

DARSTELLUNG UND STRUKTUR  $\alpha$ -ANIONISIERTER ACRYLSÄUREDERIVATE:

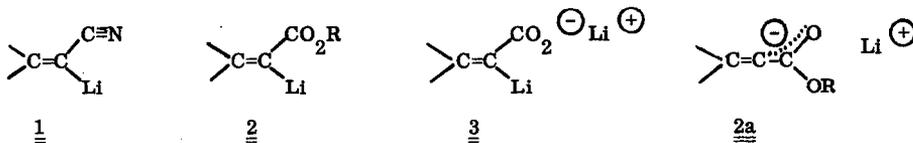
$\alpha$ -LITHIERTES LITHIUM-CINNAMAT

Hans-Ludwig Elbe und Gert Köbrich <sup>+</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

(Received in Germany 4 June 1974; received in UK for publication 14 June 1974)

$\alpha$ -Lithiierte Acrylsäure-Derivate vom Typ 1, 2 und 3 wurden vor einigen Jahren in unserem Laboratorium erstmals dargestellt <sup>1,2,3</sup>. Es sind thermolabile, aber bei tiefer Temperatur haltbare Verbindungen, für die wir aufgrund ihrer Eigenfarbe Ionenpaar-Strukturen (siehe Formel 2a) vorschlugen <sup>1</sup>. Über die Stereochemie am  $\alpha$ -C-Atom waren bisher wegen der gleichartigen  $\beta$ -Substituenten (2 x Phenyl bzw. o,o'-Biphenyl) keine Aussagen möglich.



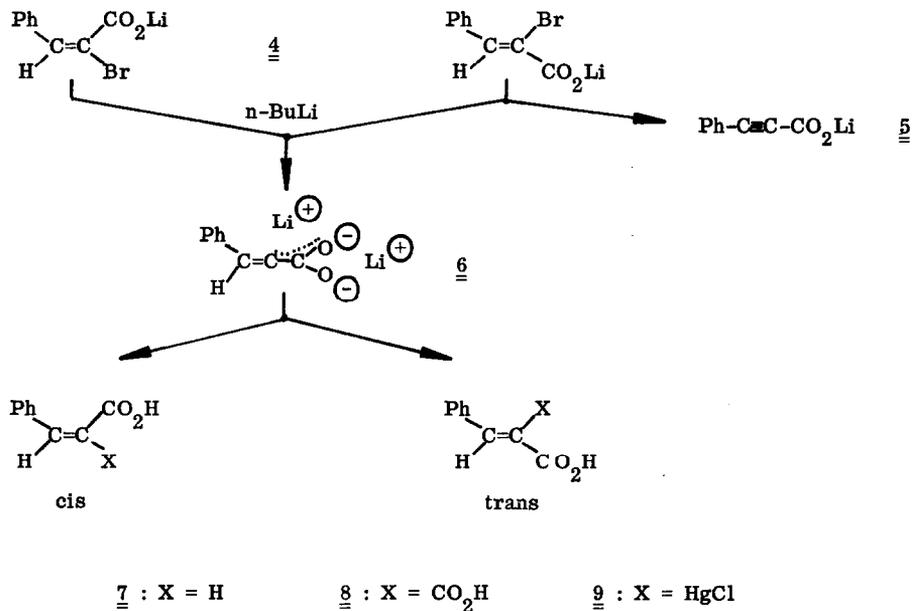
Wir haben nun im Zusammenhang mit einer synthetischen Problemstellung <sup>4</sup>  $\alpha$ -lithiiertes Li-cinnamat (6) bereitet (Schema). Es entsteht in hoher Ausbeute durch Br/Li-Austausch zwischen Lithium- $\alpha$ -brom-cis-cinnamat (cis-4) <sup>5</sup> und n-Butyllithium in Trapp-Mischung bei  $-115^{\circ}$ . Bei nachfolgender Carboxylierung isoliert man bis zu 70% Benzalinalonsäure (8). Die Methanolyse ergibt erwartungsgemäß Zimtsäure (7).

Aus trans-4 und n-BuLi ist 6 ebenfalls zugänglich, jedoch in geringerer Ausbeute (27% 8); es überwiegt die Dehydrobromierung von trans-4 zum Li-propiolat 5 (trans-Stellung von H und Br !)

Standardversuche (Tabelle), bei denen man berücksichtigte, daß sich auch bei der Carboxylierung von 6 im Produkt stets eine geringe Menge Zimtsäure vorfindet <sup>6</sup>, zeigen zweifelsfrei: Die Methanolyse von 6 - es sei aus cis-4 oder aus trans-4 erzeugt - liefert stets Zimtsäure in einem innerhalb der Analysengenauigkeit konstanten trans/cis-Verhältnis von 88 : 12. Das Dianion 6 besitzt demnach - ganz im Gegensatz zu anderen Vinylithium-Verbindungen <sup>7,2</sup> - auch unterhalb von  $-100^{\circ}$  keine konfiguratив stabile, gewinkelte Struktur (gemäß Formel 3).

Mit  $\text{HgCl}_2$ , gelöst in THF, entsteht aus 6 in 57proz. Ausbeute (bez. auf cis-4) 2-Chlormercuri-3-phenylpropensäure (9), welche zu 82% aus trans-Isomerem und zu 18% aus dem bislang unbekanntem cis-Isomeren <sup>8,9</sup> besteht.

Schema

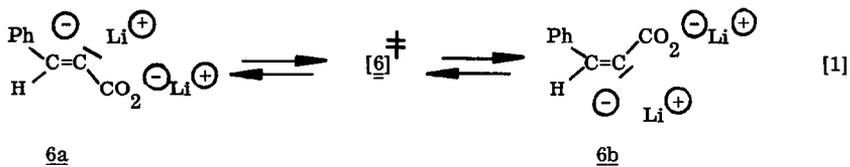


Tabelle

Produktausbeuten (% d. Th.) aus der Umsetzung von cis-4 und trans-4 [diese Werte eingeklammert] mit n-Butyllithium <sup>10,11</sup>.

	cis- <u>7</u>	trans- <u>7</u>	<u>8</u>
Methanolyse:	10.5 [ 6.7 ]	61.6 [33.5]	-
Carboxylierung:	2.7 [ 2.7 ]	6.1 [ 7.1 ]	63 [27]
Differenz:	7.8 [ 4.0 ]	55.5 [26.4]	
Rel.-%:	12 [13 ]	88 [87 ]	

Welche Struktur besitzt  $\alpha$ -lithiiertes Lithium-cinnamat? Die gelbe Eigenfarbe spricht für einen hohen ionischen Bindungsanteil, der wegen der günstigen Ladungsdelokalisation im Sinne der Struktur 6 verständlich ist. A priori ist entweder eine lineare Allendiolat-Struktur mit  $sp$ -hybridisiertem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom denkbar, oder aber eine (flach) gewinkelte Struktur 6a bzw. 6b mit  $sp^x$ -Hybridisierung. ( $2 < x < 1$ ). Gewinkelte Strukturen müssen nach den experimentellen Befunden schon unterhalb von  $-100^\circ$ , also sehr leicht <sup>7,2)</sup> zur cis-trans-Isomerisierung fähig sein; zur Erreichung der dann als Übergangszustand fungierenden linearen Struktur 6 bedarf es also eines nur geringen Energiehubes <sup>12)</sup>.



Nach orientierenden EH-Modellrechnungen <sup>13)</sup> sind Dianionen, entsprechend 6, energie günstiger als gewinkelte Strukturen 6a/6b. Dies Ergebnis entspricht dem bei "normalen" Enolaten aus gesättigten Carbonylverbindungen, ist aber bei Acrylsäure-Abkömmlingen weniger selbstverständlich: Bei linearer Struktur 6 muß sich nämlich die Carboxylat- (bzw. bei 2 die Ester-) Gruppe senkrecht zur Olefinebene einstellen; dabei geht die bei gewinkelter Struktur durch die koplanare Ausrichtung von funktioneller Gruppe und CC-Doppelbindung vorhandene Mesomerieenergie verloren.

Immerhin ist auch das in Gl. [1] verzeichnete Gleichgewicht mit den experimentellen Befunden vereinbar. Es bleibt zu prüfen, ob so unterschiedliche Reaktionen wie die Bildung von 7 und 9 aus 6 nur zufällig ein etwa gleiches trans/cis-Produktverhältnis liefern, oder ob dies auf das Gleichgewicht zwischen nicht-linearen Strukturen zurückgeht, in dem das trans-Isomere 6a aus thermodynamischen Gründen vorherrscht. Auch die oxidative Kupplung von 6 mit  $FeCl_3$  führt, hiermit im Einklang, überwiegend zu E,E- und E,Z-Diphenylfulgensäure <sup>4)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG und der Metallgesellschaft AG danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. H. -L. E. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) G. Köbrich, H. Trapp und A. Akhtar, Chem. Ber. 101, 2644 (1968).
- 2) Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 84, 557 (1972) [I. E. 11, 473].
- 3) Es gibt Versuche, Li-Verbindungen des Typs 2 aus den zugehörigen Cu-Verbindungen (wie sie durch konjugierte Addition von  $R_2CuLi$  an Propiolsäureester hervorgehen) mit einem großen Überschuß an Methylolithium zu erzeugen: J. Klein und R. Levene, JCS Perkin II 1973, 1971; vgl. auch J. Klein und R. M. Turkel, J. Am. Chem. Soc. 91, 6186 (1969). Wir glauben nicht, daß sich aus derartig komplexen

Reaktionsgemischen von Kationoiden und Anionoiden verlässliche Aussagen über die Natur der beteiligten Zwischenprodukte herleiten lassen.

- 4) H. -L. Elbe und G. Köbrich, Chem. Ber. 107, 1654 (1974).
- 5) "cis" und "trans" beziehen sich stets auf das zugrundeliegende Zimtsäuregerüst.
- 6) Ihre Entstehungsweise ist unbekannt. Da das trans/cis-Isomerenverhältnis ein ganz anderes ist als bei der Protolyse (Tabelle), scheidet eine Zersetzung von 6 durch im Trockeneis eingeschleppte Feuchtigkeit aus.
- 7) E. A. Braude und J. A. Coles, J. Chem. Soc. 1951, 2076, 2085; D. Y. Curtin und E. E. Harris, J. Am. Chem. Soc. 73, 4519 (1951).
- 8) Die Summenformel ist jeweils durch Elementaranalyse und MS belegt. Die Trennung der 9-Isomeren gelang säulenchromatographisch an Kieselgel (0.063-0.2 mm, Woelm). Mit Benzol/Eisessig wurde zuerst trans-9 eluiert.  
Die Reduktion der 9-Isomeren mit NaBH<sub>4</sub> in verd. NaOH (20 min bei Raumtemp.) ergab in jeweils 90proz. Ausb. Zimtsäure 7 mit gleicher Konfiguration wie das Substrat. Die Stereospezifität, die eine zusätzliche Struktursicherung darstellt, betrug 98% (bei trans-9) bzw. 85% (bei cis-9).
- 9) trans-9: Schmp. 203-204<sup>o</sup> (Zers., aus Äthanol) [Lit.: 207-209<sup>o</sup> (Zers.): W. R. R. Park und G. F. Wright, J. Org. Chem. 19, 1325 (1954)]; NMR (100 MHz, DMSO, TMS): δ 8.25 (s, Vinyl-H) und 7.9-7.3 ppm (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); UV-Max. (Methanol): 278 nm (log ε = 4.14).  
cis-9: Schmp. 193-194<sup>o</sup> (Zers., aus Äthanol); NMR (100 MHz, DMSO, TMS): δ 7.30 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 6.84 ppm (s, Vinyl-H); UV-Max. (Methanol): 268 nm (log ε = 4.13).
- 10) Reaktionsbedingungen: 10 mmol 4 in 60 ml Trapp-Mischung wurden bei -115<sup>o</sup> (Innentemp.) in 20 min mit 10 mmol n-BuLi (1.62 m in Hexan) versetzt. Nach 30 min fügte man - zur Protolyse - 10 ml Methanol zu, das bis nahe an den Erstarrungspunkt abgekühlt war, oder - zur Carboxylierung - wasserfreies Trockeneis im Überschuß, das man feingepulvert und auf -115<sup>o</sup> vorgekühlt hatte.
- 11) trans-4 wurde, da unter den Reaktionsbedingungen schwerlöslich, in situ aus α-Brom-trans-zimtsäure und 1 Äquiv. n-BuLi bei -115<sup>o</sup> erzeugt. Nach Kontrollversuchen ist dies ohne Nebenreaktionen möglich; insbesondere tritt dabei kein Br/Li-Austausch an der freien Carbonsäure ein, wie er bei β,β-diarylierten α-Bromacrylsäuren beobachtet wurde <sup>1)</sup>.
- 12) Vgl. die Diskussion für lithiiertes Dicyclopropylacetylen bei G. Köbrich, D. Merkel und K. Imkampe, Chem. Ber. 106, 2017 (1973).
- 13) K. Imkampe, Hannover, unveröffentlichte Ergebnisse (Privatmitteilung).