

## 27. $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektroskopie von Organolithiumverbindungen bei tiefen Temperaturen. Strukturinformation aus der $^{13}\text{C}$ , $^6\text{Li}$ -Kopplung

von Dieter Seebach, Robert Hässig<sup>1)</sup> und Josef Gabriel<sup>1)</sup>

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(8. XI. 82)

---

Low-Temperature  $^{13}\text{C}$ -NMR. Spectroscopy of Organolithium Derivatives. –  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Coupling,  
a Powerful Structural Information

### Summary

The  $^{13}\text{C}$ -NMR. spectra of thirteen lithiated hydrocarbons (**1c–13c**, Table 2) and of eighteen  $\alpha$ -halo-lithium carbenoids (**14c–31c**, Table 3) have been recorded in donor solvent ( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ) mixtures at temperatures down to  $-150^\circ$ . The organolithium species were generated from singly or doubly  $^{13}\text{C}$ -labelled precursors by H/ $^6\text{Li}$ - or Br/ $^6\text{Li}$ -exchange. –  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Coupling was observed of all species but those which supposedly contain contact ion pair C, Li-bonds (benzylic and acetylenic derivatives). The multiplicities of the signals are correlated with the degree of aggregation in solution: the triplets of the halocarbenoids must arise from monomers or heteroatom-bridged oligomers, the quintuplets of butyl-, cyclopropyl-, bicyclo[1.1.0]butyl-, vinyl-, and phenyllithium from dimers with planar arrangement of two Li- and two C-atoms, as known from crystal structures (Scheme 3). All  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -couplings are temperature-dependant, dynamic processes cause them to disappear above *ca.*  $-70^\circ$  (Fig. 1–4). – Types of organolithium compounds are categorized according to the change of chemical shift  $\Delta\delta$  (H, Li) upon H/Li-substitution, according to the  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -coupling constants ranging from 0 to 17 Hz, and according to the multiplicities which indicate the aggregation: type A are Li-derivatives of alkanes and cycloalkanes, type B are  $\sigma$ -bonded vinyl, aryl, and alinyl derivatives, type C are  $\alpha$ -heterosubstituted (RS, hetero = halogen) organolithium compounds, and type D are  $\pi$ -bonded allylic and benzylic systems (Table 5). The C, Li-distances in the crystal structures of representatives of all four classes are within the small range of 2.18–2.28 Å (*cf.* Scheme 3). – Some surprising observations and their interpretations and consequences are: a) butyllithium solutions in THF, THF/TMEDA, and dimethyl ether contain increasing amounts of dimer upon cooling, the equilibrium (tetramer  $\cdot$  4 THF) + 4 THF  $\rightleftharpoons$  2 (dimer  $\cdot$  4 THF)

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertationen von R. H. und J. G., ETH Zürich.

being shifted to the right (*Fig. 1* and *Scheme 4*); thus, more of a different species is present at low temperatures, with the accompanying changes in reactivity; *b*) mixed higher aggregates are formed upon addition of butyllithium to bicyclobutylithium; these are broken up to dimers upon addition of TMEDA (Tetramethylethylenediamine) (*Fig. 2* and *Scheme 5*); *c*) the solid state, the calculated gas-phase and the solution species of phenyllithium all have dimeric structures, and so do vinyl and cyclopropyl lithium derivatives; the  $^{13}\text{C}$ -desielding observed upon replacement of H by Li on  $\text{sp}^2$ - and  $\text{sp}$ -C-atoms is related to a polarization of the  $\pi$ -electrons (*Table 3*, *Fig. 3* and *Scheme 6*); *d*) the spectra of halo-lithium carbenoids show three striking features as compared to the C, H-compound: desielding of up to 280 ppm (*Table 3*), strong decrease of the coupling constant with  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -nuclei attached to the carbenoid C-atom (*Table 4*), and a structure-independent, almost constant, large  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -coupling constant of 17 Hz (*Table 3*); as shown in *Scheme 7*, these effects might be the consequence of a reduced degree of hybridization of the carbenoid C-atom. – The preparation of the labelled compounds and the generation of solutions of the organolithium compounds for NMR. measurements are described in full detail.

---

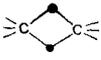
**A) Einleitung.** – Die noch immer steigende Bedeutung von Lithiumorganyle in der organischen Synthese – man denke z. B. an die «neue» Aromatenchemie [1] – weckt den Wunsch nach mehr Wissen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität, das heisst nach einem weniger empirischen Vorgehen bei der Suche nach weiteren Anwendungen dieser Verbindungsklasse. Einer wachsenden Zahl von Röntgenstrukturanalysen kristalliner Lithiumverbindungen<sup>2)</sup> und von anspruchsvollen theoretischen Berechnungen über gasförmige Lithiumorganyle [2] sollten neue Untersuchungen über ihre Struktur in Lösung folgen. So gab es zwar zahlreiche  $^1\text{H}$ -,  $^6\text{Li}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Untersuchungen von Lithiumorganyle<sup>3)</sup>, doch waren zu Beginn unserer Arbeiten, deren Ergebnisse schon teilweise in vorläufiger Form publiziert wurden [10–12], nur drei Fälle bekannt, in denen über C, Li-Kopplungen berichtet wurde [13–15]. Diese sollten aber zur Beantwortung wichtiger Fragen dienen können: Da die Komponenten der meist in Aggregaten<sup>4)</sup> vorliegenden Lithiumorganyle in Lösung schnellen intra- und interaggregaten Austauschprozessen unterliegen, beobachtet man bei Raumtemperatur keine C, Li-Kopplungen. Beim Abkühlen sollten zuerst die interaggregaten Austauschprozesse – unter Erhaltung der intraaggregaten – eingefroren werden, was zu den in *Tabelle 1* unter der Rubrik *dynamisch* angegebenen Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Signale von  $^6\text{Li}$ -markierten Verbindungen führt. Dieses Verhalten ist beim Propyllithium-

2) Allein von der ETH-Arbeitsgruppe wurden seit Anfang 1980 die Strukturen folgender kristalliner Derivate bestimmt:  $[\text{LiBr} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3]_2$  [3], Lithium-Enolat des 2,2-Dimethyl-3-butanons [4], des Cyclopentanons [3] und des 2,2,5,6,6-Pentamethyl-4-hepten-3-ons [3],  $\text{BF}_4$ -Salz von Bis(dimethylsulfonium)methanid, Phenylthiomethyl-lithium [5], 2-Lithio-2-methyl- [6] und 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian [7].

3) Es ist nicht möglich, alle wichtigen Arbeiten auf diesem Gebiet hier zu zitieren, weshalb auf neuere Übersichten [8] und Monographien [9] verwiesen sei.

4) Dies geht aus Molgewichtsbestimmungen in Lösung sowie aus kinetischen Messungen hervor (siehe z. B. die bahnbrechende Arbeit von Bartlett [16] [17]).

Tabelle 1. In statischen und dynamischen Aggregaten von  $^6\text{Li}$ -organischen Verbindungen zu erwartende Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Signale<sup>a)</sup>

Aggregat [● = $^6\text{Li}$ ]								
	Dyna- misch	Statisch	Dyna- misch	Statisch	Dyna- misch	Statisch	Dyna- misch	Statisch
Äquivalente, nächste Kopplungspartner des $^{13}\text{C}$ -Atoms	6	3	4	3	2	2	1	1
Multiplizität im $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum der $^6\text{Li}$ -Verbindung	13*	7	9*	7	5	5	3	3

<sup>a)</sup> Es wird angenommen, dass nur nächste Nachbarn grosse Kopplungen liefern. Fernkopplungen wurden in erster Näherung vernachlässigt. Die Multiplizitäten sind angegeben für  $^6\text{Li}$ -Kerne ( $I = 1$ ) als Kopplungspartner und berechnen sich aus folgender Formel:  $M = 2n + 1$  ( $n = \text{Anzahl Li-Kerne}$ ). Für  $^7\text{Li}$ -Kerne ( $I = 3/2$ ) würde entsprechend  $M = 3n + 1$  gelten. Bisher sind durch  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Messungen nur die beiden durch Sterne gekennzeichneten Fälle nachgewiesen [15] [18] [19].

Hexameren<sup>5)</sup> und beim *t*-Butyllithium-Tetrameren<sup>6)</sup> beobachtet worden. Bei weiterem Abkühlen erwartet man schliesslich ein Einfrieren auch der intra-aggregaten Dynamik mit entsprechender Verringerung der Zahl der nächsten Kopplungspartner und Abnahme der Multiplizitäten bei den Hexameren und bei den Tetrameren, siehe unter *statisch* in Tabelle 1. Statische hexamere<sup>5)</sup>, tetramere<sup>7)</sup> oder dimere Aggregate, wie sie in Kristallstrukturen von Alkyl- und Aryllithiumverbindungen vorliegen<sup>8)</sup>, wurden in Lösung bisher ebensowenig über die C, Li-Kopplung nachgewiesen wie monomere Lithiumorganyle.

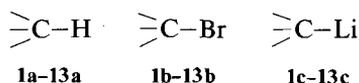
In der vorliegenden Arbeit werden unsere bisherigen Ergebnisse von Untersuchungen an Lithiumderivaten von Kohlenwasserstoffen und von  $\alpha$ -Halogenlithiumcarbenoiden im Detail beschrieben und zusammengefasst; es wird – wo

- <sup>5)</sup> Die Veröffentlichungen von *Fraenkel et al.* [18] [19] über NMR.-Messungen an ( $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ )-Propyllithium-Aggregaten erschienen, während unsere eigenen Arbeiten [10–12] bereits im Gange waren. Einige in Cyclopentan registrierten Signale von Propyllithium sind bei allen Temperaturen schlecht aufgelöst, so dass die Kopplungskonstanten mit 'resolution enhancement'-Techniken sichtbar gemacht werden mussten. Aus den gefundenen Multiplizitäten wurde auf das Vorliegen von Hexa-, Octa- und Nonameren mit schnellem intra-aggregatem Austausch geschlossen.
- <sup>6)</sup> Bisher liegt nur eine  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Messung des  $^7\text{Li}$ -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sub>4</sub> in Benzol vor, mit – entsprechend dem  $^7\text{Li}$ -Kernspin ( $I = 3/2$ ) – grösserer Multiplizität [15].
- <sup>7)</sup> Schlüsse auf statische, tetramere Aggregate aus schlecht aufgelösten  $^7\text{Li}$ -NMR.-Spektren halten wir für unsicher [13] [14].
- <sup>8)</sup> Beispiele sind: (EtLi)- [20] und (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Li)-Hexamer [21], (MeLi)- [22] und (MeLi·TMEDA)-Tetramer [23], (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)-Dimer [24] und andere Aryllithium [25] und -magnesium-Derivate [26] sowie (Bicyclobutylithium·TMEDA)<sub>2</sub> [21].

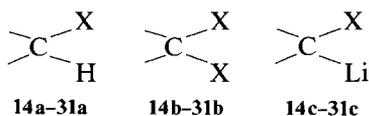
In Gegenwart von Lithiumhalogeniden können sich gemischte Aggregate ausbilden, die  $^7\text{Li}$ -NMR.-spektroskopisch und neuerdings auch durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurden [27]. Durch die in der vorliegenden Arbeit gewählten Erzeugungsmethoden (H/Li- und Br/Li-Austausch mit Lithiumdiisopropylamid oder Butyllithium bei sehr tiefen Temperaturen) ist sichergestellt, dass solche gemischten Aggregate höchstens in Spuren entstehen.

möglich – ein Vergleich mit Kristallstrukturen vorgenommen; schliesslich wird eine Systematisierung der verschiedenen Typen von Lithiumorganyle anhand der C, Li-Kopplungen vorgeschlagen. In einer nachfolgenden Arbeit [5] werden Röntgenstrukturanalysen und NMR.-Messungen an schwefelsubstituierten Carbanion-oiden einander gegenüber gestellt.

**B) Herstellung der markierten Verbindungen, Erzeugung der Lithiumderivate und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Messungen.** – Für Messungen bei tiefen Temperaturen, bei welchen zusätzlich zur Quadrupolverbreiterung durch das Lithium die wachsende Viskosität der Lösung, das Vorliegen mehrerer Spezies nebeneinander, Aufspaltungen zu Multipletts sowie die Notwendigkeit der Verwendung von Lösungsmittelgemischen mit den dadurch eingebrachten Störsignalen Messprobleme verursachen, erachten wir es als unerlässlich, den 100fachen Intensitätsgewinn durch  $^{13}\text{C}$ -Markierung, sowie das um den Faktor 56 kleinere Quadrupolmoment und den zu einfacheren Multiplizitäten führenden kleineren Kernspin des  $^6\text{Li}$ -Isotops ( $I=1$  vs.  $I=3/2$  von  $^7\text{Li}$ ) auszunützen. Wir arbeiteten daher ausschliesslich mit am lithiierten C-Atom  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindungen und führten alle H/Li- und Halogen/Li-Metallierungen mit einer Vorratslösung von  $^6\text{Li}$ -markiertem Butyllithium in Hexan durch. Die markierten Kohlenwasserstoffe **1a–13a** und Halogenderivate **1b–8b**, **14a–31a** und **14b–31b** wurden zum grössten Teil nach modifizierten Literaturvorschriften hergestellt (s. *Exper. Teil*).

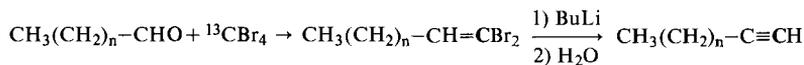
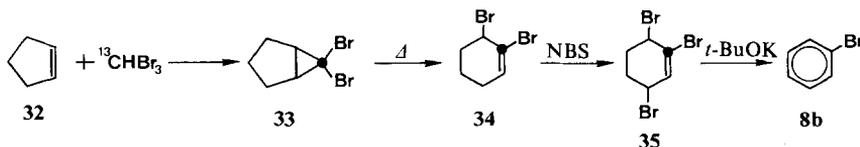


Zur Spezifizierung siehe Formeln in *Tabellen 2* und *3*.



In den *Schemata 1* und *2* sind die Synthesen von Brombenzol und je zweier Acetylene und Dreiringverbindungen mit Markierung des zu lithiiierenden C-Atoms skizziert. Zur Bestimmung von C, C-Kopplungen wurden auch doppelt  $^{13}\text{C}$ -markierte Derivate benötigt (siehe z. B. *Schema 2*).

*Schema 1*



n = 5   **36**  
n = 6   **37**

n = 5   **38**  
n = 6   **39**

n = 5   **9a**  
n = 6   **10a**

Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen und  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Kopplungen von *Lithiumorganylanen*. Alle anderen spektroskopischen und analytischen Daten der hier abgebildeten Verbindungen sind im *Experimentellen Teil* enthalten. Vergleiche auch die Einteilung von Organolithiumverbindungen in vier Typen nach Tabelle 5.

Verbindung	$\delta$ [ppm]	Chemische Verschiebung beim Ersatz eines H- durch ein Li-Atom in den Verbindungen 1-13		$\Delta\delta$ (H, Li)	Verbindung	$\delta$ [ppm]	Quintuplett mit $^1J(\text{C}, \text{Li})$ [Hz]
		Hochfeld	Tiefeld				
	14,5	-	-	-1,9 -4,2		12,4 10,3	7,8
	10,6	-	-	1,3		11,9	9,7
	10,7	-	-	11,7		22,4	8,5
	-4,0	-	-	-10,9		-14,9	10,3
	107,5	-	-	54,5		162,0	
	122,0	-	-	51,5		173,5	9,0
	124,0	-	-	64,2		188,2	
	128,6	-	-	60,3		188,9	8,0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$ 9a	70,7	-	-	48,1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CLi}$ 9c	118,8	a)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$ 10a	70,0	-	-	49,0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CLi}$ 10c	119,0	a)
	24,0	-	-	13,4		37,4	a)
	42,1	-	-	38,7		80,8	a)
	56,8	-	-	33,6		90,4	a)

a) Keine Kopplung beobachtbar bis Temperaturen von ca.  $-150^\circ$ .

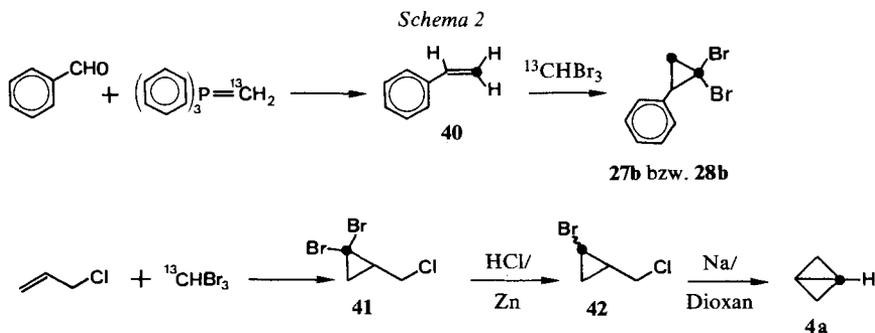
Tabelle 3. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen und <sup>13</sup>C, <sup>6</sup>Li-Kopplungskonstanten der α-Halogen-Lithium-Carbenoide<sup>a)</sup>

Verbindung	δ [ppm]	Chemische Verschiebung beim Ersatz eines H- durch ein Li-Atom in den Verbindungen 14-31		Carbenoid	Δδ (H, Li)	δ [ppm] <sup>1</sup> J(C, Li)	Triplet mit <sup>1</sup> J(C, Li) [Hz]
		Hochfeld	Tiefeld				
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	55,5		→	LiCHCl <sub>2</sub>	50,0	105,5	16,3
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	22,5		→	LiCHBr <sub>2</sub>	78,8	101,3	16,3
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	- 55,0		→	LiCHI <sub>2</sub>	126,0	61,0	16,6
CHCl <sub>3</sub>	80,0		→	LiCCl <sub>3</sub>	65,9	145,9	17,0
CHBr <sub>3</sub>	9,7		→	LiCBr <sub>3</sub>	142,5	152,2	16,3
CHI <sub>3</sub>	- 138,0		→	LiCI <sub>3</sub>	280,0	142,0	17,0
CH <sub>3</sub> CBr <sub>2</sub> H	42,6		→	CH <sub>3</sub> CBr <sub>2</sub> Li	105,5	148,1	17,0
	25,8		→		62,0	87,8	17,0
	34,7		→		56,0	90,7	17,2
	24,4		→		55,5	79,9	
	- 7,9		→		91,1	83,2	17,0
	43,5		→		42,5	86,0	17,0

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	<b>26a</b>	36,4	—	66,3		<b>26c</b>	102,7
	<b>27a</b> <i>trans</i>	23,0	—	53,8		<b>27c</b>	76,8
	<b>28a</b> <i>cis</i>	25,5	—	55,4		<b>28c</b>	80,9
	<b>29a</b>	121,3	—	68,1		<b>29c</b>	189,4
	<b>30a</b>	99,2	—	101,6		<b>30c</b>	200,8
	<b>31a</b>	121,8	—	65,4		<b>31c</b>	187,2

a) Alle anderen spektroskopischen und analytischen Daten der hier abgebildeten Verbindungen sind im *Experimentellen Teil* enthalten. Die Halogen-carbenoide **21c**, **22c**, **27c**, **28c** und **30c** sind noch nicht in unseren Kurzmittellungen [10-12] erwähnt. - Man beachte neben den Struktur-unabhängigen Triplett-Kopplungskonstanten  $^1J(C, Li)$  die trotz der sehr verschiedenen  $\Delta\delta(H, Li)$ -Werte auffallend ähnlichen Verschiebungen innerhalb der folgenden Carbenoid-Gruppen: Dihalogen-lithium-methane **14c-16c** von 60-100 ppm, Trihalogen-lithiummethane **17c-19c** und Dibrom-lithiumäthan (**20c**) von 140-150 ppm, die insgesamt 8 Halogen-lithium-cyclopropane **21c-28c** von 80-100 ppm und schliesslich die vinylischen Carbenoide **29c-31c** von 185-200 ppm.



In allen Formeln ist das markierte C-Atom entweder durch Fettdruck (C) oder durch einen schwarzen Punkt (●) gekennzeichnet, und das eingezeichnete Li-Symbol steht überall für  $^6\text{Li}$ . Die Änderung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung beim Übergang von der C,H- zur entsprechenden C,Li-Verbindung bezeichnen wir mit  $\Delta\delta(\text{H,Li})$ . In der *Tabelle 2* sind zunächst alle von uns gemessenen Lithiumorganyle **1c–13c**, in der *Tabelle 3* die Lithiumcarbenoide **14c–31c** zusammengestellt. Die beiden *Tabellen* enthalten auch die Werte der chemischen Verschiebungen der lithiierten  $^{13}\text{C}$ -Atome, die  $\Delta\delta(\text{H,Li})$ -Werte und – wo nachweisbar – die  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Kopplungskonstanten mit zugehöriger Multiplizität. In *Tabelle 4* sind Kopplungskonstanten  $^1J$  zwischen dem metallierten C-Atom und seinem  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -Bindungspartner den entsprechenden Werten der C,H-Verbindungen gegenübergestellt; siehe  $\Delta J(\text{H,C})$  und  $\Delta J(\text{C,C})$ .

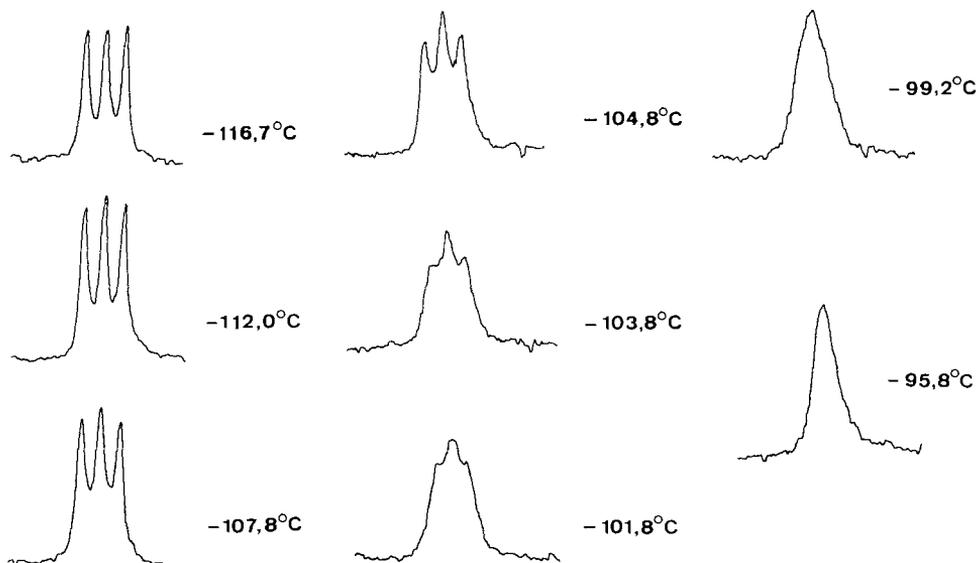


Fig. 1. Temperaturabhängige Linienform<sup>10</sup> des  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrums von  $^6\text{Li}^{13}\text{CHBr}_2$  (15) in THF zwischen  $-116^\circ$  und  $-96^\circ$ . Die Signal-Intensität nimmt bei den höheren Temperaturen durch Zersetzung des Carbenoids ab.

Tabelle 4. Vergleich der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten zum lithiierten C-Atom (C, Li) mit den entsprechenden Werten für die C, H-Verbindungen<sup>a)</sup><sup>b)</sup>

Verbindung	$J(\text{H}, \text{C})$ von		$\Delta J(\text{H}, \text{C})$
	H–C–H	H–C–Li	
5	a: 154	c: 100	– 54
11	a: 126	c: 132	6
12	a: 127	c: 144	17
14	a: 178	c: 110	– 68
15		c: 102	
16	a: 173	c: 95	– 78
	$J(\text{C}, \text{C})$ von		$\Delta J(\text{C}, \text{C})$
	C–C–H	C–C–Li	
7	a: 27,5	c: 26	– 1,5
20	a: 37	c: 8	– 29
27	a: 12	c: < 0,1	– 12
28	a: 13	c: < 0,1	– 13

<sup>a)</sup> Formeln der hier angegebenen C, H- und C, Li-Verbindungen siehe Tabellen 2 und 3.

<sup>b)</sup> Durch die ( $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ )-Umhybridisierung beim Metallieren tritt im Falle der  $\pi$ -Systeme (Benzyl- und Diphenylmethyl-lithium **11** und **12**) eine Erhöhung der C, H-Kopplungskonstanten auf. Bei allen anderen Verbindungen geht mit dem Ersatz von H durch Li eine Erniedrigung der Kopplungen einher, die bei den Halogen-carbenoiden am grössten ist (siehe auch Schema 7).

Einige der gemessenen Spektren sind in den Figuren 1–4 gezeigt; die Multiplette sind zum Teil basisliniengetrennt, wenn man optimale Bedingungen wählt. Die Spektren einiger Halogen-Lithium-Carbenoide sind in unseren Kurzmitteilungen [10–12] angegeben. Im *Experimentellen Teil* sind für die einzelnen Verbindungen Temperatur, Lösungsmittel und etwaige Konzentration für die optimale Auflösung des Multipletts angegeben<sup>9)</sup>. In allen Fällen, in denen wir überhaupt C, Li-Kopplungen beobachteten (siehe Tab. 2 und 3), traten diese erst bei tiefen Temperaturen auf; sie verschwanden wieder reversibel beim Aufwärmen, in keinem Falle konnten sie bei  $-70^\circ$  noch beobachtet werden. Die Li, C-Bindung «fluktuiert» also unter diesen Bedingungen. Der Mechanismus des Prozesses, der für dieses dynamische Verhalten mit typischer Koaleszenz der Multiplettsignale zu einem immer schärfer werdenden Singulett verantwortlich ist, siehe z. B. Figur 1, wird zur Zeit durch genauere Messungen an verschiedenen Lithiumorganyle untersucht<sup>10)</sup><sup>11)</sup> und wird Gegenstand einer getrennten Mitteilung sein.

<sup>9)</sup> Bei Messungen in Äther- oder Amin-haltigen Medien sind die chemischen Verschiebungen kaum und die C, Li-Kopplungskonstanten nicht vom Lösungsmittel oder der Temperatur abhängig.

<sup>10)</sup> Aus den Linienformveränderungen des  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Signals von  $^6\text{Li}^{13}\text{CHBr}_2$ , siehe Figur 1, hat Herr Dr. R. Benn vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, unter Annahme eines Dissoziationsgleichgewichts  $\text{Br}_2\text{CHLi} = \text{Br}_2\text{CH} \cdot + \text{Li}$  eine Linienformanalyse durchgeführt und eine Aktivierungsenergie  $E_a = 13$  kcal/mol errechnet. Andere Mechanismen für das «Fluktuieren» der C, Li-Bindung würden natürlich zu anderen Werten für  $E_a$  führen. Wir danken Herrn Dr. R. Benn für die Durchführung dieser Analyse.

<sup>11)</sup> Das Verschwinden der Kopplung bei höherer Temperatur beruht sicherlich nicht darauf, dass diese Lithiumverbindungen dissoziiert vorliegen! Nach NMR.-spektroskopischen Molekulargewichtsbestimmungen<sup>4)</sup> von Jackman liegt z. B. Phenyllithium bei Raumtemperatur als Dimeres vor, obwohl oberhalb von  $-100^\circ$  in THF keine C, Li-Kopplung mehr nachzuweisen ist. Wir danken Prof. L. M. Jackman (Pennsylvania State University) für die persönliche Mitteilung.

**C) Einteilung der Organolithiumverbindungen aufgrund der  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ -Kopplungskonstanten und Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Signale.** – In der *Tabelle 5* sind die verschiedenen Typen von Lithiumorganylen und die zugehörigen, in Äthern und Aminen gemessenen NMR.-Daten zusammengestellt.

Die Verschiebungen  $\Delta\delta(\text{H}, \text{Li})$  von Lithiumorganylen sind durch zahlreiche frühere Arbeiten in der Literatur belegt [8] [9]. Die  $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplungen von

Tabelle 5. *Vier Typen von Organolithiumverbindungen.* Die charakteristischen Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta(\text{H}, \text{Li})$  bei der Erzeugung durch H/Li-Austausch und die Kopplungskonstanten  $^1J(\text{C}, \text{Li})$  können zur Identifizierung von Vertretern der einzelnen Typen dienen. Die Multiplizitäten ergeben die Zahl von Li-Atomen am C-Atom, was im Falle der Lithiumorganyle eine Bestimmung des Aggregationsgrades ist.

R-Li-Typ	$\Delta\delta(\text{H}, \text{Li})$	Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ und Multiplizitäten (vgl. <i>Tab. 1</i> )	Bemerkungen (vgl. auch mit den Kristallstrukturen in <i>Schema 3</i> )
<b>A) Derivate gesättigter Kohlenwasserstoffe</b>	Gering		Hexamer oder Tetramer in Kohlenwasserstoffen [15] [18] [19]
1) Alkyl-Li	Bis 15 ppm Hochfeld	3–4 Hz (bis 13 Linien) 4–6 Hz (9 Linien)	Dimer oder Tetramer in $\text{R}_2\text{O}$ - und $\text{R}_3\text{N}$ -haltigen Lösungsmitteln
2) Cyclopropyl-Li	Bis 12 ppm Hoch- oder Tieffeld	8–11 Hz (Quintuplett)	Bisher nur in $\text{R}_2\text{O}$ - oder $\text{R}_3\text{N}$ -haltigen Solventien nach Kopplung gesucht
<b>B) <math>\sigma</math>-Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe</b>			
1) Vinyl-, Phenyl-Li	Starke <i>Tieffeld</i> verschiebungen von 50–65 ppm	8–12 Hz (Quintuplett)	Dimer; laut Molgewichtsbestimmung [31] [32] auch in Kohlenwasserstoffen
2) Alkynyl-Li (Li-Acetylide)		<i>keine</i> Kopplung bis $-150^\circ$ in $\text{R}_2\text{O}$ -Lösungsmittel nachweisbar	Wahrscheinlich monomer, Kontakt-Ionenpaar in $\text{R}_2\text{O}$ -Lösungsmittel
<b>C) Derivate mit <math>\alpha</math>-Heterosubstituent</b>			Monomer oder über Heteroatom verbrückte Dimere (vgl. [6] [7])
1) Halogen-Lithium-Carbenoide	Sehr starke <i>Tieffeld</i> verschiebung von 40–280 ppm	$16.5 \pm 0.5$ Hz strukturunabhängige grosse Kopplungskonstante, bisher immer Triplet (siehe <i>Tab. 2</i> )	
2) $\alpha$ -S- und -Se-substituierte Lithiumorganyle	Geringe Verschiebungen von 5–20 ppm	7–11 Hz, bisher immer Triplet	
<b>D) <math>\pi</math>-Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe (konjugationsstabilisierter Carbanionteil; Allyl-, Benzyl-Typ)</b>	Starke <i>Tieffeld</i> verschiebung bis 40 ppm (unter Berücksichtigung der Umhybridisierung resultiert eine kräftige <i>Hochfeld</i> verschiebung)	bis $-140^\circ$ <i>keine</i> Kopplung in etherischem Medium	Monomer, wahrscheinlich Kontakt-Ionenpaare in $\text{R}_2\text{O}$ - und $\text{R}_3\text{N}$ -artigen Lösungsmitteln ohne «Kronenäther» – oder «Kryptateffekt»; vgl. Lithium-phenyl-dithian in <i>Schema 3</i>

dimeren Aggregaten und alle Daten der  $\alpha$ -heterosubstituierten Verbindungen sind von uns gemessen worden ([5] [10–12] und diese Arbeit). Die Aufstellung enthält nur Organolithiumverbindungen mit C, Li-Bindungen, also keine Lithium-alkoholate, -phenolate, -enolate oder -amide, in denen zwar carbanionische Reaktivität beobachtet werden mag, das Lithium aber ans elektronegativere Heteroatom gebunden ist [3] [4], und auch keine Derivate, in denen lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vorliegen [28].

Beim Vergleich der  $\Delta\delta$  (H, Li)-Werte sieht man, dass auch nahe verwandte Li-Verbindungen sich sehr verschieden verhalten können: Es treten Hoch- oder Tieffeldverschiebungen beim Metallieren auf, deren Werte sich von einigen ppm bis zu einigen Hundert ppm erstrecken und weniger von der Geometrie am C-Atom als von der Natur der Substituenten abzuhängen scheinen (siehe auch die *Tabellen 2* und *3*). Wie auch aus der Diskussion in *Abschnitt D* hervorgehen wird, ist eine Erklärung dieser Effekte schwierig.

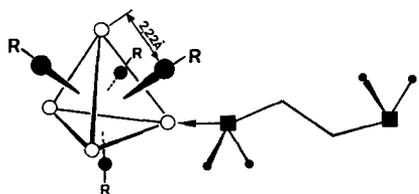
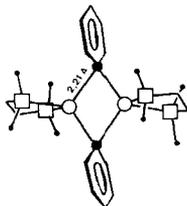
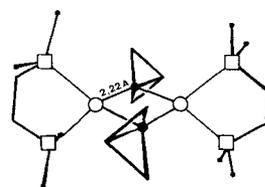
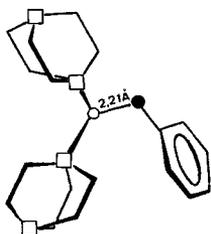
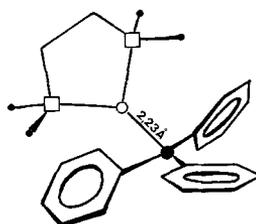
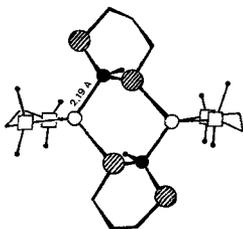
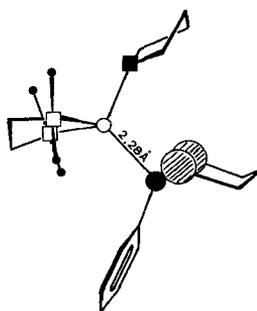
Klare Zusammenhänge zwischen der Struktur der lithiierten Derivate verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe und den gefundenen C, Li-Kopplungskonstanten und Signalmultiplizitäten sehen wir dagegen auf Anhieb: *a*) Wie die C, H- und die C, C-Kopplungen, nimmt auch die C, Li-Kopplung mit wachsendem s-Charakter der Bindung zu, also von Alkyl- über Cyclopropyl- zu Vinyl- und Aryl-Lithium-Derivaten; *b*) die C, Li-Kopplung nimmt mit abnehmendem Aggregationsgrad zu, also wenn die Zahl der nächsten Nachbarn der beiden koppelnden Kerne abnimmt. In einem Dimer (Quadrat) gibt es vier äquivalente C, Li-Abstände, in einem Tetramer (Tetraeder) drei äquivalente kurze und einen langen C, Li-Abstand und in einem Hexamer (Oktaeder) gibt es schliesslich deren drei kurze und drei lange (siehe *Tab. 1* und *Schema 3*). In einem «fluktuierenden» Tetramer tritt Kopplung mit vier äquivalenten Partnern auf (9- bzw. 13-Liniensystem ( $^6\text{Li}$  bzw.  $^7\text{Li}$ ) im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum [15]); dadurch erniedrigt sich die Grösse der gemessenen, mittleren Kopplungskonstante im Vergleich zum Dimer (4–6 Hz vs. 8 Hz, siehe *Tab. 5*, A. 1); falls derartige Abschätzungen zulässig sind, extrapoliert man für ein Monomeres – bisher nicht bewiesen – eine  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Kopplungskonstante von ca. 16 Hz<sup>12)</sup>; *c*) die C, Li-Kopplung ist schliesslich bis zu sehr tiefer Temperatur in den Fällen nicht nachweisbar, in welchen man annehmen darf, dass ein Kontakt-Ionenpaar vorliegt (Acetylide und  $\pi$ -Derivate, siehe *Tab. 5*).

Von einigen der von uns NMR.-spektroskopisch untersuchten Lithiumderivate sind Kristallstrukturen bekannt. Diese sind in *Schema 3* dargestellt. Es handelt sich um Vertreter aller vier Typen A–D der *Tabelle 5*. Für uns überraschend ist die geringe Variation im C, Li-Abstand von 2,19–2,28 Å, sogar bei so verschiedenen Aggregationsgraden der Spezies und bei so verschiedenen Geometrien der carbanionischen Zentren. Offensichtlich ist also zur Zeit die C, Li-Kopplungskonstante eine feinere Sonde für Unterschiede in der Natur der C, Li-Bindung als der Atomabstand.

<sup>12)</sup> Berechnungen von *Schleyer et al.* ergaben für ein monomeres Methylithium in der Gasphase eine  $^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}$ -Kopplungskonstante von 116 Hz (oder entsprechend  $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 44$  Hz); aus diesen Rechnungen folgt auch, dass die Li, C-Kopplungskonstante mit zunehmendem Aggregationsgrad abnimmt [29].

Wir nehmen an, dass sich der beschriebene Zusammenhang zwischen Struktur und C, Li-Kopplungen auch für andere Lithiumorganyle als die hier beschriebenen bestätigen wird und sich als ein nützliches Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung dieser Verbindungsklasse in Lösung bewähren wird, obwohl wir uns darüber im klaren sind, dass es Übergänge zwischen den verschiedenen Typen gibt (siehe z. B. 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian [5] [7], *Schema 3* und *Tab. 5*, Typ C. 2 und D).

Schema 3


 (Alkyl-Li · NR<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [23]

 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li · TMEDA)<sub>2</sub> [24]

 (1-Li-Bicyclo[1.1.0]butan · TMEDA)<sub>2</sub> [27]

 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Li · DABCO)<sub>n</sub> [25]

 ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CLi · TMEDA) [25]

 (2-Li-2-CH<sub>3</sub>-1,3-dithian · TMEDA)<sub>2</sub> [6]

 (2-Li-2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-1,3-dithian · TMEDA · THF) [7]

● CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>-Gruppen an N- oder O-Atomen; ● Lithiertes C-Atom (markiert und im <sup>13</sup>C-NMR. beobachtet); ○ Lithium; ◐ S-Atom; □ N-Atom; ■ O-Atom; DABCO = Diazabicyclooctan; TMEDA = Tetramethyläthylendiamin.

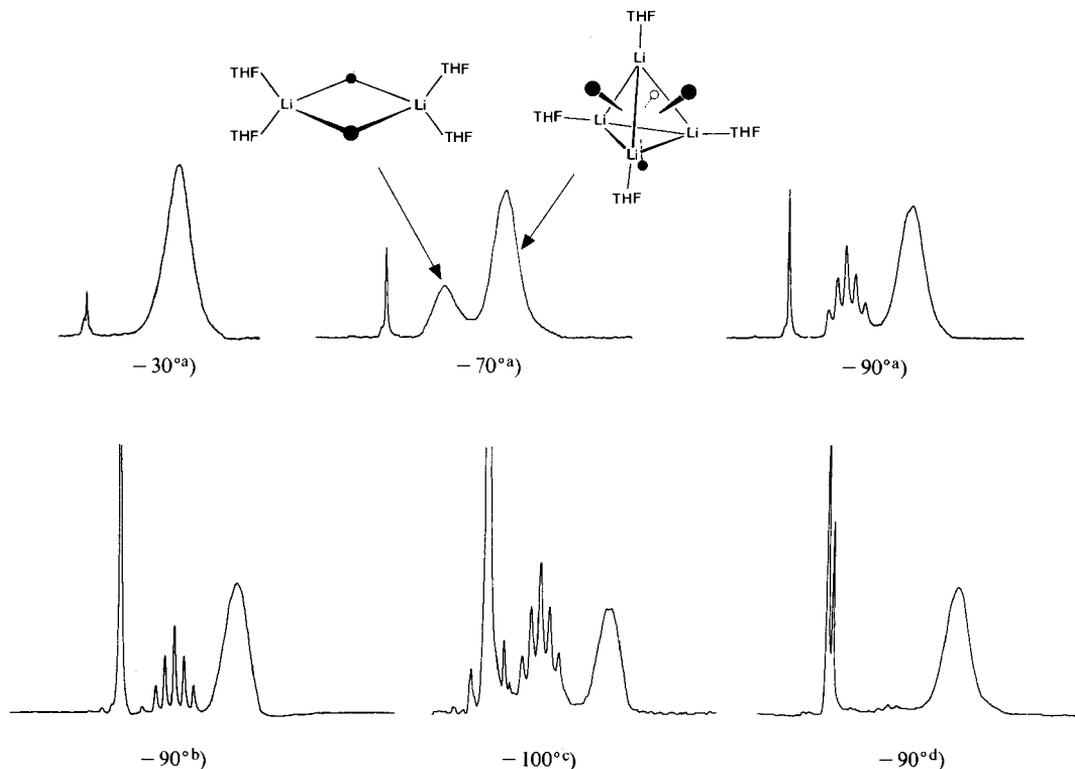
**D) Diskussion einiger ausgewählter Lithiumverbindungen.** – *Butyllithium*. Als wichtigstes Reagens der lithiumorganischen Chemie war Butyllithium schon sehr oft Gegenstand von Untersuchungen über die Struktur von Lithiumorganylanen in Lösung. Dabei kamen die verschiedenen Arbeitsgruppen übereinstimmend zu folgendem Resultat: Butyllithium ist in Lösung stets aggregiert und liegt in Kohlenwasserstoffen als Hexamer und in basischen Lösungsmitteln (Äther, Amine) als Tetramer vor [30]. Mittels NMR.-Spektroskopie konnten wir nun erstmals in Tetrahydrofuran (THF) und Dimethyläther (DME) Butyllithium-Dimere nachweisen (Fig. 2). Dabei zeigte sich, dass die Intensität des von Dimeren herrührenden Quintupletts bei abnehmender Temperatur zunahm. Dies bedeutet, dass beim Abkühlen immer mehr höhere Aggregate zu Dimeren desaggregiert werden, das in *Schema 4* gezeigte Gleichgewicht verschiebt sich also nach rechts. Auf den ersten Blick ist die Desaggregation beim Abkühlen ein Widerspruch, bezieht man aber die an den Li-Atomen der Aggregate fixierten Lösungsmittelmolekeln mit in die Betrachtung ein, so wird ja umgekehrt beim Aufwärmen das Gleichgewicht von der Seite mit zwei Teilchen auf die Seite mit fünf Teilchen verschoben (Entropieerhöhung)<sup>13</sup>).

Für die praktische Anwendung von Alkylolithiumverbindungen ist das gefundene Verhalten des Butyllithiums wahrscheinlich von grosser Bedeutung: Durch die Änderung der Temperatur werden nicht nur die relativen Geschwindigkeiten von konkurrierenden Reaktionen beeinflusst, sondern das Reagens liegt auch verschieden stark aggregiert, also in verschiedener Form, vor. Vergleicht man zum Beispiel die beiden Spezies in *Schema 4* (siehe auch *Schema 3*), so erwartet man für das Dimere eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem Tetrameren, da die C- und Li-Atome des Dimeren viel leichter zugänglich sind. Im Dimeren ist zudem jedes C-Atom von zwei Li-Atomen, im Tetramer jedoch von drei «neutralisiert», woraus eine höhere Partialladungsdichte und damit eine relative Verschiebung von Nucleophilie und Basizität resultieren dürfte. Diesen Temperatureffekt nutzt man in der Praxis häufig aus!

Durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung konnte in weiteren Experimenten gezeigt werden, dass der Zusatz eines Kohlenwasserstoffs wie Hexan die Bildung des Dimeren beim Abkühlen hemmt, dass aber im Gegensatz dazu Lösungsmittel mit guten Donor-Eigenschaften, wie z.B. TMEDA, das Gleichgewicht in *Schema 4* nach rechts verschieben (siehe Fig. 2). Die Aktivierung von Metallierungsreagentien durch Zugabe solcher Donoren wird ebenfalls häufig in der Praxis angewendet!

*Bicyclobutylithium (4c)*. <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren von Bicyclobutylithium sind in *Figur 3* dargestellt. Man sieht, dass diese Spezies wie im Kristall ([27], *Schema 3*) als Dimer vorliegt und zu einem kleinen Teil höher aggregiert ist. Gibt man zur Lösung von **4c** Butyllithium, so erhält man mindestens vier verschiedene, zum Teil höhere Aggregate, die bei einem ca. 2,5fachen Butyllithium-Überschuss in zwei

<sup>13</sup>) Den gleichen Effekt haben auch *Jackman et al.* am Lithium-1-phenyl-2-methyl-1-propen-1-olat beobachtet: es liegt in pyridinhaltigen Medien bei höherer Temperatur als Tetramer (*Würfel* [3] [4]) vor, neben dem sich beim Abkühlen immer mehr Dimer ausbildet. Wir danken Herrn Prof. *L. M. Jackman* für die Mitteilung dieser bisher unveröffentlichten Ergebnisse und für eine interessante Diskussion über das Thema «Aggregate».

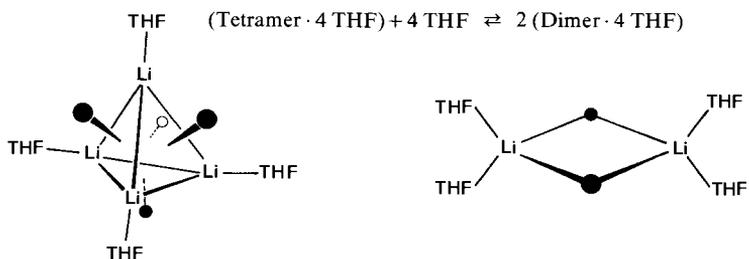


a) Butyllithium in reinem THF. b) In MeOMe. c) In THF/1 Mol-Äquiv. TMEDA. d) In THF/Hexan 6:1

Fig. 2. Temperatur- und Lösungsmittel-abhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren von  $^6\text{Li}$ - $^{13}\text{CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$  (Butyllithium, 1c)

Das bei tiefer Temperatur an Intensität zunehmende, zu einem Quintuplett aufspaltende Tieffeldsignal bei 12,4 ppm wird dem Dimer, das breite Hochfeldsignal bei ca. 10,3 ppm dem Tetramer zugeordnet. Danach liegen dimer-reiche Lösungen bei tiefer Temperatur und in Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen im Solvens vor (vgl. Schema 4). Das Signal ganz links im Spektrum ist dasjenige des Butans bei 14,5 ppm.

Schema 4



7-Liniensysteme übergehen, welche um eine Kopplungskonstante gegeneinander verschoben sind. An Hand dieser Interpretation wäre das ein Nachweis von nicht fluktuierenden Tetrameren im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum (siehe auch *Tab. 1*). Es dürfte

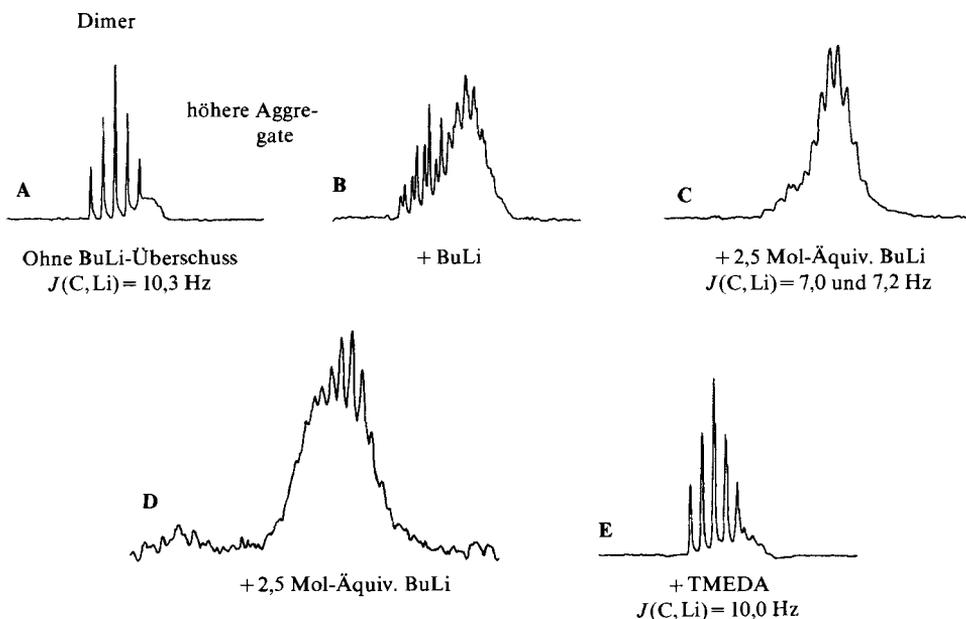
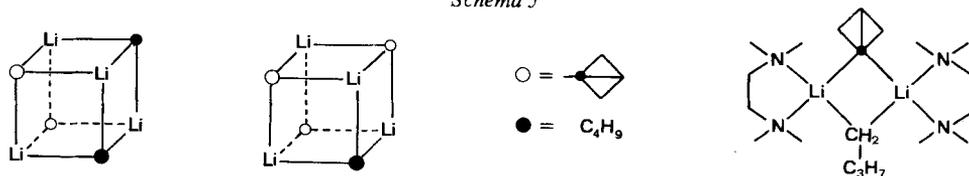


Fig. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren von **4c**. Einfluss der Zugabe von  $^6\text{Li-C}_4\text{H}_9$  (Butyllithium) zu einer Lösung von  $[1-^{13}\text{C}]$ -1-Lithio-bicyclo[1.1.0]butan (**4c**) in THF bei  $-90$  bis  $-100^\circ$ . Das Dimer (siehe *Schemata 3* und *5*) liefert ein Quintuplett bei  $-14,9$  ppm in THF (A) und bei  $-15,5$  ppm nach TMEDA-Zugabe (E). Butyllithium bildet mit **4c** offensichtlich höhere gemischte Aggregate (B und C), die von TMEDA aufgebrochen werden (siehe *Schema 5*). Die Signale A, B, C, E sind bei 25,16 MHz, das Signal D bei 78-MHz-Messfrequenz (gleiche Lösung wie C) erhalten worden.

sich dabei um gemischte Aggregate des in *Schema 5*, links, skizzierten Typs handeln. Gibt man nun zu dieser «Mischung» Tetramethyläthylendiamin (TMEDA), so desaggregieren die Tetrameren momentan zu Dimeren, die wahrcheinlich aus Butyllithium und Bicyclobutylithium zusammengesetzt sind (*Shusma 5*, rechts, und Quintuplett in *Fig. 2*, rechts unten; vgl. Kristallstruktur in *Shusma 3*).

Auch andere Cyclopropyllithium-Derivate, wie zum Beispiel, **2c** und **3c** liegen bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran als Dimere vor.

Schema 5



**Phenyllithium (8c).** Das Phenyllithium ist eine der bestuntersuchten Organolithiumverbindungen. Es gehört zum Typ **B** der  $\sigma$ -gebundenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffderivate (Tab. 5). Schon Wittig *et al.* [31] und Waack *et al.* [32] haben mittels ebullioskopischen und dampfdruckosmotischen Untersuchungen in Äthern eine Dimerstruktur für das Phenyllithium nachgewiesen. Im Jahre 1978 veröffentlichten dann Thönnies & Weiss eine Röntgenstrukturanalyse, in der sie das Dimere mit TMEDA, wie es auch in Schema 3 dargestellt ist [24], beschrieben. Schliesslich haben neulich Schleyer *et al.* aus Rechnungen das Phenyllithiumdimer (mit je einer Wassermolekel pro Li-Atom) als stabilste Form erhalten [33]. Unsere NMR.-Messungen lieferten das in Figur 4 dargestellte Signal, ein Quintuplett, das wiederum für eine dimere Struktur spricht. Dieses Resultat ergibt also eine Übereinstimmung der Kristallstruktur, der berechneten Gasphasenstruktur und der Struktur in Lösung. Inzwischen fanden auch Jackman *et al.*<sup>11)13)</sup> mittels NMR.-Spektroskopie, aber aus Relaxationszeitmessungen, eine Dimerstruktur für das Phenyllithium in Lösung.

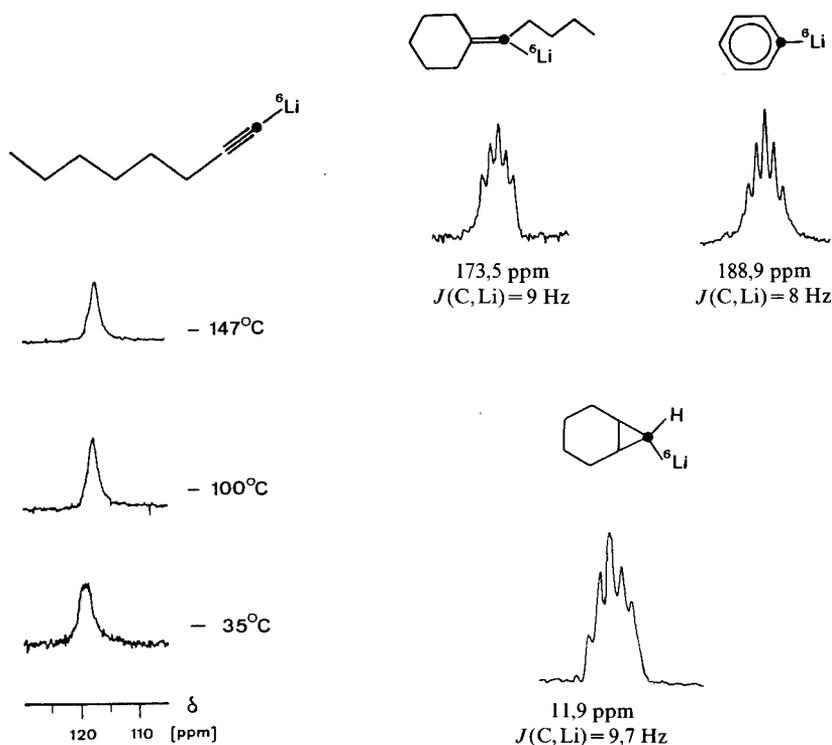
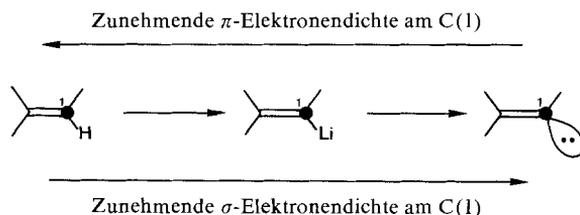


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Signale der  $^6\text{Li}$ -substituierten C-Atome von Phenyllithium **8c** (bei  $-118^\circ$ , rechts oben), vom Vinylithiumderivat **6c** ( $-112^\circ$ , Mitte oben) und vom 7-Lithio-norcaran **2c** ( $-100^\circ$ , rechts unten) und von 1-Lithio-octin **9c** (bei 3 verschiedenen Temperaturen, links).

Aufnahmebedingungen siehe im *Exper. Teil*. Das Phenyllithium liegt wie im Kristall [24] dimer vor, ebenso das Vinyl- und das Cyclopropylderivat (alle in THF). Beim Li-Acetylid **9c** tritt in einem Temperaturbereich von mehr als  $100^\circ$  kaum eine Veränderung des Signals auf; vermutlich liegt eine Li,C-Kontakt-Ionenpaar-Bindung vor (vgl. Typ **D**, Tab. 5).

Neben dem Phenyllithium konnten auch andere Verbindungen des Typs B, wie zum Beispiel das Vinylithiumderivat **6c**, als Dimere in Lösung nachgewiesen werden (siehe *Fig. 4*). Die charakteristische, schon früher beschriebene Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta(\text{H, Li})$  des  $^{13}\text{C}$ -Signals von vinylischen, arylischen und acetylenischen C-Atomen beim Übergang von der C, H- zur C, Li-Verbindung (siehe *Tab. 2*) ist unseres Wissens bisher nicht qualitativ gedeutet worden. Wir sehen hier einen Zusammenhang mit dem Ergebnis von *ab initio*-Rechnungen von *Streitwieser et al.* [34], die für den Übergang von Äthylen zum Vinylanion – und in abgeschwächter Form auch zum Vinylithium – einerseits eine Zunahme der  $\sigma$ -Elektronendichte am deprotonierten C-Atom, andererseits aber eine sehr starke Abnahme der  $\pi$ -Elektronendichte, also eine Polarisierung weg vom betrachteten C-Atom vorher-sagen (siehe *Schema 6*).

Schema 6. Veränderung der Elektronendichteverteilung bei der Deprotonierung an einem vinylischen Zentrum. Mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten (H  $\rightarrow$  Li  $\rightarrow$  einsames Elektronenpaar) nimmt die  $\sigma$ -Elektronendichte am carbanionischen Zentrum zu, aber gleichzeitig verringert sich die Elektronendichte im  $\pi$ -System [34].

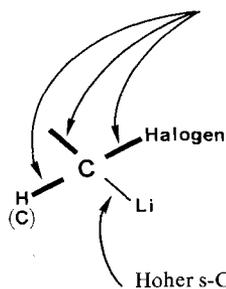


Der dabei erwartete grosse paramagnetische Anteil der chemischen Verschiebung dürfte den Wert der durch die erhöhte Elektronendichte resultierenden diamagnetischen Abschirmung bei weitem übertreffen, was zu der beobachteten Tieffeldverschiebung im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des Phenyllithiums, der Vinylithiumverbindungen und auch des Lithium-Acetylids führen dürfte.

*Carbenoide.* Auch die neuen Ergebnisse bestätigten die schon früher von uns gemachten Beobachtungen über diese ungewöhnliche Klasse von Lithiumorganylen [10–12]. In *Schema 7* sind die aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten gezogenen Schlüsse nochmals zusammengefasst. Wir haben dem nichts beizufügen. An dieser Stelle wollen wir nur auf einige «neue Überraschungen» hinweisen. Die «konstante» C, Li-Kopplungskonstante von 16,3–17,0 Hz (*Tab. 3*)<sup>12</sup> wurde auch bei Halogen-cyclopropyl- und bei vinylischen Carbenoiden gefunden! Weder Zahl noch Art des Halogens scheint auf die Kopplungskonstante einen Einfluss zu haben. Über die C, H- und C, C-Kopplungskonstanten von Cyclopropanen wurden schon zahlreiche Berechnungen angestellt, auch liegen viele Messungen vor [35]. Sie kommen allesamt zum Ergebnis, dass die exocyclischen Bindungen *ca.* 33% s-Charakter (also wie  $\text{sp}^2$ ) und die Ringbindungen dafür zusätzlich mehr p-Anteil haben. Dies führt erfahrungsgemäss zu einer kleineren als der für zwei  $\text{sp}^3$ -Zentren erwarteten C, C-Kopplungskonstanten von 10–15 Hz statt der in Äthanderivaten üblichen 35–40 Hz. Der von uns gemessene Wert von  $<0,1$  Hz für **27/28c** zeigt, dass dieser

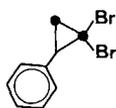
Effekt im Lithium-Derivat noch verstärkt wird. Sicherlich trägt aber auch die starke *Fermi*-Kontaktwechselwirkung zwischen dem C- und dem Li-Atom zu dieser ungewöhnlich kleinen Kopplungskonstante bei [35]. Wie aus *Schema 7* und *Tabelle 4* ersichtlich, zeigen aber nicht nur die Carbenoide **27c** und **28c**, sondern auch das halogenfreie Lithiumcyclopropanderivat **3c** keine C, C-Kopplung!

*Schema 7*



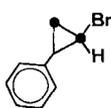
Erhöhter *p*-Charakter der Bindungen zum carbenoiden C-Atom  
daher: stärkere Polarisation der C, X-Bindungen  
daher: Entschirmung des C-Atoms (Tiefeldverschiebung) (siehe *Tab. 3*)  
daher: verringerte  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen (siehe *Tab. 4*)

Hoher s-Charakter, daher grosse  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Kopplungen (siehe *Tab. 3* [29])

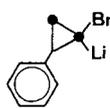


**27b**  
 $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 13 \text{ Hz}$

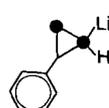
(siehe *Tab. 4*)



**27a**  
12 Hz



**27/28c**  
< 0,5 Hz



**3c**  
< 0,5 Hz

$\alpha$ -Schwefel- und  $\alpha$ -selensubstituierte Lithiumverbindungen, die ebenfalls dem Typ C angehören, werden in einer separaten Mitteilung diskutiert werden [5].

*Lithiumphenylmethane (Typ D)*. Arylmethylanion-Derivate sind gut untersuchte Spezies. Die chemische Verschiebung des lithiierten, carbanionischen C-Atoms wird von zwei Faktoren bestimmt: Einerseits durch die ( $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ )-Umhybridisierung bei der Deprotonierung (starke Tiefeldverschiebung) und andererseits durch die, von der «Anionisierung» resultierende  $\pi$ -Elektronendichte, die die NMR-Signale in Richtung höherem Feld verschiebt. Daraus ergibt sich auch die Reihenfolge:  $\delta$  (Triphenylmethylithium) >  $\delta$  (Diphenylmethylithium) >  $\delta$  (Benzylithium) [36] [37].

Unsere  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Untersuchungen zeigten bei keiner der drei genannten Lithiumorganyle  $^{13}\text{C}$ ,  $^6\text{Li}$ -Kopplung, obwohl wir diese Spezies in Dimethyläther bis auf eine Temperatur von  $-150^\circ$  vermessen konnten. Dies steht im Einklang mit einer ionischen Natur der C, Li-Bindung, auf die bei diesem Strukturtyp auch aus anderen Befunden geschlossen wurde [30] [36–38]. Auch in den Lithiumacetylenen liegt wahrscheinlich dieser Bindungstyp vor (siehe *Fig. 4* und *Tab. 5*).

Wir danken Herrn Prof. J. F. M. Oth und Herrn Dr. B. Jaun für die Erlaubnis zur Benützung eines *Varian XL-100*-Spektrometers und für hilfreiche Anleitung und Betreuung bei den Messungen. Herrn

Prof. R. R. Ernst vom Physikalisch-chemischen Laboratorium der ETH sind wir für die Bereitstellung eines *Varian-CFT-20-NMR*-Praktikumgerätes während der Semesterferien zu Dank verpflichtet. Frau L. Gologowski danken wir für die Messung der Massenspektren. Wertvolle, anregende Diskussionen hatten wir unter anderem mit folgenden Kollegen: Dr. R. Amstutz, Dr. H. Siegel und den Herren Professoren E. L. Eliel, L. M. Jackman, J. M. Lehn, K. Müllen, J. F. M. Oth und P. v. R. Schleyer. Für die Durchführung einiger Versuche danken wir Herrn Dr. H. Siegel, der uns dieses Arbeitsgebiet erschliessen half.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** – Schmelzpunkte: *Tottoli*-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma *Büchi AG*, unkorrigiert. – IR.-Spektren: *Perkin-Elmer 297* Infrarot-Gitterspektrometer. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *Varian EM 390*. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: *Varian CFT 20*- und *XL 100*-Spektrometer (Tiefemperaturspektren). Die NMR.-Daten sind  $\delta$ -Werte in ppm, bezogen auf TMS, THF (Tiefeldsignal = 67,96 ppm), 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF, Tiefeldsignal = 75,38 ppm) oder Dimethyläther (DME, 60,05 ppm) als interne Standards, siehe die jeweilige Angabe. Die Kopplungen sind angegeben in Hz. Das Verhältnis der Kopplungen  $J(^7\text{Li}, ^{13}\text{C})$  und  $J(^6\text{Li}, ^{13}\text{C})$  entspricht dem der gyromagnetischen Verhältnisse  $\gamma$ ;  $\gamma(^7\text{Li}) = 10,396 \cdot 10^{-7} \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\gamma(^6\text{Li}) = 3,9366 \cdot 10^{-7} \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$  [36], demnach ist  $J(^7\text{Li}, ^{13}\text{C}) = 2,641 \cdot J(^6\text{Li}, ^{13}\text{C})$ . – Massenspektren: *Varian MAT 111* (GC.-MS.-System) und *Hitachi-Perkin-Elmer RMU 6 M*, *m/z*-Werte relative Intensitäten in Klammern. – Gas-Chromatographie: *Carlo Erba Fractovap 2457*, Trennsäulen OV 101 und SE 52. – Die Lösungsmittel wurden zur Absolutierung über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Alle übrigen Chemikalien wurden vor Gebrauch gereinigt. [ $^{13}\text{C}$ ]-Chloroform (**14b**) und [ $^{13}\text{C}$ ]-Tetrachlormethan (**17b**) wurden von der Fa. *Merck, Sharp & Dohme* gekauft. Die Gefässe, NMR.-Röhren, Spritzen und Nadeln wurden vor Gebrauch bei  $140^\circ$  im Trockenschrank ausgeheizt.

**Zubereitung der Messproben.** – In eine ausgeheizte 10 mm-NMR.-Röhre mit Septumkappe wurden ca. 0,3 mmol  $^{13}\text{C}$ -markierte Substanz unter Ar eingewogen. Dazu wurden dann mit einer Spritze 0,3 ml ( $\text{D}_8$ )Tetrahydrofuran und 1,7 ml Lösungsmittel (abs. THF, MTHF oder DME). Danach wurde das Rohr an einer Ar-Leitung (leichter Überdruck) auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und die entsprechende Menge  $\text{Bu}^6\text{Li}$ -Lösung langsam zugegeben. Nach ca. 10 Min. wurde die Probe vorsichtig gemischt (zu rasches Mischen oder direkte rasche Zugabe des Reagens kann zu einer starken Erwärmung der Probe und zum Zerfall der zu erzeugenden Spezies führen).

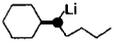
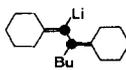
**Aufarbeitung der Messproben.** Normalerweise wurde am Schluss der Messung entweder ca. 0,2 ml Methanol oder etwas feuchtes THF zugegeben um das Anion zu hydrolysieren. Nach einer extraktiven Aufarbeitung wurden die entstandenen Produkte gas-chromatographisch untersucht.

**Beschreibung einiger spezieller NMR.-Versuche.** – a) *Temperatur- und lösungsmittelabhängige  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Butyllithium 1c.* In *Figur 2* ist das Resultat dieser Messungen dargestellt. Von der nach der weiter unten beschriebenen Methode hergestellten  $^6\text{Li}, ^{13}\text{C}$ -Butyllithiumlösung in Hexan wurden 0,3 ml unter Ar in ein NMR.-Rohr transferiert und das Hexan bei RT. abgezogen. Das entstandene gelbe, viskose Öl wurde auf  $-78^\circ$  gekühlt und vorsichtig mit 0,3 ml ( $\text{D}_8$ )THF und 1,7 ml abs. THF versetzt. Die so erhaltene Probe zeigte die in *Figur 1*, oben, abgebildeten Spektren. Bei  $-30^\circ$  ist ein Multiplett bei 10,77 ppm zu sehen, das bei  $-50^\circ$  sich in zwei Multiplette aufspaltet, ein intensiveres bei ca. 10,4 ppm und ein kleineres bei 12,4 ppm. Beim weiteren Abkühlen spaltet das Signal bei tieferem Feld auf in ein Quintuplett mit einer C, Li-Kopplungskonstante von 7,8 Hz. Die  $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungskonstante beträgt 96 Hz.

Analog wurden die Proben in Dimethyläther, THF mit einem Mol-Äquiv. TMEDA und der Mischung THF/Hexan 6:1 hergestellt. Das Quintuplett hat in DME eine chemische Verschiebung von 12,8 ppm ( $^1\text{J}(\text{C}, \text{Li}) = 8 \text{ Hz}$ ) und in THF/TMEDA 12,7 ppm ( $^1\text{J}(\text{C}, \text{Li}) = 8,0 \text{ Hz}$ ). In THF/Hexan konnte nur sehr wenig vom Dimeren nachgewiesen werden. Das breite Multiplett erscheint hier bei 10,5 ppm, in DME bei 10,6 und in THF/TMEDA bei 10,4 ppm.

b) *Spektren von Bicyclo[1.1.0]butyllithium (4c).* Eine 0,15M Lösung von **4c** in THF zeigt bei  $-90^\circ$  das in *Figur 3* mit A bezeichnete Spektrum. Die chemische Verschiebung des Dimeren beträgt  $-14,9 \text{ ppm}$ . Wird nun 1 Mol-Äquiv.  $^6\text{Li}$ -Butyllithium zugegeben, entsteht das mit B bezeichnete Multiplett bestehend aus mindestens vier aufgespaltenen NMR.-Signalen: eines bei  $-14,7 \text{ ppm}$

Tabelle 6. Erzeugung der Lithiumverbindungen 1c–13c<sup>a)</sup>.

Lithiumorganyl	Ausgangssubstanz	Herst.-Methode	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Bemerkungen
 <b>1c</b>	 <b>44</b>	A	Hexan	20	Siehe auch <i>Exper. Teil</i> : Herstellung von Butyllithium
 <b>2c</b>	 <b>2b</b>	A	THF	– 80	
 <b>3c</b>	 <b>3b</b>	A	THF	– 100	
 <b>4c</b>	 <b>4a</b>	B	THF	20	Über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen lassen
 <b>5c</b>	 <b>5b</b>	A	MTHF	– 115	Entsteht zu ca. 10%! Rest <b>6c</b> und <b>7c</b>
 <b>6c</b>	 <b>5b</b>	–	MTHF	– 115	Entsteht bei der Behandlung von <b>5b</b> mit Butyllithium zu ca. 60%
 <b>7c</b>	 <b>5b</b>	–	MTHF	– 115	Entsteht bei der Behandlung von <b>5b</b> mit Butyllithium zu ca. 30%
 <b>8c</b>	 <b>8b</b>	A	THF	– 60	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CLi}$ <b>9c</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$ <b>9a</b>	B	THF/DME	– 80	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CLi}$ <b>10c</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$ <b>10a</b>	B	THF	– 80	
 <b>11c</b>	 <b>11a</b>	B	Hexan	50	Mit je 1 Mol-Äquiv. TMEDA und BuLi 15 Min. auf 50° erwärmt (trotzdem schlechter Umsatz)
 <b>12c</b>	 <b>12a</b>	B	THF	25	BuLi bei – 78° zugegeben, dann 5 Std. auf 25° erwärmt
 <b>13c</b>	 <b>13a</b>	B	MTHF	20	BuLi bei – 78° zugegeben und Messrohr kurz auf Raumtemperatur erwärmen lassen

a) Alle Lithiumorganyle wurden nach der oben angegebenen Methode direkt im 10-mm-NMR.-Rohr erzeugt. Bei der Methode A geschah dies durch einen Halogen/Lithium-Austausch und bei der Methode B durch Deprotonierung mit Butyllithium. Als Lösungsmittel dienten Hexan, Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) und Dimethyläther (DME).

Tabelle 7. Erzeugung der Lithiumcarbenoide **14c–31c**<sup>a)</sup>.

Carbenoid	Edukt	Lösungsmittel	Temp. [°C]
LiCHCl <sub>2</sub> <b>14c</b>	CHCl <sub>3</sub> <b>14b</b>	THF	– 105
LiCHBr <sub>2</sub> <b>15c</b>	CHBr <sub>3</sub> <b>15b</b>	THF	– 100
LiCHI <sub>2</sub> <b>16c</b>	CHI <sub>3</sub> <b>16b</b>	THF	– 100
LiCCl <sub>3</sub> <b>17c</b>	CCl <sub>4</sub> <b>17b</b>	THF	– 105
LiCBr <sub>3</sub> <b>18c</b>	CBr <sub>4</sub> <b>18b</b>	THF	– 100
LiCl <sub>3</sub> <b>19c</b>	CHI <sub>3</sub> <b>19a</b>	MTHF	– 110
CH <sub>3</sub> –CBr <sub>2</sub> Li <b>20c</b>	CH <sub>3</sub> –CBr <sub>3</sub> <b>20b</b>	THF	– 100
 <b>21c</b>	 <b>21b</b>	THF	– 110
 <b>22c</b>	 <b>22b</b>	THF	– 110
 <b>23c</b>	 <b>23b</b>	THF	– 100
 <b>24c</b>	 <b>24b</b>	THF	– 80
 <b>25c</b>	 <b>25b</b>	THF	– 100
 <b>26c</b>	 <b>26b</b>	THF	– 100
 <b>27c</b> <i>trans</i>	 <b>27b</b>	THF	– 110
 <b>28c</b> <i>cis</i>	 <b>28b</b>	THF	– 110
 <b>29c</b>	LiCHCl <sub>2</sub> <b>14c</b>	THF	– 95
 <b>30c</b>	 <b>30b</b>	MTHF	– 123
 <b>31c</b>	 <b>31b</b>	THF	– 100

<sup>a)</sup> Alle Lithiumcarbenoide wurden direkt im 10 mm-NMR.-Rohr erzeugt. Es geschah dies meist durch einen entsprechenden Halogenlithium-Austausch mit Butyllithium. Als Lösungsmittel wurden Tetrahydrofuran (THF) und 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) verwendet. **19c** erhielt man durch Deprotonierung von **19a** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA). **29c** entsteht beim Aufwärmen einer Messlösung von **14c** auf – 95°; das sich bildende Dimere des Monochlorcarbens wird sofort durch anwesende Lithiumverbindungen zu **29c** umgesetzt.

( $^1J(\text{C}, \text{Li}) = 10,1 \text{ Hz}$ ), eines analog oben bei  $-14,9 \text{ ppm}$  ( $^1J(\text{C}, \text{Li}) = 10,3 \text{ Hz}$ ) und wahrscheinlich 2 Mehrlieniensysteme bei *ca.*  $-16,0 \text{ ppm}$ . Wird immer mehr Butyllithium zugegeben, so verschwinden die beiden Quintuplette bei  $-14,7$  und bei  $-14,9 \text{ ppm}$ , und entsteht das mit C bezeichnete Spektrum (Fig. 3). Wie mit Hilfe eines  $75 \text{ MHz-}^{13}\text{C-NMR-Spektrums}$  (D) gezeigt werden konnte, handelt es sich dabei um zwei 7-Liniensysteme bei  $16,2$  und  $16,5 \text{ ppm}$ , die um den Wert der C, Li-Kopplungskonstante ( $7,0$  und  $7,2 \text{ Hz}$ ) gegeneinander verschoben sind. Wird nun ein Mol-Äquiv. TMEDA zugegeben, so entsteht das Spektrum E. Dieses Quintuplett erscheint bei  $-15,15 \text{ ppm}$  mit einer C, Li-Kopplungskonstante von  $10,0 \text{ Hz}$  (bei  $-100^\circ$ ).

**Behandlung von  $[1\text{-}^{13}\text{C}]\text{-}1\text{'-Brommethylencyclohexan}$  (5b) mit Butyllithium.** Wird zu einer  $0,15 \text{ M}$  Lösung von 5b in MTHF bei  $-115^\circ$  vorsichtig 1 Mol-Äquiv. Butyllithium zugegeben, so bildet sich nicht ausschliesslich das Lithium-Derivat 5c: Dieses kann nur zu *ca.* 10% nachgewiesen werden; daneben treten noch zwei weitere Lithiumverbindungen  $[1\text{'-}^{13}\text{C}]\text{-}1\text{'-Lithiumpentyliden-cyclohexan}$  (6e) und  $[1,2\text{-}^{13}\text{C}]\text{-}1,2\text{-Dicyclohexyliden-}1\text{-hexyllithium}$  (7c) auf. Die erste (6e) entsteht als Hauptprodukt zu *ca.* 60% und das doppelt markierte 7c zu etwa 30%. Identifiziert wurden diese Verbindungen durch Protonierung mit Methanol bei  $-115^\circ$  und anschliessender GC./MS.-Analyse des Gemisches.

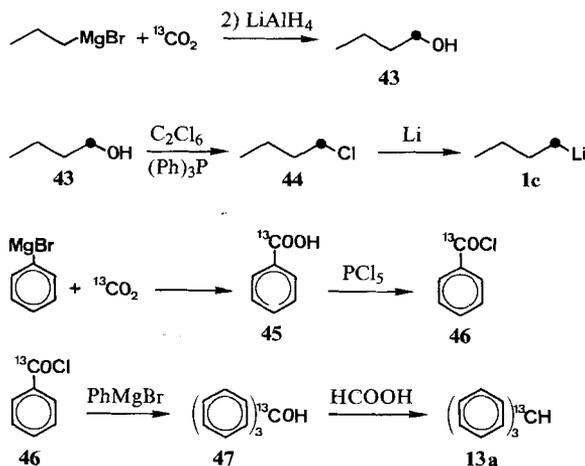
**Herstellung der  $^{13}\text{C}$ -markierten Vorläufer** (siehe auch Schema 1 und 2). – **Herstellung von  $^6\text{Li}$ -Butyllithium.** In die Apparatur aus Zweihalskolben mit Tropftrichter, Spezialnutsche zum Filtrieren unter Schutzgas und Magnetrührer wurden  $30 \text{ ml}$  abs. Hexan und  $1,2 \text{ g}$  ( $0,2 \text{ mol}$ ) in kleine Stücke geschnittenes  $^6\text{Li}$ -Metall gegeben. Dann wurde die ganze Apparatur unter Ar gesetzt, auf  $30^\circ$  erwärmt und bei dieser Temperatur  $9,25 \text{ g}$  ( $0,1 \text{ mol}$ ) Butylchlorid so langsam zugetropft, dass die Innentemp.  $30^\circ$  nie überstieg. Der Einlauf dauerte normalerweise *ca.* 3 Std. Nach 24 Std. Stehenlassen bei RT., wurde das violette Gemisch durch die Glasfritte filtriert, mit  $10 \text{ ml}$  abs. Hexan nachgewaschen und die klare, farblose Lösung i.V. eingedampft, um evtl. noch vorhandenes Butylchlorid und Kupplungsprodukte zu entfernen. Der farblose, ölige Rückstand wurde schliesslich in  $50 \text{ ml}$  abs. Hexan gelöst. Der BuLi-Gehalt dieser Lösung wurde nach der Methode von Koforn [39] bestimmt. Er betrug  $1,06$  bis  $1,32 \text{ mmol/ml}$ , was einer Ausbeute von 53 bis 66% entspricht.

**Herstellung von  $[1\text{-}^{13}\text{C}]\text{-}^6\text{Li-Butyllithium}$  (1c).** Dieses wurde nach der obigen Vorschrift aus  $[1\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Butylchlorid}$  (44) hergestellt.

**Herstellung von  $[7\text{-}^{13}\text{C}]\text{-}7\text{-Bromnorcaran}$  (2b).** Siehe 21a bzw. 22a.

**Herstellung von  $[1,3\text{-}^{13}\text{C}]\text{-}1\text{-Brom-}2\text{-phenylcyclopropan}$  (3b).** Diese Verbindung wurde aus einer mit Methanol versetzten Messprobe des Carbenoids 27c isoliert. Es handelte sich dabei um das *trans*-Isomere. –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ):  $22,2$  (*d*, C(2));  $21,53$  (*d* × *d*,  $^1J(\text{C}, \text{C}) = 12$ ,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 172$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ );  $18,82$  (*d* × *t*,  $^1J(\text{C}, \text{C}) = 12$ ,  $^{13}\text{C}(3)$ ). Die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. – MS.:  $200$  (4),  $198$  (4,  $M^+$ ),  $119$  (100,  $M^+ - \text{Br}$ ),  $92$  (9),  $91$  (9).

Schema 8



Vom *cis*-Isomeren [1,3-<sup>13</sup>C]-1-Brom-2-phenylcyclopropan konnte ein <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum gemessen werden, da es einmal zusammen mit **3b** aus einer Messprobe anfiel. – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 26,93 (*d*, C(2)); 23,92 (*d* × *t*, <sup>1</sup>J(C,C) = 13, <sup>13</sup>C(1)); 14,14 (*d* × *t*, <sup>1</sup>J(C,C) = 13, <sup>13</sup>C(3)).

**Herstellung von <sup>13</sup>C-Bicyclo[1.1.0]butan (4a).** Die Apparatur, die zur Herstellung von **4a** verwendet wurde, bestand aus einem 50-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, daran angeschlossenen eine Kühlfalle (gekühlt mit flüssigem N<sub>2</sub>), und einem Blasenähler. Durch starkes Rühren wurden 1,5 g (66 · 10<sup>-3</sup> Atom-Grammen) Natrium in 15 ml siedendem Dioxan zerteilt. Innerhalb 10 Min. wurden 2,0 g (12 mmol) [1-<sup>13</sup>C]-1-Brom-2-chlormethylcyclopropan (**42**) zugetropft, wobei ein schwacher N<sub>2</sub>-Strom (ca. 1 Blase/s) durch die Apparatur geleitet wurde. Die unterdessen dunkelblau gewordene Lösung wurde weiter mit N<sub>2</sub> gespült und 2 Std. lang unter Rückfluss erhitzt. In der Kühlfalle hatte sich dabei etwa 1 ml Substanz angesammelt. Die Kühlfalle (bei -196°), ein kurzes Stück PVC-Schlauch, ein Dreiweghahn und ein 5 ml Kölbchen (bei RT.) wurden nun evakuiert und das Bicyclobutan vorsichtig ins Kölbchen überdestilliert. Die nach Zusatz von 1 ml (D<sub>8</sub>)THF erhaltene Stammlösung wurde zur Analyse und für die NMR.-Versuche eingesetzt. Sie enthielt (nach GC.) 29% **4a**, 67% (D<sub>8</sub>)THF und ca. 4% Dioxan. Die Ausbeute an <sup>13</sup>C-markiertem Bicyclobutan (**4a**) betrug somit 0,43 g (65%). – <sup>1</sup>H-NMR. ((D<sub>8</sub>)-THF): 1,55–1,45 (*m*, 2 H, 2 H<sub>exo</sub>); 1,35 (*m*, J(C,H) = 204, <sup>3</sup>J(H,H) = 10 (Kopplung zum H<sub>exo</sub>)); 0,5 (*s*, 2 H, 2 H<sub>endo</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR. ((D<sub>8</sub>)THF): 30,4 (*d* × *t*, J(C,C) = 21,4, CH<sub>2</sub>); -4,44 (*d*, J(C,H) = 205, <sup>13</sup>CH). – MS.: 55 (100, M<sup>+</sup>), 54 (100), 53 (25), 40 (90), 39 (50), 29 (28), 28 (81), 27 (68).

**Herstellung von [1'-<sup>13</sup>C]-1'-Brommethylidencyclohexan (5b).** Eine Lösung von 290 mg (1,13 mmol) [1'-<sup>13</sup>C]-1'-Dibrommethylidencyclohexan (**30b**) in 15 ml abs. THF wurde auf -105° gekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit 1,4 ml (2,2 mmol) BuLi-Lösung versetzt. Nach 10 Min. stehenlassen bei -100 bis -105° wurde das Gemisch auf einmal mit 0,5 ml Methanol versetzt, wobei es gallertig und trübe wurde. Nach dem Aufwärmen auf RT. wurden 5 ml 1N HCl zugegeben. Nach Trennung der entstandenen zwei Phasen, wurde die wässrige Phase mit 3 × 15 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 5 ml einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen i.V. ergab 184 mg (93,5%) **5b**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3060<sub>w</sub>, 2930<sub>s</sub>, 2860<sub>s</sub>, 1610<sub>w</sub>, 1440, 1445, 1330, 1280, 1230, 980, 855, 680. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 5,83 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 198, 1 H, vinyl. H); 2,5–1,9 (*m*, 4 H, 2 H–C(2,6)); 1,7–1,3 (*m*, 6 H, 2 H–C(3,4,5)). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 144,98 (*s*, 1 C, C(1)); 97,65 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 199, 1 C, <sup>13</sup>C(1')); 35,65 (*t*, 1 C, C(2), *trans* bezüglich Br); 31,16 (*t*, 1 C, C(6), *cis* bezüglich Br); 27,98, 26,79 und 26,32 (3 *t*, 3 C, C(3), C(4) und C(5)). – MS.: 177 (22), 175 (21, M<sup>+</sup>), 135 (12), 133 (11), 96 (100), 82 (6), 68 (40), 67 (28), 55 (26), 54 (19), 42 (12), 41 (15), 40 (13), 39 (16).

**Herstellung von <sup>13</sup>C-Brombenzol (8b).** Zu einer Lösung von 2,62 g (23,3 mmol) *t*-BuOK in 20 ml *t*-BuOH wurde unter Ar die Lösung von 3,28 g (10,6 mmol) Tribromid **35** in 10 ml abs. *t*-BuOH gegeben. Dann wurde das Gemisch 1 Std. lang auf 100° erhitzt und nach dem Abkühlen auf Wasser/Pentan gegossen. Nach mehrmaligem Waschen der Pentanphase mit Wasser und schliesslich mit ges. NaCl-Lösung wurde sie über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand ergab durch vorsichtige Destillation 1,43 g (85%) Brombenzol (**8b**), Sdp.: 95°/140–150 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,1–7,6 (*m*, 5 H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 131,5 (*d*, C(2) und C(6)); 130,5 (*d*, C(3) und C(5)); 127,4 (*d*, C(4)); 122,9 (*s*, <sup>13</sup>C(1)). – MS.: 157 (64, M<sup>+</sup>, Br-Muster), 78 (100), 52 (21), 51 (31), 50 (10).

**Herstellung von [1-<sup>13</sup>C]-Octin (9a).** Nach der von Corey & Fuchs beschriebenen Methode [40] aus dem Dibromid **38** (Rohausbeute über 90%, mittels GC. bestimmt). Die vollständige Trennung des Produktes von allen Lösungsmitteln (vor allem von THF) gelang nur mit Mühe und bei einem grösseren Ansatz. Sdp. 121°/971 mbar. – IR. (CDCl<sub>3</sub>): 3301<sub>s</sub>, 2900, 2110, 1455. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,1 (*m*, 2 H, H<sub>2</sub>C–C≡C); 1,76 (*d* × *t*, <sup>1</sup>J(C,H) = 248, J(H,H) = 2,5, 1 H, H–C(1)); 1,15–1,7 (*m*, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>); 0,9 (*t*, J ≈ 6 (3 H, H<sub>3</sub>C)). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 67,82 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 248, 1 C, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. – Laut Literatur betragen ihre Werte: 84,0 (C(2)); 18,4 (C(3)); 29,2 (C(4)); 29,2 (C(5)); 32,0 (C(6)); 23,4 (C(7)); 14,9 (C(8)) [41]. – MS.: 111 fehlt (< 1%), 85 (31), 84 (7), 71 (25), 70 (14), 69 (6), 57 (40), 56 (23), 55 (12), 43 (100), 41 (39).

**Herstellung von [1-<sup>13</sup>C]-1-Nonin (10a).** Aus 0,3 g (1,05 mmol) [1-<sup>13</sup>C]-1,1-Dibromnonen (**39**) nach [40]; Ausbeute 80 mg (61%) **10a**. Die Reinigung erfolgte durch präp. Gas-Chromatographie (Säule: 4M SE 30). – IR. (CDCl<sub>3</sub>): 3301, 3000–2800, 2110, 1455. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,95–2,25 (*m*, 2 H); 1,75 (*d* × *t*, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,H) = 246, J(H,H) = 2,5); 1,10–1,70 (*m*, 10 H); 0,70–1,10 (*m*, 3 H).

**Herstellung von <sup>13</sup>C-Methylbenzol (11a).** Zu einer Lösung von 7 mmol Phenyllithium in Äther wurden bei 0° 1 g (7 mmol) <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I vorsichtig getropft. Es bildete sich unter starker Wärmeentwicklung eine klare, hellgelbe Lösung. Nach 30 Min. stehenlassen bei 0° wurden nochmals 0,3 ml Methyljodid, aber diesmal unmarkiert, zugegeben. Dabei war keine exotherme Reaktion mehr zu beobachten. Nach einer weiteren 1/2 Std. wurden 6 ml 1N HCl zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige

Phase wurde mit drei 3 ml-Portionen Pentan extrahiert. Anschliessend wurden die vereinigten org. Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet und über eine Microdestillationsanlage destilliert. Dabei wurde eine zu 85,5% an Toluol angereicherte Fraktion, die im wesentlichen noch Diäthyläther und etwas Pentan enthielt. Die mittels Gas-Chromatographie bestimmte Ausbeute betrug 79,5%. – IR. ( $CCl_4$ ): 3020, 2920–2960, 2850 (1940, 1850, 1800, klein), 1600, 1490, 1450, 1360, 1070, 1025, 900, 730s, 690s, 625. –  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 7,13 (*m*, 5 H, arom. H); 2,30 (*d*,  $^1J(C,H) = 126$  (3 H,  $^{13}CH_3$ )). –  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 137,5 (*s*, 1 C, C(1)); 129,2 (*d*, 2 C, C(2) und C(6)); 128,4 (*d*, 2 C, C(3) und C(5)); 125,6 (*d*, 1 C, C(4)); 21,3 (*qa*,  $^1J(C,H) = 126,5 \pm 1$ , 1 C,  $^{13}CH_3$ ). – MS.: 93 (69), 92 (100), 91 (17), 77 (5), 69 (11), 66 (13), 57 (33), 51 (8), 41 (14), 39 (14).

**Herstellung von [ $^{13}C$ ]-Diphenylmethan (12a).** Es wurden 250 mg (1,37 mmol)  $(C_6H_5)_2^{13}C=O$  der Fa. Prochem AG zusammen mit 210 mg (4,11 mmol) 98proz. Hydrazin-Hydrat, 308 mg (5,48 mmol) fein verriebenem KOH und 2 ml Triäthylenglycol unter Rückfluss erhitzt (Badtemp.: 140°). Dabei bildete sich eine gelbe, klare Lösung, und nach ca. 1 Std. war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Anschliessend wurde die Badtemp. allmählich (2 Std.) bis auf 200° erhöht, wobei einige Tropfen Triäthylenglycol abdestillierten. Danach wurde das Gemisch auf RT. abkühlen gelassen, dann mit 8 ml 1 N HCl und 10 ml Pentan versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige mit drei 5 ml-Portionen Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 5 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft; es resultierten 165 mg (72%) **12a**, Smp. ca. 20°. –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,2 (*m*, 10 H, arom. H); 3,93 (*d*,  $^1J(C,H) = 127,5$  (2 H,  $CH_2$ )). –  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 141,15 (*d*,  $^1J(C,C) = 43 \pm 1$ , 1 C, C(1)); 128,96 (*d* × *d*,  $^2J(C,C) = 2,8 \pm 1$ , 2 C, C(2) und C(6)); 128,45 (*d* × *d*,  $^3J(C,C) = 3,8 \pm 1$ , 2 C, C(3) und C(5)); 126,07 (*d*, 1 C, C(4)); 42,02 (*t*,  $^1J(C,H) = 127$ , 1 C,  $^{13}CH_2$ ). – MS.: 169 (99%,  $M^+$ ), 168 (100,  $M^+ - 1$ ), 167 (20), 166 (32), 154 (17,  $M^+ - 15$ ), 153 (20), 77 (20), 93 (5), 66 (7), 65 (6), 51 (8), 39 (6).

**Herstellung von [ $^{13}C$ ]-Triphenylmethan (13a).** Nach einer Vorschrift von Olah [36] wurden 1,2 g (4,6 mmol)  $^{13}C$ -Triphenylmethanol (**47**) unter Rückfluss in 30 ml 100proz. Ameisensäure gelöst und 2 Std. bei dieser Temperatur belassen. Beim Abkühlen im Eisbad fielen farblose Kristalle aus, die genutscht und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Nach Umkristallisation aus Äthanol wurden 1,01 g (90%) **13a** erhalten, Smp. 92–94°. – IR. ( $CCl_4$ ): 3080, 3060, 3020, 2840<sub>w</sub> (1940, 1880, 1800, 1750 br., klein), 1590, 1490, 1445, 1030, 920, 700s, 655, 600. –  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 6,7–7,4 (*m*, arom. H); 5,46 (*d*,  $^{13}J(C,H) = 126$  ( $H-C(Ph)_3$ )). –  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 143,8 (*s*), 129,4 (*d*), 128,2 (*d*), 126,2 (*d*), 56,8 (*d*) (in Klammer ist die Multiplizität für das H-gekoppelte Spektrum). – MS.: 245 (100,  $M^+$ ), 244 (36), 230 (5), 168 (65,  $M^+ - C_6H_5$ ), 167 (43), 166 (74), 153 (16), 116 (5), 77 (7), 51 (11), 39 (5).

**Herstellung von [ $^{13}C$ ]-Bromoform (15b).** Aus Methyljodid nach [42].

**Herstellung von [ $^{13}C$ ]-Trijodmethan (16b).** In einem 10-ml-Rundkolben wurde ein Gemisch von 150 mg wasserfreiem  $AlCl_3$  4,0 g (15,8 mmol) **15b** und 13,5 g (95,1 mmol)  $CH_3I$  langsam unter Rühren auf 40–45° erwärmt. Nach ca. 5 Std. war die leichte Gasentwicklung beendet und das Gemisch dunkelrot geworden. Anschliessend wurde das überschüssige Methyljodid vorsichtig i.V. abgezogen und der zurückgebliebene Festkörper in Methanol/Wasser 1:1 aufgeschlämmt. Die abfiltrierten gelben Kristalle wurden dann in 200 ml Aceton gelöst und durch Zugabe von 300 ml Wasser wieder ausgefällt. Nach 2 Std. wurde die Suspension abfiltriert und das hellgelbe Pulver i.HV. getrocknet. Durch Umkristallisation aus Methanol wurden 5,49 g (88%) **16b** erhalten, Smp. 118–120°. –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 4,8 (*d*,  $J(C,H) = 188$ ). –  $^{13}C$ -NMR. ( $D_8$ )THF, – 100°: – 147 (*d*,  $J(C,H) = 188$ ). – MS.: 395 (23,  $M^+$ ), 394 (4), 268 (100,  $M^+ - I$ ), 267 (13), 254 (10), 141 (17), 140 (7), 127 (18).

**Herstellung von  $^{13}C$ -Tetrabrommethan (18b).** Aus Methyljodid nach [40].

**Herstellung von [ $1,2-^{13}C_2$ ]-1,1,1-Tribromäthan (20b).** In einem Metallerkolben wurden 0,8 g (2,4 mmol)  $^{13}CBr_4$  in 27 ml Methyl-THF gelöst und bei – 125° (Aussentemp.) mit 1,5 ml (2,4 mmol) Methylithiumlösung versetzt. Nach 3 Min. wurden zu der gelben Lösung 0,50 g (3,5 mmol) Methyljodid gegeben. Nach 1 Std. Rühren bei – 110° war die Farbe langsam verschwunden. Nach weiteren 2 Std. stehenlassen bei – 95° wurde 1 ml  $CH_3OH$  zugegeben und das Ganze auf 100 ml Eiswasser gegossen. Dann wurde 3mal mit je 20 ml Pentan extrahiert, die org. Phasen mit Natriumsulfit- und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Danach wurden die Lösungsmittel über eine 10 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Eine Mikrodestillation des Rückstandes ergab 0,44 g (69%) **20b**, das noch wenig Lösungsmittel enthielt. Sdp.: ca. 70°/18 mbar. Reines **20b** wurde durch präp. Gas-Chromatographie (Säule: 4 m OV 101, Temperaturprogramm: 70–210° mit 10°/Min.) erhalten, Smp. 30° ([43]: Smp. 30°, Sdp.: 60–70°/20 mbar). –  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 3,35 (*d*,  $J = 132$ , 3 H). –  $^{13}C$ -NMR. (THF): 49,4 (*d* × *d*,  $J(C,C) = 38$ ,  $J(C,H) = 132$ , C(2)); 31,5 (*s*, C(1)).

*Herstellung von [7-<sup>13</sup>C]-7-Brombicyclo[4.1.0]heptan (21a und 22a).* In 10 ml abs. THF wurden 126 mg (0,49 mmol) [7-<sup>13</sup>C]-Dibromnorcaran (**21b** und **22b**, s. weiter unten) auf  $-100^{\circ}$  gekühlt. Dann wurden vorsichtig 0,6 ml (1 mmol) Butyllithiumlösung zugegeben und anschliessend 30 Min. bei  $-105$  bis  $-90^{\circ}$  stehen gelassen. Daraufhin wurde das Gemisch mit 0,5 ml CH<sub>3</sub>OH versetzt. Nach dem Aufwärmen auf RT. und der Zugabe von 5 ml einer 1N HCl bildeten sich zwei klare Phasen, die getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde mit drei 5-ml-Portionen Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es resultierten 62 mg (72%) eines (1:1)-Gemisches des *exo*-Bromnorcarans **21a** und des *endo*-Isomeren **22a** erhalten. Längeres Äquilibrieren des 7-Lithiumnorcaran bei  $-90^{\circ}$  hätte ausschliesslich das thermodynamisch stabilere **21a** ergeben [44]. Die beiden Isomeren wurden nicht getrennt; ihre spektroskopische Identifizierung war trotzdem einwandfrei möglich.

*Daten von [7-<sup>13</sup>C]-7-*exo*-Brombicyclo[4.1.0]heptan (21a).* Sdp.:  $67^{\circ}/19$  mbar. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,59 (*t* × *d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 187,5, <sup>3</sup>J(H,H) (*trans*) = 3,5, 1 H, H–C(7)); 0,9–2,2 (*m*, 10 H, restl. H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 25,60 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 188, 1 C, <sup>13</sup>C(7)); 20,9 und 22,5 (2 *t*, 4 C, C(2,3,4,5)); 21,2 (*d* × *d*, <sup>2</sup>J(C,C) = 13,7, 2 C, C(1) und C(6)). – MS.: 177 (4), 175 (4), 135 (14), 133 (15), 96 (100), 81 (10), 80 (10), 79 (10), 68 (40), 67 (25), 55 (30), 54 (30), 41 (32), 39 (40).

*Daten von [7-<sup>13</sup>C]-7-*endo*-Brombicyclo[4.1.0]heptan (22a).* Sdp.:  $67^{\circ}/19$  mbar. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,27 (*t* × *d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 189, <sup>3</sup>J(H,H) (*cis*) = 8, 1 H, H–C(7)); 0,9–2,2 (*m*, 10 H, restl. H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 33,68 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 189, 1 C, <sup>13</sup>C(7) [45]); die restlichen chem. Verschiebungen wurden nicht bestimmt. – MS.: 177 (7), 175 (7), 135 (12), 133 (15), 96 (100), 81 (10), 80 (10), 68 (51), 67 (25), 55 (38), 54 (31), 41 (31), 39 (31).

*Herstellung von [7-<sup>13</sup>C]-7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (21b und 22b).* Ein Gemisch von 0,9 g (11 mmol) Cyclohexen, 3 ml Methylenchlorid, 2,54 g (10 mmol) <sup>13</sup>C-Bromoform, 10 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid mit 2 ml 50proz. NaOH-Lösung wurde 96 Std. auf  $45^{\circ}$  erwärmt. Zum schwarzbraunen Gemisch wurden dann 10 ml Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die Wasserphase 3mal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und der Rückstand wurde destilliert. Dies ergab 1,76 g (69%) farbloses **21b** und **22b**, Sdp.  $103^{\circ}/16$  mbar. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3050, 2940, 2860, 1460, 1440, 1435, 1330, 1160, 1080, 1030, 1015, 950, 900, 710. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,9–2,4 (*m*, 10 H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 40,65 (*s*, C(7)); 27,08 (*d* × *d*, <sup>1</sup>J(C,C) = 13,5 C(1) und C(6)); 20,73 (*d* × *t*, <sup>2</sup>J(C,C) = 2,6, C(2) und C(5)); 20,21 (*t*, C(3) und C(4)). – MS.: 257 (1), 255 (2), 253 (1, *M*<sup>+</sup>, Isotopenmuster für 2 Br), 215 (10), 213 (21), 211 (11), 202 (2), 200 (3), 198 (2), 176 (7), 174 (8, *M*<sup>+</sup> – Br), 134 (5), 132 (5), 94 (38), 92 (11), 78 (12), 68 (100), 67 (33), 66 (13), 55 (21), 39 (12).

*Herstellung von [9-<sup>13</sup>C]-9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (23b).* Bei  $-15^{\circ}$  (Eis/NaCl-Bad) wurden 4,0 g (15,8 mmol) <sup>13</sup>CHBr<sub>3</sub> zu einer Mischung aus 2,50 g (22,3 mmol) *t*-BuOK, 19 ml *t*-BuOH sowie 5,3 g (45 mmol) destilliertem Cycloocten getropft. Innerhalb 1 Std. wurde das Gemisch unter Rühren auf RT. aufwärmen gelassen, dann auf 150 ml Eiswasser gegossen und 3mal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die org. Phasen wurden 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Eine Mikrodestillation ergab 2,66 g (58%) reines **23b**, Sdp.  $90^{\circ}/1,3$  mbar ([46]:  $62^{\circ}/0,05$  mbar). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 41,3 (*s*, C(9)); 37,4 (*d* × *d*, <sup>1</sup>J(C,C) = 13,1, C(1) und C(8)); 32,0 (*d* × *d*, <sup>2</sup>J(C,C) = 5,7, C(2) und C(7)); 30,5 (*t*, C(3) und C(6)); 25,6 (*t*, C(4) und C(5)).

*Herstellung von [7-<sup>13</sup>C]-7,7-Dijodbicyclo[4.1.0]heptan (24b).* In einen 100-ml-Rundkolben wurden 3,65 g (9,27 mmol) <sup>13</sup>CHI<sub>3</sub> unter Ar mit 20 ml Pentan und 8,22 g (100 mmol) Cyclohexen versetzt. Das Gemisch wurde mit Eis/NaCl auf  $-10^{\circ}$  gekühlt und dann mit einer Lösung von 2,45 g (21,8 mmol) *t*-BuOK in 20 ml *t*-BuOH langsam versetzt. Danach wurde das Gemisch auf RT. aufwärmen gelassen und unter Lichtausschluss 16 Std. gerührt. Die entstandene hellgelbe Suspension wurde durch ein Celitefilter filtriert und mit verd. Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wurde 3mal mit je 20 ml Äther extrahiert, anschliessend wurden die vereinigten org. Phasen mit einer 10proz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i.V. eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert und ergab 2,41 g (75%) **24b**, Sdp.  $100^{\circ}$  (Badtemp.)/0,03 mbar. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3000, 2930, 2850, 1460, 1390, 1330, 1160, 1030, 1010, 690, 630. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,8–2,6 (*m*, 10 H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 28,3 (*d*, C(1) und C(6)); 24,1 (*t*, C(2) und C(5)); 20,1 (*t*, C(3) und C(4)); – 36,6 (*s*, C(7)). – MS.: 349 (46, *M*<sup>+</sup>), 307 (12), 222 (16, *M*<sup>+</sup> – 1), 221 (11), 128 (12), 127 (10), 95 (78, *M*<sup>+</sup> – 2 I), 94 (100), 93 (15), 92 (27), 81 (15), 80 (64), 79 (24), 78 (32), 77 (10), 68 (23), 67 (29), 66 (25), 54 (12), 41 (22).

*Herstellung von [11-<sup>13</sup>C]-11-Brom-11-chlortricyclo[4.4.1.0]undeca-3,8-dien (25b).* Die Lösung von 0,25 g (0,82 mmol) **26b** in 15 ml THF wurde bei  $-95^{\circ}$  langsam mit 0,5 ml (0,82 mmol) BuLi-Lösung

versetzt. Nach 20 Min. wurden mit einer Spritze 0,40 g (2,6 mmol)  $\text{CCl}_4$  und nach weiteren 10 Min. 0,5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  zugegeben. Dann wurde das Gemisch auf 100 ml Eiswasser gegossen und mit Pentan/Äther 1:1 extrahiert. Nun wurden die org. Phasen gewaschen (ges. NaCl-Lösung), getrocknet ( $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ ) und die Lösungsmittel i.V. abgezogen. Der Rückstand wurde anschliessend aus Pentan/Äther 1:1 umkristallisiert und ergab 0,16 g (75%) kristallines **25b**, Smp.  $82^\circ$ . – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3030s, 2800–3000s, 1675m, 1430s, 1120m, 678s. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 5,5 (m, 4 H); 2,1–2,8 (m, 8 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 123,4 (d, C(2), C(3), C(6) und C(7)); 65,3 (s, C(11)); 32,6 (t, C(1) und (4) auf Pr-Seite); 30,5 (t, C(5) und C(8)); 25,4 (d × d, J(C,C)=12, C(9) und C(10)). – MS.: 260 (4,  $M^+$ , typisches Muster für 1 Cl und 1 Br), 180 (79), 144 (91), 131 (100), 129 (91), 126 (65), 116 (53), 91 (60), 67 (44), 66 (72).

*Herstellung von [11- $^{13}\text{C}$ ]-11,11-Dibrom-tricyclo[4.4.1.0]undeca-3,8-dien (26b).* Die Lösung von 2,34 g (17,8 mmol) Isotetralin in 30 ml *t*-BuOH/Pentan 2:1 wurde mit 2,55 g (22,5 mmol) *t*-BuOK versetzt. Bei  $-15^\circ$  (Eis/NaCl) wurden 4,5 g (17,8 mmol)  $^{13}\text{CHBr}_3$  zugetropft. Nach dem Aufwärmen auf RT. wurde noch 1 Std. gerührt und dann auf 150 ml Eiswasser gegossen. Nun wurde die Wasserphase 3mal mit je 30 ml Äther/Pentan 1:1 extrahiert. Die org. Phasen wurden dann mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der feste Rückstand aus Pentan/Äther 1:1 umkristallisiert; es resultierten 2,44 g weisse Kristalle vom Smp.  $119\text{--}124^\circ$  ([47]:  $124\text{--}125^\circ$ ). Eine Chromatographie der Mutterlauge mit Pentan/Äther 1:1 an Kieselgel ergab weitere 300 mg dieses Produktes. Gesamtausbeute: 2,74 g (51%) **26b**. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3040s, 2980, 2910, 2890, 2860, 2830, 1670m, 1430s, 1130, 1110, 910, 715, 670. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 5,50 (s, 4 H); 2,43 (s, 8 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 123,5 (d, C(2), C(3), C(6) und C(7)); 54,3 (s, C(11)); 32,6 (t, C(1), C(4), C(5) und C(8)); 25,0 (d × d, J(C,C)=11, C(9) und C(10)). – MS.: 307 (1), 305 (2), 303 (1,  $M^+$ ), 251 (12), 226 (24), 224 (25,  $M^+$  – Br), 198 (6), 196 (7), 172 (27), 170 (27), 160 (10), 158 (11), 145 (65), 144 (100), 131 (80), 130 (66), 129 (92), 116 (57), 104 (21), 91 (65), 79 (40), 67 (59), 66 (71), 51 (29).

*Herstellung von [1,3- $^{13}\text{C}$ ]-1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (27b und 28b).* Zu einer Lösung von 316 mg (3 mmol) markiertem Styrol (**40**) (siehe weiter unten) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden zunächst 786 mg (3,1 mmol)  $^{13}\text{CHBr}_3$ , 10 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid und 10 Tropfen Äthanol und dann langsam 1,5 ml 50proz. NaOH-Lösung gegeben, wobei ein brauner Niederschlag entstand. Das Gemisch wurde nun unter Rühren 3 Std. unter Rückfluss erhitzt, danach auf Wasser gegossen und 3mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Es resultierten 517 mg (62%) **27b** und **28b**, Sdp. ca.  $95^\circ/0,5$  mbar ([48]:  $89^\circ/0,4$  Torr). –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,1–7,6 (m, 5 H); 2,7–3,3 und 1,9–2,3 (m, zusammen 3 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 136,09 (s × d,  $^2J(\text{C,C})=3,9$ , C(1')); 128,95 und 128,31 (d, C(2'), C(3'), C(5') und C(6')); 127,64 (d, C(4')); 35,53 (d × d,  $^1J(\text{C,C})=12$ , C(2)); 29,23 (d,  $^1J(\text{C,C})=13$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ ); 27,44 (d × t,  $^1J(\text{C,C})=13$ ,  $^{13}\text{C}(3)$ ). – MS.: 276 (2,  $M^+$ , Isotopenmuster für 2 Br), 197 (12,  $M^+$  – Br), 118 (51), 117 (100), 116 (21), 58 (11), 51 (10).

*Herstellung von [1'- $^{13}\text{C}$ ]-1',1'-Dibrom-methylidencyclohexan (30b).* In einem modifizierten Verfahren von Posner [49] wurden zu einer Lösung von 305 mg (3,1 mmol) Cyclohexanon und 3,52 g (13,3 mmol) Triphenylphosphin in 150 ml abs. Benzol 2,22 g (6,6 mmol)  $^{13}\text{CBr}_4$  gegeben. Unter Ar wurde dann das Gemisch 14 Std. auf  $80^\circ$  erhitzt, danach auf RT. abkühlen gelassen, filtriert und der leicht gelbliche Rückstand mit drei Portionen (je 10 ml) Hexan gewaschen. Der praktisch weisse, krist. Rückstand enthielt nach DC. kein Produkt mehr! Die vereinigten Filtrate wurden i.RV. eingedampft und der leicht gelbe, zum Teil kristalline Rückstand auf einer 15 cm Kieselgelsäule ( $\varnothing=1,5$  cm) mit Hexan chromatographiert. Es resultierten 715 mg (90,5%) **30b**. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 2,40 (m, 4 H, 4 HC=C); 1,56 (m, 6 H, restl. H des Cyclohexan-Rings). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 144,7 (s, 1 C,  $^1J(\text{C,C})=86,0$ , C(1)); 81,8 (s, 1 C,  $^{13}\text{C}(7)$ ); 34,6 (t, 2 C, C(2,6)); 26,6 (t, 2 C, C(3,5)); 25,6 (t, 1 C, C(4)). – MS.: 257 (8), 255 (15), 253 (8), 215 (5), 213 (10), 211 (5), 176 (4), 174 (4), 134 (5), 132 (5), 120 (3), 118 (3), 94 (35), 81 (11), 78 (13), 68 (100), 55 (14), 52 (11), 39 (15).

*Herstellung von [1'- $^{13}\text{C}$ ]-1',1'-Dibrommethyliden-4-(*t*-butyl)cyclohexan (31b).* Analog zur Herstellung von **30b** (vorstehend). Aus 2,22 g (6,7 mmol)  $^{13}\text{CBr}_4$  (**18b**) und 0,41 g (2,6 mmol) 4-(*t*-Butyl)cyclohexanon wurden durch Sublimation ( $90^\circ/18$  mbar) 0,60 g (73%) **31b** erhalten, Smp.  $72^\circ$ . – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2960s, 2860, 2840, 1640w, 1480, 1440, 1430, 1365, 1260, 1250, 1170, 990, 800s. –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,93 ( $\approx d$ ,  $J=12$ , 2 H); 2,0–1,65 (m, 4 H); 1,2–0,95 (m, 3 H); 0,86 (s, 9 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 144,78 (d,  $J(\text{C,C})=86$ , C(1)); 81,58 (s,  $^{13}\text{C}(1')$ ); 47,51 (d, C(4)); 34,62 (t, C(2) und C(6)); 32,27 (s, C( $\text{CH}_3$ )); 27,54 (t und qa, C(3) und C(5) und C( $\text{CH}_3$ )). – MS.: 313 (2), 311 (4), 309 (2,  $M^+$ ), 298 (1), 296 (2), 294 (1), 257 (3), 255 (5), 253 (3), 242 (0,5), 240 (1), 238 (0,5), 174 (2), 150 (3,  $M^+$  – 2 Br), 92 (10), 57 (100), 41 (23).

*Herstellung von [6-<sup>13</sup>C]-6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (33).* Aus Cyclopenten und <sup>13</sup>CHBr<sub>3</sub> analog der von Moore & Moser beschriebenen Methode [50]: Aus 3,78 g (14,9 mmol) Bromoform wurden 2,945 g (92%) leicht gelbliches **33** erhalten, Sdp.: 60°/1,3–0,6 mbar ([50]: 77°/8 mbar). – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,5–2,5 (m, 8 H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 40,52 (s, <sup>13</sup>C(6)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. – MS.: 239 (13, M<sup>+</sup>, Isotopenmuster für 2 Br), 198 (26), 160 (60, M<sup>+</sup> – Br), 81 (55), 80 (100), 79 (30), 78 (60), 67 (11), 54 (15), 53 (21), 52 (34), 40 (15), 39 (23).

*Herstellung von [2-<sup>13</sup>C]-2,3-Dibromcyclohexen (34).* In einem 50-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2,9 g (12,2 mmol) **33** 2 Std. bei 125°/80 mbar, dann noch 1 Std. bei 140°/80 mbar gerührt und anschliessend das Produkt i.V. abdestilliert. Es resultierten 2,645 g (91,2%) leicht gelbes **34**, Sdp.: 135°/23 mbar ([51]: 105–107°/12 mbar). – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,0–6,3 (m, 1 H); 4,5–4,9 (m, 1 H); 1,5–2,5 (m, 6 H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 122,4 (s, <sup>13</sup>C(2)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. – MS.: 239 (9, M<sup>+</sup>, Isotopenmuster für 2 Br), 160 (53, M<sup>+</sup> – Br), 81 (38), 80 (100), 79 (19), 78 (45), 54 (9), 53 (12), 52 (21), 51 (16), 40 (10).

*Herstellung von [1-<sup>13</sup>C]-1,3,6-Tribromcyclohexen (35).* Zu einer Suspension von 2,018 g (11,3 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 20 mg Azo-bisobutyronitril in 10 ml abs. CCl<sub>4</sub> wurden 2,65 g (11,0 mmol) **34** gegeben und langsam auf 80° erwärmt. Nach 1 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde das Gemisch wieder abkühlen gelassen. Dann wurde der Feststoff abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Es resultierten 3,38 g (96,1%) **35**, Sdp.: 110°/0,06 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,1–6,3 (m, 1 H); 4,5–4,9 (m, 2 H); 1,8–3,0 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 132,63 (*d* × *d*, <sup>1</sup>J(C,C) = 75, C(2)); 126,73 (s, <sup>13</sup>C(1)); 51,75 (*d* × *d*, <sup>1</sup>J(C,C) = 47, C(6)); 46,20 (*d*, C(3)); 29,08 (*t*, C(5)); 26,39 (*d* × *t*, <sup>3</sup>J(C,C) = 5, C(4)). – MS.: 317 (< 1, M<sup>+</sup>, Isotopenmuster für 3 Br), 238 (12, M<sup>+</sup> – Br), 161 (16), 160 (26), 159 (38), 158 (27), 157 (23), 82 (20), 80 (49), 79 (46), 78 (100), 77 (14), 52 (24), 51 (25), 39 (10).

*Herstellung von [1-<sup>13</sup>C]-1,1-Dibromocten (38).* Zur Lösung von 2,66 g (8 mmol) <sup>13</sup>CBr<sub>4</sub> **18b** in 50 ml abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Ar 4,2 g (16 mmol) Triphenylphosphin gegeben. Die dunkelorange, klare Lösung wurde noch 30 Min. bei RT. gerührt, dann im Eisbad mit 0,62 ml (5 mmol) frisch destilliertem Heptanal versetzt, worauf das Gemisch deutlich heller wurde. Nach 5 Min. stehenlassen im Eisbad und weitere 15 Min. bei RT. wurden 200 ml Pentan zugegeben, wobei eine weisse, schmierige Fällung entstand. Die überstehende, leicht trübe Lösung wurde durch einen Filter abgeleert. Der Rückstand wurde in der Folge wieder in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgelöst und sogleich wieder durch Zugabe von 100 ml Pentan ausgefällt. Die Pentanlösung wurde filtriert, und der Rückstand in analoger Weise noch einmal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan behandelt. Die vereinigten Filtrate wurden i. RV. eingedampft und der verbleibende Rückstand kugelrohrdestilliert. Es resultierten 1,173 g (86,6%) **38**, Sdp. (Badtemp.): 60°/0,8 mbar. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3080, 3050, 3020, 2960, 2920, 2865, 2855, 1680s (Br<sub>2</sub> <sup>13</sup>C=C), 1590, 1455, 1445, 1255, 1200 br., 1100, 1040, 1010, 905, 690. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,36 (*t*, *J* = 6 (1 H, vinyl. H)); 2,2–1,9 (*m*, 2 H, 2 H–C=C=C); 1,6–1,1 (*m*, 8 H, übrige Alkyl-H); 0,9 (*t*, *J* ≈ 6 (3 H, H<sub>3</sub>C)). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 139,0 (*d* × *d*, <sup>1</sup>J(C,C) = 84 ± 1, 1 C, C(2)); 88,53 (s, 1 C, <sup>13</sup>C(1)); 33,04, 31,28, 27,67, 27,43 und 22,42 (5 *t*, 5 C, C(3, 4, 5, 6, 7)); 13,93 (*qa*, 1 C, H<sub>3</sub>CC(8)). – MS.: Molekularpik nicht sichtbar, 258 (2), 256 (4), 254 (2), 202 (4), 200 (6), 198 (4), 120 (10), 118 (8), 96 (90), 70 (70), 57 (95), 55 (100), 43 (28), 41 (80).

*Herstellung von [1-<sup>13</sup>C]-1,1-Dibromnonen (39).* In analoger Weise wie für **38**. Aus 1,66 g (5 mmol) <sup>13</sup>CBr<sub>4</sub> (**18b**) und 0,32 g (2,5 mmol) frisch destilliertem Octanal wurden 0,47 g (66%) **39** erhalten, Sdp.: 86°/0,6 mbar. – IR. (CDCl<sub>3</sub>): 3000–2800, 1630, 1460. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,35 (*t*, *J* = 7,5, 1 H); 1,8–2,3 (*m*, 2 H); 0,7–1,6 (*m*, 13 H).

*Herstellung von [1-<sup>13</sup>C]-2-Phenyläthen (40).* Analog zu [52] wurden 207 mg (4,2 mmol) NaH-Dispersion vom Mineralöl befreit und unter Ar in 5 ml abs. DMSO auf 80° erwärmt. Nach 30 Min. wurde die grünlich, homogen gewordene Lösung im Eisbad gekühlt, und dann tropfenweise mit einer Lösung von 2,035 g (15 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>14</sup> in 7 ml DMSO versetzt. Es entstand eine gelbe Lösung, die nach 10 Min. Rühren bei RT. mit 584 mg (5,5 mmol) Benzaldehyd versetzt, und 1 Std. auf 65° erwärmt wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch auf Wasser gegossen und mehrmals mit Pentan extrahiert. Die getrockneten org. Phasen wurden eingedampft und der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> säulenchromatographiert. Die Produktfraktionen wurden vorsichtig über eine Vigreux-Kolonnen bis auf ca. 1,5 ml eingengt. Diese Lösung wurde <sup>1</sup>H-NMR.-spektroskopisch analysiert und dann direkt in die Synthese von **27b** und **28b** eingesetzt. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,0–7,6 (*m*, 5 H); 6,9–4,2 (*m*, 3 H). – Ausbeute (nach <sup>1</sup>H-NMR.): 316 mg (61%) **40**.

<sup>14</sup>) Das ([<sup>13</sup>C]-Methyl)triphenylphosphonium-jodid wurde in Analogie zu [53] aus Methyljodid hergestellt.

**Herstellung von  $[1-^{13}C]$ -1,1-Dibrom-2-chlormethyl-cyclopropan (41).** Zu einer Lösung von 8,15 g (32 mmol)  $^{13}CHBr_3$ , 8,1 g (104 mmol) Allylchlorid, 75 mg TEBA und 1 ml Äthanol in 20 ml  $CH_2Cl_2$  wurden bei RT. unter Rühren 15 ml 50proz. NaOH-Lösung getropft. Die Mischung wurde 18 Std. bei 35° gerührt, danach auf 300 ml Wasser gegossen und einmal mit 60 ml und 3mal mit je 25 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die Extrakte wurden mit 40 ml 2N HCl und 25 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde durch *Celite* filtriert und dann i.RV. eingedampft. Nach einer Mikrodestillation resultierten 3,67 g (46%) 41, Sdp. 77–80°/13 mbar. – IR. (Film): 3075, 2995, 2955, 2850, 1433, 1369, 1268s, 1220, 1110, 1105s, 1050, 1020, 800, 750, 725, 680s. –  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 3,85–3,35 (m, 2 H); 2,25–1,8 (m, 2 H); 1,65–1,35 (m, 1 H). –  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 45,97 (t), 32,34 (d), 28,95 (t), 25,53 (s). – MS.: 253 (3), 251 (5), 249 (6), 247 (3), 216 (8), 214 (15), 212 (9), 202 (46), 201 (10), 200 (100), 198 (53), 189 (15), 187 (30), 185 (18), 170 (53), 134 (15), 132 (19), 108 (14), 106 (14), 88 (15), 54 (15), 53 (10), 52 (29).

**Herstellung von  $[1-^{13}C]$ -1-Brom-2-chlormethyl-cyclopropan (42).** Es wurden 2,4 g (36,9 mmol) Zinkpulver nacheinander mit 2N HCl, Wasser und Methanol gewaschen, in 35 ml Methanol/Wasser 95:5 suspendiert und mit 3,67 g (14,7 mmol) 41 versetzt. Unter Rühren und Kühlen mit 15° kaltem Wasser wurden in 1 Std. 6 ml konz. Salzsäure (ca. 17 mmol) zugetropft. Die Reaktion wurde im GC. verfolgt. Als noch etwa 2% Ausgangssubstanz vorhanden waren, wurde das überschüssige Zinkpulver abfiltriert, das Filtrat auf 200 ml Wasser gegossen, mit 2N HCl angesäuert und 3mal mit je 25 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die Extrakte wurden mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und i.V. eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde destilliert und ergab 1,55 g (62%) als (E)/(Z)-Gemisch im Verhältnis 55:45 vorliegendes (siehe  $^1H$ -NMR.) 42, Sdp. 65°/20 mbar. – IR. (Film): 3070w, 3000, 2950, 2860, 1440, 1370, 1270, 1255s, 1241, 1040, 1000, 920, 900, 860, 820, 795, 710s, 600. –  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 3,7–3,3 (m, 2 H,  $CH_2Cl$ ); 3,12 ( $d \times d \times d \times d$ ,  $J_1 = 7,5$ ,  $J_2 = 7,2$ ,  $J_3 = 4,7$ ,  $J(C,H) = 193$ , 0,45 H, H–C(1) der (Z)-Isomeren); 2,75 ( $d \times d \times d \times d$ ,  $J_1 = 7,5$ ,  $J_2 = 4,5$ ,  $J_3 = 3,2$ ,  $J(C,H) = 192$ , 0,55 H, H–C(1) des (E)-Isomeren); 1,8–0,6 (m, 3 H, 3 H–C(2,3)). – MS.: 173 (1), 171 (7), 169 (5,  $M^+$ ), 136 (7), 134 (8), 122 (24), 121 (10), 120 (22), 109 (17), 107 (14), 92 (41), 91 (16), 90 (100), 89 (27), 62 (7), 54 (66), 53 (15), 52 (10), 51 (7), 40 (15), 39 (8), 28 (14), 27 (16).

**Herstellung von  $[1-^{13}C]$ -Butanol (43).** Apparatur: 50-ml-Vierhalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter (ohne Druckausgleich!), Manometer und Anschluss an die Vakuumlinie. Der vierte Hals ist über ein möglichst kurzes Stück Schlauch mit einem kleinen Gas-Generator (50 ml) verbunden. Zuerst wurde die ganze Apparatur mit  $N_2$  gefüllt, dann auf 250 mbar evakuiert und schliesslich mit soviel  $^{13}CO_2$  (aus 9,92 g (50 mmol)  $Ba^{13}CO_3$  der Fa. Merck, Sharp & Dohme (90% angereichert)) und 50 ml 2,5N HCl entwickelt gefüllt, dass der Innendruck auf 750 mbar anstieg. Nun wurden 62 ml (62 mmol) einer 1M Propylmagnesiumbromid-Lösung zugetropft und jeweils genau soviel  $CO_2$  entwickelt, dass der Innendruck 900 mbar nie überstieg. Das Reaktionsgefäss wurde mit Eis/ $CH_3OH$  während des ganzen Prozederes auf  $-10^\circ$  gekühlt. Danach wurde das Gemisch noch 2 Std. stehen gelassen, damit es das restliche  $CO_2$  absorbieren konnte. Anschliessend wurde das Gemisch vorsichtig zu einer stark gerührten Suspension von 2,0 g (50 mmol)  $LiAlH_4$  in 50 ml abs. Diäthyläther gegeben, 1 Std. unter Rückfluss und weitere 12 Std. bei RT. stehen gelassen. Durch Zugabe von 2 ml Wasser, 1 ml 25proz. NaOH-Lösung und nochmals 1 ml Wasser wurde das überschüssige Hydrid zerstört; die entstandene graue, flockige Suspension wurde filtriert und der Rückstand 5 Std. im Soxhlet mit Äther extrahiert. Das Filtrat und der Extrakt wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft; der Rückstand wurde bei Normaldruck destilliert und ergab 2,73 g (73%) 43, Sdp.: 113–114°. –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 3,53 ( $d \times t$ ,  $J(H,H) = 7,5$ ,  $J(C,H) = 138$ , 2 H,  $^{13}CH_2-O$ ); 2,35 (s, 1 H, OH); 1,7–1,2 (m, 4 H, 2  $CH_2$ ); 0,86 (t,  $J = 4,5$ , 3 H,  $CH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 62,57 (t, C(1)); 34,97 ( $d \times t$ ,  $J(C,C) = 37,6$ , C(2)); 19,08 (t, C(3)); 13,89 ( $d \times qa$ ,  $J(C,C) = 4,5$ , C(4)). – MS.: 75 (10,  $M^+$ ), 57 (100), 43 (48), 42 (46), 41 (45), 32 (45).

**Herstellung von  $[1-^{13}C]$ -Butylchlorid (44).** Aus 2,33 g (31,1 mmol) 43 nach [19]; es resultierten 2,23 g (72%) reines, destilliertes 44, Sdp.: 73–74°. –  $^1H$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 3,53 ( $d \times t$ ,  $J(H,H) = 6$ ,  $J(C,H) = 148,5$ , 2 H,  $^{13}CH_2Cl$ ); 1,9–1,2 (m, 4 H, 2  $CH_2$ ); 0,93 (t,  $J(H,H) = 6$  Hz, 3 H,  $CH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR. ( $CDCl_3$ ): 44,74 (t, C(1)); 34,65 ( $d \times t$ ,  $J(C,C) = 36,0$ , C(2)); 20,11 (t, C(3)); 13,30 ( $d \times qa$ ,  $^3J(C,C) = 4,9$ , C(4)). – MS.: 95 (1), 93 (0,3,  $M^+$ ), 57 (100), 43 (36), 42 (35), 41 (34), 29 (20), 28 (25), 27 (19).

**Herstellung von  $[1-^{13}C]$ -Benzoessäure (45).** Es wurde dazu die gleiche Apparatur wie zur Herstellung des  $[1-^{13}C]$ -Butanol (43) verwendet. Das aus 3,96 g (20 mmol)  $Ba^{13}CO_3$  erzeugte  $^{13}CO_2$  wurde mit 32 ml 1M Phenylmagnesiumbromid-Lösung reagieren gelassen. Dann wurde das Gemisch mit 50 ml 1N HCl hydrolysiert und 3mal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 20 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Eindampfen i.V. bei RT.

blieben 2,7 g leicht gelbliche, rohe Benzoesäure zurück, die bei 110°/30 mbar sublimiert wurden. Ausbeute: 2,2 g (90%) **45**, Smp.: 120–122°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3500–2500 (br.), 2650, 2530, 1690, 1600, 1580, 1500, 1450, 1315, 1300, 1170. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,2–7,7 (*m*, arom. H, *meta* und *para*); 8,0–8,3 (arom. H, *ortho*); 12,55 (*s*, COOH). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 172,60 (*s*, <sup>13</sup>COOH); 133,79 (*d*, C(4)); 130,31 (*d* × *d*, <sup>2</sup>J(C,C)=2,7, C(2) und C(6)); 129,54 (*d*, <sup>1</sup>J(C,C)=71, C(1)); 128,51 (*d*, <sup>3</sup>J(C,C)=4,2, C(3) und C(5)). - MS.: 123 (70), 106 (100), 77 (82), 63 (<5), 57 (30), 56 (15), 39 (6).

*Herstellung von [<sup>13</sup>C]-Benzoylchlorid (46)*. Nach [54] wurden 6,1 g (50 mmol) **45** und 11 g (53 mmol) PCl<sub>5</sub> in einem 25-ml-Rundkolben zusammengebracht. Sofort setzte eine starke HCl-Entwicklung ein, und nach ca. 5 Min. bildete sich nach einer sehr raschen, *exothermen* Reaktion eine leicht gelbliche, klare Lösung. Diese wurde auf 60° erhitzt und 1½ Std. bei dieser Temp. gerührt. Anschliessend wurde das Produkt bei ≈ 20 mbar abdestilliert. In einer der Vakuumpumpe vorgeschalteten, mit CH<sub>3</sub>OH/Eis gekühlten Kühlfalle kondensierte sich POCl<sub>3</sub> und am mit Leitungswasser gekühlten Kühlfinger das Benzoylchlorid **46**. Ausbeute: 7,1 g (99,9%) **46**; Gehalt: 98% (GC.). Sdp.: 79–81°/22 mbar, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,552 ([55]: 1,553 für unmarkiertes Benzoylchlorid). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3480 (klein), 3060, 1765, 1730, 1590, 1580, 1440, 1310, 1200, 1170, 870, 680, 670, 645. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 8,0–8,2 (*m*, H–C(2,6)); 7,35–7,7 (*m*, H–C(3,4,5)); Offset (900 Hz) leer.

*Herstellung von [<sup>13</sup>C]-Triphenylmethanol (47)*. Es wurden 15 ml (15 mmol) 1M Phenylmagnesium-Lösung in Äther vorgelegt und im Eisbad 0,58 ml (5 mmol) Säurechlorid **46** vorsichtig zugegeben. Dann wurde das orange Gemisch 30 Min. bei 0° und weitere 2 Std. bei RT. stehen gelassen. Anschliessend wurde mit 20 ml 1N HCl vorsichtig im Eisbad hydrolysiert. Es entstanden zwei Phasen, die getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde 2mal mit je 10 ml Äther extrahiert, die org. Phasen wurden mit 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Eindampfrückstand ergab durch Umkristallisieren aus Äther/Petroläther 1,16 g (90%) **47**, Smp. 158°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3580, 3600–3200 (br., klein), 3050, 1950, 1810, 1580, 1480, 1440, 1320, 1155, 1150, 1005, 930, 910, 890, 630. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,25 (*m*, arom. H); 2,5 (*s*, br., OH).

C<sub>18</sub><sup>13</sup>CH<sub>16</sub>O (261,31) Ber. C 87,66 H 6,20% Gef. C 87,52 H 6,26%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. W. Gschwend & H. R. Rodriguez, *Org. React.* 26, 1 (1979).
- [2] T. Clark & P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7747 (1979) und *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 883 und *Tetrahedron Lett.* 1979, 4963; A. J. Kos, D. Poppinger & P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 21, 2151 (1980); A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach & J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4996 (1981); T. Clark & P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 579; J. Chandrasekhar & P. v. R. Schleyer, *ibid.* 1981, 260; C. Rohde, T. Clark, E. Kaufmann & P. v. R. Schleyer, *ibid.* 1982, 882; G. D. Graham, D. S. Marynick & W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4572 (1980); M. A. Vincent & H. F. Schäfer III, *ibid.*, im Druck.
- [3] R. Amstutz, J. D. Dunitz & D. Seebach, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach & J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64, 2617 (1981).
- [5] D. Seebach, R. Amstutz, R. Hässig, J. Gabriel & J. D. Dunitz, in Vorbereitung.
- [6] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, W. B. Schweizer & J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* 92, 59 (1980); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 19, 53 (1980).
- [7] R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* 93, 487 (1981); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 20, 465 (1981).
- [8] S. Bywater, P. Lachance & D. J. Worsfold, *J. Phys. Chem.* 79, 2148 (1975); I. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman & M. J. A. de Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 93, 29 (1974); M. H. Christholm & S. Godleski, *Progress in Inorg. Chem.* 20, 304 und 341 (1976); R. N. Young, *Progress in NMR-Spectroscopy* 12, 261 (1978).
- [9] R. K. Harris & B. E. Mann, 'NMR and the Periodic Table', Academic Press, London, New York, 1978; D. H. O'Brien, *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Ed. E. Bunce, T. Durst, S. 271, Elsevier Sc. Pub. Comp., Amsterdam, 1980; B. E. Mann & B. F. Taylor, '<sup>13</sup>C-NMR-Data for Organometallic Compounds', Academic Press, London 1981.
- [10] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen & K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* 91, 844 (1979); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 18, 784 (1979).
- [11] H. Siegel, K. Hiltbrunner & D. Seebach, *Angew. Chem.* 91, 845 (1979); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 18, 785 (1979).
- [12] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel & R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 63, 2046 (1980).

- [13] *L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran & E. B. Baker*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3244 (1968) und *ibid.* **91**, 1057 (1969).
- [14] *L. D. McKeever & R. Waack*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 750.
- [15] *S. Bywater, P. Lachance & D. J. Worsfold*, *J. Phys. Chem.* **79**, 2148 (1975).
- [16] *P. D. Bartlett, S. J. Tauber & W. P. Weber*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6362 (1969).
- [17] *P. D. Bartlett, C. V. Goebel & W. P. Weber*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7425 (1969).
- [18] *G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, J. J. Geckle & F. Schloss*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4745 (1979).
- [19] *G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su & M. J. Geckle*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3345 (1980).
- [20] *H. Dietrich*, *J. Organomet. Chem.* **205**, 291 (1981).
- [21] *R. Zerger, W. Rhine & G. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974); *R. P. Zerger & G. D. Stucky*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 44.
- [22] *E. Weiss & G. Hencken*, *J. Organomet. Chem.* **21**, 265 (1970).
- [23] *H. Köster, D. Thönnies & E. Weiss*, *J. Organomet. Chem.* **160**, 1 (1978).
- [24] *D. Thönnies & E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3157 (1978).
- [25] *S. P. Patterman, I. J. Karle & G. D. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1150 (1970); *J. J. Brooks & G. D. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7333 (1972); vgl. auch *D. Bladanski & D. Rewicki*, *Chem. Ber.* **110**, 3920 (1977) und *D. Rewicki & H. Dietrich*, *ibid.* **112**, 1380 (1979).
- [26] *D. Thönnies & E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3381 (1978).
- [27] *R. L. Kieft, D. P. Novak & Th. L. Brown*, *J. Organomet. Chem.* **77**, 299 (1977); *H. Schmidbaur, A. Schier & U. Schubert*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **30**, 841 (1982).
- [28] *K. Jonas & C. Krüger*, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980); *P. G. Edwards, R. W. Gellert, M. W. Marks & R. Bau*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2072 (1982).
- [29] *T. Clark, J. Chandrasekhar & P. v. R. Schleyer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 672.
- [30] *M. Schlosser*, «Struktur und Reaktivität polarer Organometalle», Springer-Verlag Berlin, 1973.
- [31] *G. Wittig, F. J. Meyer & G. Lange*, *Liebigs Ann. Chem.* **571**, 167 (1951).
- [32] *P. West & R. Waack*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4395 (1967).
- [33] *J. Chandrasekhar & P. v. R. Schleyer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 260.
- [34] *J. E. Williams & A. Streitwieser*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2634 (1975).
- [35] *J. N. Shoolery*, *J. Chem. Phys.* **31**, 1427 (1959); *N. Muller & D. E. Pitchard*, *ibid.* **31**, 768 (1959); *F. J. Weigert & J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6021 (1972); *C. Van Alsenoy, H. P. Figeys & P. Geerlings*, *Theor. Chim. Acta* **55**, 87 (1980) und die dort zitierte Literatur; *W. S. Lee & J. M. Schulman*, *J. Magn. Reson.* **35**, 451 (1979) und die dort zitierte Literatur.
- [36] *R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker & G. A. Olah*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1272 (1966).
- [37] *D. H. O'Brien*, *Comprehensive Carbanion Chemistry*, S.294, Ed. E. Bunce & T. Durst, Elsevier, Sc. Pub. Comp., Amsterdam 1980.
- [38] *M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, G. Whittaker & S. F. Yates*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2669 (1982).
- [39] *W. G. Koforn & L. M. Baclawski*, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- [40] *E. J. Corey & P. L. Fuchs*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.
- [41] *S. Rang, T. Pehk, E. Lippma & O. Eisen*, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.* **16**, 346 (1967); *ibid.* **17**, 294 (1968).
- [42] *H. Siegel & D. Seebach*, *J. Lab. Comp.* **17**, 279 (1980).
- [43] *Th. R. Stengle & R. C. Taylor*, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 33 (1970).
- [44] *D. Seyferth, H. Yamazaki & D. L. Alleston*, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963); *D. Seyferth & R. L. Lambert*, *J. Organomet. Chem.* **55**, C53 (1973); *K. Kitatani, T. Hiyama & H. Nozaki*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 949 (1975).
- [45] *R. Hässig, H. Siegel & D. Seebach*, *Chem. Ber.* **115**, 1990 (1982).
- [46] *L. Skattebøl & S. Solomon*, *Org. Synthesis* **49**, 35 (1969).
- [47] *E. Vogel, W. Grimme & S. Korte*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3625; *G. L. Thompson, W. E. Heyd, L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3177 (1974).
- [48] *M. Makosza & M. Fedorynski*, *Synth. Commun.* **3**, 305 (1973).
- [49] *G. H. Posner, G. L. Loomis & H. S. Sawaya*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1393.
- [50] *W. R. Moore & W. R. Moser*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5469 (1970).
- [51] *G. A. Grob & H. R. Pfändler*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2130 (1970).
- [52] *Organikum*, S.494, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- [53] *G. Wittig & U. Schoellkopf*, *Org. Synthesis, Coll. Vol. 5*, 751.
- [54] *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie VIII*, S.464 (1952).
- [55] *Handbook of Chemistry and Physics* **53**, C 175 (1972/73).