

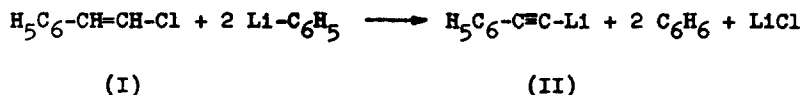
ZWISCHENSTUFEN BEI DER HCL-ABSPALTUNG
AUS STYRYLCHLORID

M. Schlosser und V. Ladenberger
Organisch-Chemisches Institut der

Universität Heidelberg

(Received 1 June 1964)

Styrylchlorid (I) spaltet unter der Einwirkung lithiumorganischer Reagenzien rasch und quantitativ Chlorwasserstoff ab und geht in das Lithiumphenylacetylenid (II) über ¹⁾:



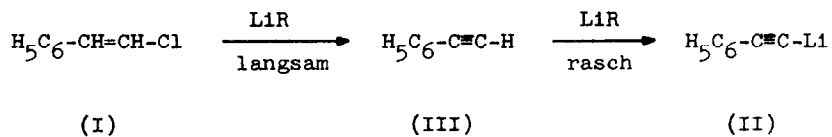
Wir haben das cis-trans-Isomerengemisch des Styrylchlorids ²⁾ gaschromatographisch aufgetrennt ³⁾, die reinen Isomeren mit lithiumorganischen Reagenzien umgesetzt und die Reaktionskinetik gemessen. Entgegen früheren Vermutungen ⁴⁾ lassen sich die Konzentration-Zeit-Funktionen exakt nach dem Gesetz der 2. Reaktionsordnung auswerten (Tabelle 1).

TABELLE 1

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) für die Umsetzung von cis- und trans-Styrylchlorid mit lithiumorganischen Verbindungen in Diäthyläther bei 0° C.

Li-org. Base	Li-Halogenid (Mol-Äqu. bez. auf Base)	RGK [$l\ M^{-1}\ min^{-1}$]	
		trans-I	cis-I
LiCH ₃	LiBr (1.2)	$0.64 \cdot 10^{-2}$	$0.18 \cdot 10^{-2}$
LiC ₆ H ₅	LiJ (2.7)	1.70	-
LiC ₆ H ₅	LiBr (1.7)	3.60	0.39
LiC ₆ H ₅	-	5.15	0.52

Beachtung verdient, daß die cis-Eliminierung (aus trans-I) erheblich schneller abläuft als die trans-Eliminierung (aus cis-I) ⁵⁾: $k_{cis-Elim.} / k_{trans-Elim.} = 9.9$. Bereits dieses Resultat läßt Zweifel an der Vorstellung ¹⁾ aufkommen, es würde zunächst im Zuge einer β -Eliminierung Phenylacetylen (III) gebildet und dieses dann zu II metalliert:



Durch Konkurrenzexperimente konnte jetzt das intermediäre Auftreten von III ausgeschlossen werden ⁶⁾. Bietet man nämlich III ein Gemisch aus n-Butyllithium und Methyllithium im Mol-verhältnis 1 : 30 als Reaktionspartner an, dann wird bei 0° in ätherischer Lösung III größtenteils von Methyllithium in II übergeführt. Im Gegensatz dazu unterscheiden beide Isomere des Styrylchlorids wesentlich schärfer zwischen der stärkeren Base $\text{Li}(n)\text{C}_4\text{H}_9$ und der überschüssigen, schwächeren Base LiCH_3 (Tabelle 2).

TABELLE 2

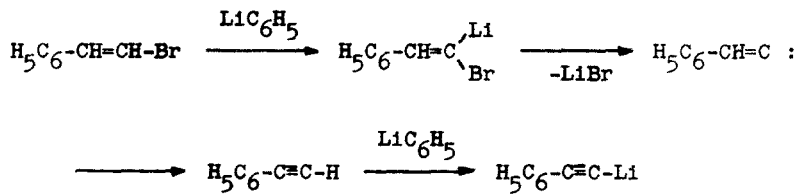
Reaktion von Phenylacetylen (III) und cis- und trans-Styrylchlorid (I) mit n-Butyllithium und überschüssigem Methyllithium

H [•] Donator	verbrauchtes LiR	
	LiCH_3 [Mol-Äqu.]	$\text{Li}(n)\text{C}_4\text{H}_9$ [Mol-Äqu.]
III	0.64	0.36
cis-I	0.24	1.76
trans-I	0.18	1.82

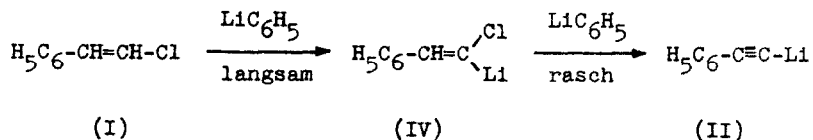
Legt man eine zweistufige Reaktionsfolge zugrunde, wobei in dem ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt nur Butyllithium eingreifen soll, dann werden in der zweiten

Reaktionsstufe von cis-I und trans-I 0.76 bzw. 0.82 Äquivalente Butyllithium verbraucht. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten $k_{\text{LiC}_4\text{H}_9} / k_{\text{LiCH}_3}$ liegen dann für III bei 20, für die Zwischenstufe der Styrylchlorid-Reaktion im Bereich zwischen 100 - 1000. Die Styrylchlorid-Zwischenstufe kann folglich nicht mit III identisch sein.

Wenn III als Zwischenstufe ausscheidet, wird der diskutierte Mechanismus hinfällig, der auf einer primären β -Eliminierung fußt. Ebenso wenig kann im Falle des Styrylchlorids der andere Mechanismus gelten, der für die analoge Bromwasserstoff-Abspaltung aus Styrylbromid postuliert wurde ⁷⁾:



Die bisherigen Ergebnisse sind jedoch mit unserer Annahme im Einklang, daß I zunächst in das α -metallierte Zwischenprodukt IV übergeführt und daß anschließend aus IV rasch Chlorwasserstoff abgespalten wird (α -Metallierung/ β -Eliminierung):



Dabei bildet sich auf Kosten einer stärkeren Base (IV) eine schwächere Base (II). Der Basizitätsabfall ⁸⁾ fördert als zusätzliche treibende Kraft die β -Eliminierung.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn W. Haseloff für seine Hilfe bei zahlreichen gaschromatographischen Untersuchungen.

-
- 1) G.Wittig und H.Witt, Ber.deutsch.chem.Ges. 74, 1474 (1941).
 - 2) H.Biltz, Liebigs Ann.Chem. 296, 266 (1897);
G.Wittig und M.Schlosser, Chem.Ber. 94, 1373 (1961).
 - 3) M.Schlosser, Chem.Ber., im Druck.
 - 4) G.Wittig und G.Harborth, Ber.deutsch.chem.Ges. 77, 315 (1944).
 - 5) Weitere Reaktivitätsunterschiede an isomeren Vinylhalogeniden zugunsten einer cis-Eliminierung vermerken R.Huisgen und J.Sauer, Angew.Chem. 72, 102 (1960) und S.J.Cristol und R.F.Helmreich, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5034 (1955).
 - 6) Diese Aussage gilt nur für den Hauptzweig der Reaktion. Eine Reaktionsverzweigung mit Phenylacetylen als Nebenprodukt ist unwahrscheinlich, aber noch nicht widerlegt.
 - 7) S.J.Cristol und R.F.Helmreich, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5034 (1955).
 - 8) Phenylacetylen $P_{Ka} = 21$ (vgl. D.J.Cram, Chem.Engng.News 41, Nr. 33, S. 93 (1963)), IV $P_{Ka} \approx 30$ (geschätzt).