5629; 1969, 3707; 1970, 2899; 1971, 33; *Tetrahedron* 27, 5861 (1971); vgl. auch K. Mori, M. Ohki & M. Matsui, *Tetrahedron* 30, 715 (1974).
- [7] K. Kondo, A. Negishi, K. Matsui, D. Tunemoto & S. Masamune, *Chem. Commun.* 1972, 1311.
- [8] T. Hayashi, *Tetrahedron Letters* 1974, 339.
- [9] K. Oshima, H. Takahashi, H. Yamamoto & H. Nozaki, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 2693 (1973).
- [10] K. H. Geiss, B. Seuring, R. Pieter & D. Seebach, *Angew. Chem.* 86, 484 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 479 (1974).
- [11] H. Ahlbrecht & G. Rauchschalbe, *Synthesis* 1973, 417; G. Rauchschalbe & H. Ahlbrecht, *Synthesis* 1974, 663; H. Ahlbrecht & J. Eichler, *Synthesis* 1974, 672.
- [12] M. Schlosser, *J. organometal. Chemistry* 8, 9 (1967).
- [13] M. Schlosser & J. Hartmann, *Angew. Chem.* 85, 544 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 439 (1973).
- [14] R. B. Bates, D. W. Gosselink & J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Letters* 1967, 205.
- [15] W. T. Ford & M. Newcomb, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 309 (1974).
- [16] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer Verlag, Heidelberg 1973.
- [17] G. Cardillo, M. Contento & S. Sandri, *Tetrahedron Letters* 1974, 2215.
- [18] C. D. Hurd & H. Greengard, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 3356 (1930).
- [19] Vgl. A. C. Cope, D. E. Morrison & L. Field, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 59 (1950).
- [20] C. C. Price & W. H. Snyder, *J. org. Chemistry* 27, 4639 (1962).
- [21] Vgl. A. J. Hubert & H. Reimlinger, *Synthesis* 1969, 97, insbesondere S. 109.
- [22] P. B. D. DeLaMare & C. A. Vernon; *J. chem. Soc. (London)* 1953, 3555.
- [23] R. Muthukrishnan, unveröffentlicht.
- [24] L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* 418, 69 (1919), und zwar S. 78.
- [25] C. C. Price & W. H. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1773 (1961).
- [26] F. Asinger, G. Geiseler & M. Hoppe, *Chem. Ber.* 91, 2130 (1958), und zwar S. 2139.
- [27] J. Hartmann, M. Stähle & M. Schlosser, *Synthesis* 1974, im Druck.