

Organische Gas-Festkörper-Reaktionen mit Stilbenen, Chalkonen und Enamiden

Gerd Kaupp* und Doris Matthies

Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 12. Mai 1987

Kristallines Stilben (**1**) addiert gasförmiges Chlor und Brom ohne zu schmelzen mit ähnlicher Stereoselektivität wie in Lösungen. Auch Triphenylethen (**3**) addiert als Kristall Chlor und Brom zu den Produkten **4**, die z. T. aus dem Kristall HX abspalten und deren Umwandlungsprodukte beschrieben werden. Weder kristallines **1** noch **3**, aber (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**7**) addiert regiospezifisch gasförmigen Bromwasserstoff. Auch das kristalline Chalkon **10** addiert gasförmigen Brom- und Chlorwasserstoff selektiv zu **11**. Dabei sind die Produktkristalle nicht isotyp und bilden bei der Einwirkung von Ammoniak **10** zurück. Das Enamid **12** addiert im kristallinen Zustand die Gase Brom-, Chlorwasserstoff, Methanthiol und Wasserstoff zu den Produkten **13**, aber auch **15** (Addition und Kondensation) sowie **16** (Zweifachaddition). Das bei der Kristallhydrierung entstehende **13f** ist nicht isotyp mit seiner Vorstufe **12**. Das flüssige **17** kristallisiert beim Einfrieren und addiert dann sehr leicht die Gase Brom- ($> -50^\circ\text{C}$) und Chlorwasserstoff ($> -80^\circ\text{C}$) sehr kontrolliert zum reaktionsfähigen **18**, aus dem nicht nur Oligomere, sondern auch die Derivate **19**, **20**, **21** und **22** gewonnen werden. Die Vorteile der ungewöhnlichen Reaktionsführungen werden diskutiert.

Organic Gas-Solid Reactions with Stilbenes, Chalcones, and Enamides

Crystalline stilbene (**1**) adds gaseous chlorine and bromine without intermediate melting. The stereoselectivity is similar to that observed in solutions. Triphenylethene (**3**) also yields the products **4** in gas-solid reactions with chlorine and bromine, but these products tend to loose HX from the crystal; their conversion products are described. Neither crystalline **1** nor **3**, but (*E*)-1,2-diphenyl-1-propene (**7**) adds gaseous hydrogen bromide regiospecifically. The same is true for the crystalline chalcone **10**, which adds hydrogen bromide and -chloride selectively to give **11** nonisotypically. Gaseous ammonia reconverts crystalline **11** into **10**. The enamide **12** in its crystalline state adds the gases hydrogen bromide, -chloride, methanethiol and hydrogen, to give the products **13**, but also **15** (addition and condensation) and **16** (double addition). **13f** which is formed via hydrogenation of crystals is not isotypical with its precursor **12**. The liquid **17** crystallizes on freezing and then easily adds the gases hydrogen bromide ($> -50^\circ\text{C}$) and hydrogen chloride ($> -80^\circ\text{C}$) in highly controlled reactions to give the reactive compounds **18**. These are converted not only into oligomers but also into the derivatives **19**, **20**, **21**, and **22**. The advantages of the unusual reaction procedures are discussed.

Organische Gas-Festkörper-Reaktionen finden in jüngerer Zeit zunehmend kristallographisches Interesse¹⁾. Obwohl geeignete Beispiele längst bekannt sind²⁾, fanden sie dennoch kaum praktische Verwertung, vermutlich, weil sie überwiegend auf Bromadditionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen und 1,2-Diarylethenen sowie Substitutionen und Additionen von Phenolen beschränkt zu sein schienen³⁾. Vor kurzem wurde gefunden, daß auch Brom-, Chlor- und Iodwasserstoff organische Gas-Festkörper-Reaktionen (Additionen und Substitutionen) eingehen, die präparativ verwertbar sind⁴⁾. Eine Ausdehnung des Potentials organischer Gas-Festkörper-Reaktionen erscheint wünschenswert. Wir berichten über weitere Beispiele mit verschiedenen polaren und unpolaren Gasen.

Stilben und Derivate

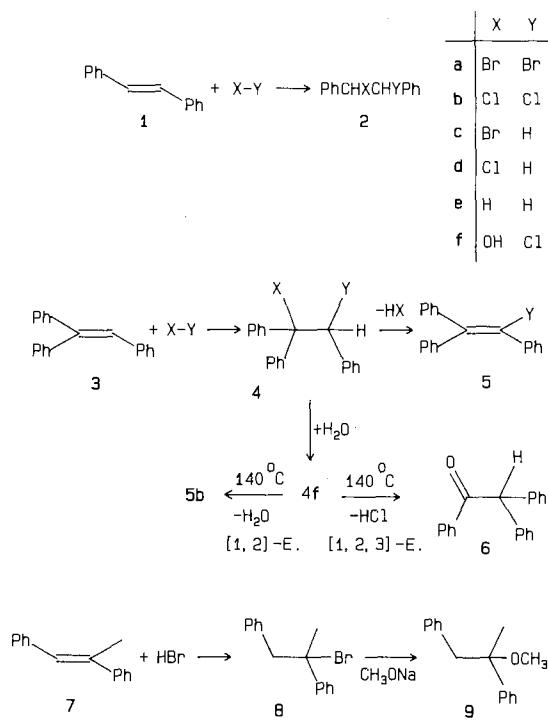
Kristallines *trans*-Stilben (**1**) addiert gasförmiges Brom. Die in Lit.⁵⁾ beschriebene zusätzliche *p*-Substitution haben wir (bei Unterdrückung von Säurekatalyse) nicht beobachtet. Man isoliert *meso*-**2a** neben racemischem *d,l*-**2a** (1.6:1-Verhältnis), d. h., die *trans*-Addition überwiegt, wird aber gegenüber der Reaktion in Lösung (4.6:1-Verhältnis, s. Exp. Teil) benachteiligt.

Auch Chlorgas addiert sich bei Raumtemperatur (nicht bei -50°C) an **1**. Jetzt überwiegt die *cis*-Addition. Es entsteht wenig selektiv das racemische Addukt (*d,l*-**2b**) neben

meso-**2b** (61:39-Verhältnis). Wieder läßt sich keine *p*-Substitution nachweisen. Die *meso/d,l*-Zuordnung wird durch Vergleich mit Literaturdaten vorgenommen (s. Exp. Teil). Das Überwiegen der *cis*-Addition von Chlor ist nicht unbedingt kristallspezifisch, denn auch in Lösung wird überwiegend das Produkt der *cis*-Addition (*d,l*-**2b**) gefunden (*d,l*-**2b**/*meso*-**2b** = 60:40 in Dichlormethan, s. Exp. Teil, oder 61:39 in Ether⁶⁾).

Das Ausbleiben der (selektiven!) *p*-Substitution bei den Phenylgruppen von **1** (vgl. Lit.⁵⁾) veranlaßte uns, auch die Gas-Festkörper-Additionen von Brom⁵⁾ sowie Chlor an Triphenylethen (**3**) zu untersuchen. Wiederum ließ sich im Gegensatz zum Bromierungsbericht der Lit.⁵⁾ keine *p*-Substitution nachweisen, wenn das Edukt nicht mit Bromwasserstoff vorbehandelt oder bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird. Die Additionen von **3** verlaufen viel schneller und vollständiger als die mit **1**. Das wenig stabile **4a** eliminiert bei Raumtemperatur aus dem Kristall (ohne zu schmelzen) Bromwasserstoff unter Bildung von **5a**. Im Gegensatz dazu ist die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus **4b** unvollständig und führt zu einer flüssigen Mischung von **4b**, **5b** und HCl. Das überlebende **4b** bildet bei sorgfältiger Hydrolyse (Chromatographie an Kieselgel) nahezu quantitativ das Chlorhydrin **4f**, aus dem beim Schmelzen (140°C) sowohl

das Produkt der [1,2,3]-Eliminierung⁷⁾ von Salzsäure, d.h. **6**, als auch der [1,2]-Eliminierung von Wasser, d.h. **5b**, entsteht.

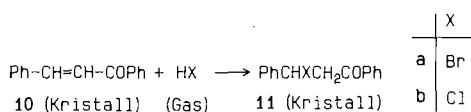


Im Gegensatz zu den unpolaren Gasen Brom und Chlor gelang es überraschenderweise nicht, bei 20, -30 oder $-60^\circ C$ die polaren Gase Brom- oder Chlorwasserstoff an kristallines **1** oder **3** zu addieren (24 h). Es zeigt sich aber, daß das kristalline Stilbenderivat **7** ohne zu schmelzen ($0^\circ C$) – wenn auch unter Sintern und Kristallveränderung – Bromwasserstoff addiert und regiospezifisch **8** bildet⁸⁾; **8** bildet sich aber nicht mehr bei $-50^\circ C$. Zweifellos sind es die Kristalleigenschaften von **7** (s. auch Fußnote⁸⁾), welche den Unterschied bewirken.

In diesem Zusammenhang ist auch erwähnenswert, daß kristalline *trans*-Zimtsäure, welche gasförmiges Brom addiert⁹⁾, sich nicht mit Bromwasserstoff umsetzte (Schmp. 132–133°C, α -Modifikation, 5d, 20–25°C).

Chalkone

Gas-Festkörper-Reaktionen von Chalkonen mit Brom fanden Interesse wegen optischer Induktion in chiralen Kristallen⁹⁾. Demgegenüber wurden die gleichfalls sehr frühen Angaben, wonach man durch Überleiten von Chlor- bzw. Bromwasserstoff über Benzylidenacetophenon (und damit verwandte Verbindungen) Addukte erhält¹⁰⁾, nicht genauer untersucht.



Es galt zu klären, ob Gas-Festkörper-Reaktionen vorliegen und ob sich die Produkte von den in Lösung gewon-

nen unterscheiden. Trotz des verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes von *trans*-**10** ($57^\circ C$) werden Chlor- und Bromwasserstoff bei Raumtemperatur im Verlauf einer Woche ohne zwischenzeitliches Schmelzen bis zu hohen Umsätzen aufgenommen. Es entstehen regiospezifisch dieselben Produkte **11** wie bei den Additionen in Dichlormethan-Lösung. Die Schmelzpunkte der Produkte sind (wie bei der Addition von Brom an **10**¹¹⁾ deutlich höher als der des Edukts. Die Addition von Brom ist erstaunlicherweise schneller als die der Halogenwasserstoffe. Die Kristalle **11** sind nach mikroskopischer Inspektion morphologisch verändert. Pulveraufnahmen zeigen¹²⁾, daß die Produkte kristallin und neue, *nicht* isotope Gitter entstanden sind. Es gibt keine Ähnlichkeiten bei den Beugungswinkeln oder Intensitäten, so daß grundlegende Gitterumschichtungen stattgefunden haben müssen.

Die Konstitution von **11a, b** ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und dem Vergleich mit den in Lösung erhaltenen Addukten. Die kristallinen Derivate **11a** und **11b** geben eine interessante Gas-Festkörper-Eliminierungsreaktion, wenn man sie einer Ammoniak-Atmosphäre aussetzt: Es wird durch HX -Abspaltung quantitativ *trans*-**10** gebildet, und es wird *keine* Substitution des Halogens beobachtet (vgl. Lit.¹¹⁾). Das Ammoniumhalogenid gelangt dabei offenbar nicht in die Gasphase (s. Exp. Teil).

Enamide

Enamide können sowohl mit Brom als auch mit Halogenwasserstoffen zur Gas-Festkörper-Reaktion gebracht werden⁴⁾. Es erschien lohnend, dieses Potential auszubauen. Bei flüssigen Edukten war zu testen, ob sie bei tiefen Temperaturen kristallin reagieren.

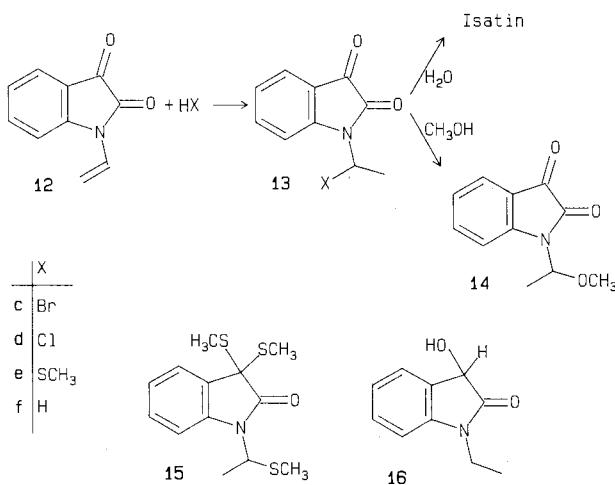
a) 1-Vinylisatin (12)

Das nach Lit.¹³⁾ bequem zugängliche **12** geht bemerkenswert leicht Gas-Festkörper-Reaktionen ein. Mit Chlor- und Bromwasserstoff entstehen bei $-10^\circ C$ schnell und quantitativ die labilen Addukte **13c, d**, die bei Reinigungsversuchen (Wassereinfluß) zu Isatin entalkyliert und mit Methanol quantitativ zum stabilen **14** substituiert werden. Die Reaktion mit Chlorwasserstoff wird vorteilhaft bei $-80^\circ C$ vorgenommen. Sie verläuft auch unter diesen Bedingungen bemerkenswert schnell und quantitativ (s. Exp. Teil).

Mit dem bisher nicht für Gas-Festkörper-Reaktionen genutzten Methanthiol vereinigt sich **12** ohne zu schmelzen zum isolierbaren 1:1-Addukt **13e**. Zusätzlich wird ein hoher Anteil des Produkts **13e** zum Dithioacetal **15** umgesetzt, was einer Gas-Festkörper-Kondensation entspricht (kristallines Isatin bleibt bei der Einwirkung von gasförmigem Methanthiol unverändert).

Bemerkenswert ist die Gas-Festkörper-Hydrierung von **12**, wenn bei 20 bis $45^\circ C$ Wasserstoff einwirkt. Es entstehen das 1:1-Addukt **13f** und mit geringerer Ausbeute das 1:2-Addukt **16**. Zur Hydrierbarkeit der nach Lit.¹³⁾ gewonnenen Kristalle ist offensichtlich deren Doping mit Palladium-Spuren erforderlich: Nach einer Sublimation nehmen die Kristalle von **12** keinen Wasserstoff mehr auf. Offenbar diffun-

dert der Wasserstoff in das Kristallgitter und addiert sich – nach Aktivierung an Palladiumzentren – an **12**.



Bei der Wasserstoffaddition an **12** verändert sich das Kristallgitter. Dies zeigen Pulveraufnahmen¹²⁾, die in ihrem Charakter vor und nach der Reaktion völlig verschieden sind. Da alle Beugungswinkel und Intensitäten des Pulverdiagramms der isolierten und aus *n*-Hexan umkristallisierten Verbindung **13f** vorhanden sind¹²⁾, ist zusätzlich erwiesen, daß das Hauptprodukt (**13f**) bei der Gas-Festkörper-Hydrierung in derselben Kristallmodifikation entsteht.

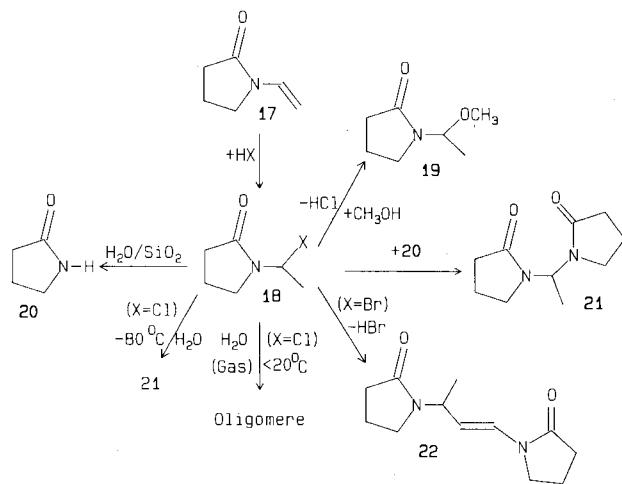
Die Konstitution der Produkte **13–16** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt. Für **15** ergibt sich die Dithioacetalisierung in 3-Stellung nicht eindeutig aus der Lage der Carbonylbande bei 1695 cm⁻¹¹⁴⁾. Die Reduktion mit Raney-Nickel führt zum bekannten¹⁵⁾ 1-Ethyl-2-indolinon. **16** ist das altbekannte¹⁶⁾ 1-Ethyldioxindol.

b) 1-Vinyl-2-pyrrolidinon (17)

Auch das bei Raumtemperatur flüssige 1-Vinyl-2-pyrrolidinon (**17**), das beim Abkühlen kristallisiert, weist präparativ ergiebige Gas-Festkörper-Reaktivität auf. Es reagiert schnell und vollständig als Feststoff ohne zu schmelzen mit Brom- (-20 bis -50°C) und Chlorwasserstoff (-20 bis -80°C) zu den hochreaktiven, zersetzbaren Addukten **18**, die sich nicht rein isolieren ließen.

Versetzt man **18** ($\text{X} = \text{Cl}$) nach dem Abpumpen der überschüssigen Säure bei -80°C mit Wasser oder mit wasserhaltigem Methanol, so wird überwiegend **21**¹⁷⁾ erhalten. Wirkt nach dem Aufstauen Luftfeuchtigkeit auf die Kristalle **18** ($\text{X} = \text{Cl}$) ein, so entstehen nur Oligomere (kein **22**). Im Gegensatz dazu reagiert **18** ($\text{X} = \text{Br}$) nach dem Abpumpen der Säure und Aufstauen auf Raumtemperatur in guter Ausbeute zum Dimeren **22** neben Oligomeren (aber nicht zu **21**). Dieser unerwartete Unterschied ist bemerkenswert. Für die Bildung von **21** muß das Zwischenprodukt 2-Pyrrolidinon (**20**) angenommen werden, welches dann bereitwillig mit **18** eine Substitutionsreaktion eingeht. Das Bromid **18** ($\text{X} = \text{Br}$) scheint dagegen in einer Festkörper-Reaktion (über das Carbokation?) unter Bildung von **17** Bromwasserstoff zu eliminieren und dabei die „Dimerisierung“ zu **22** mit noch-

maliger Bromwasserstoffeliminierung zu ermöglichen. Beide Halogenide (**18**, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bilden bei Chromatographieversuchen an der Wasserhaut von Kieselgel beträchtliche Mengen (44 und 26%) 2-Pyrrolidinon (**20**) und Oligomere, aber nicht **21** und **22**.



Zum Nachweis, daß **18** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bei -80 bzw. -50°C tatsächlich vorliegen, wurden sie (nach dem Abpumpen der Säuren) bei diesen Temperaturen mit Methanol bzw. 2-Pyrrolidinon umgesetzt, wobei quantitativ sowie in hoher Ausbeute die stabilen Substitutionsprodukte **19** und **21** entstehen. Weitere Substitutionen des labilen Halogens in **18** erscheinen möglich.

Im Gegensatz zu *kristallinem* **17** reagiert *flüssiges* **17** (bei Raumtemperatur) mit gasförmigem Chlorwasserstoff nur zu Oligomeren (kein **21** oder **22**), die nur noch zu ca. 15% von einer präp. DC-Platte eluierbar sind.

Die Konstitution von **19** und der bereits bekannten Produkte **21** und **22**¹⁷⁾ ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil). Die *trans*-Stereochemie von **22** wird von $^3\text{J} = 13.5$ Hz der Olefin-H ausreichend belegt.

Anmerkungen

Obwohl Umsetzungen von Gasen mit Kristallen (im Vergleich zu Lösungen) ungewöhnlich sind und längst nicht bei allen potentiellen Umsetzungen gelingen, bieten sie doch mehrere Vorteile.

Organische Gas-Festkörper-Reaktionen sind vielseitig [(katalysierte) Additionen, (katalysierte) Substitutionen, Eliminierungen, Kondensierungen]. Sie hängen zweifellos vom Kristallgitter des Substrats ab, auch wenn bei den in dieser Arbeit beschriebenen Beispielen alles auf eine Kristallumwandlung während der Reaktion hindeutet. Damit sind Voraussagen über Erfolg oder Mißerfolg mit Gasen wie Wasserstoff, Halogenwasserstoff, Halogen, Wasser, Ammoniak oder Methanthsol derzeit immer noch schwierig. Da die Kristalle vielfach bis zu hohen Umsätzen reagieren und die Produktkristalle nicht isotyp sind, ist anzunehmen, daß die reaktionsbereiten Gase von der Oberfläche her schichtweise reagieren oder innerhalb der Kristalle diffundieren können und daß Entropie-Effekte sowie Gitterumwand-

lungsenergien zur offenbar erhöhten Reaktivität beitragen. Die Hydrierung der von ihrer Herstellung mit Palladium dotierten Kristalle von **12** dürfte nach einem anderen Mechanismus verlaufen als bei Hydrierungen fester Phenole und Phenolate unter dem Einfluß zugemischter Platinmetallpartikel (dabei sog. Spillover-Effekt)^{3d)}. Obwohl noch viel empirisches Material erarbeitet werden muß, erscheint auch der gezielte Einsatz verschiedener Kristallmodifikationen derselben Edukte (z. B. α -, β -, γ -trans-Zimtsäure) in Zukunft wünschenswert, um weitere kristallchemische Auskünfte zu gewinnen.

Unabhängig von den mehr theoretischen Aspekten ist die präparative Bedeutung der organischen Gas-Festkörper-Reaktionen hervorzuheben. Bei sehr einfacher Reaktionsführung können in nicht zu großen Zeiträumen signifikante Substanzmengen umgesetzt werden. Die überaus schonenden Bedingungen können dabei Polymerisationen vermeiden helfen und sehr reaktionsbereite kristalline Verbindungen erschließen (z. B. **11**, **13**, **18**). In weniger kritischen Fällen gelingt eine Änderung der Stereoselektivität (z. B. **2a**). Besonders interessant sind solche Gas-Festkörper-Reaktionen, die in Lösung nicht gelingen. Hierfür sind die Umsetzungen von **12** zu **14** und **15** beispielhaft. Auch **19** und **21** werden vorteilhaft nach der hier beschriebenen Technik synthetisiert. So zeigt sich, daß etwa die direkte Addition von Methanol an gelöstes **17** oberhalb von 150°C nur zu einem Gleichgewicht mit **19** führt (maximal 38% bei 180°C, s. Exp. Teil) im Gegensatz zur quantitativen Bildung von **19** aus **18** ($X = Cl$) bei -80°C. Die Vielseitigkeit der präparativen Verwendungsmöglichkeiten von **18** wird bereits von seinen Umsetzungen zu **19**, **21** und **22** angeregt.

Die Suche nach weiteren organischen Gas-Festkörper-Reaktionen erscheint lohnend, auch um die Effekte zu ermitteln, die die Gas- und Kristallspezifitäten steuern. Dies gilt auch für die säurekatalysierten Aromatenbromierungen, deren Orientierungsselektivitäten (s. Lit.⁵⁾) eingehend untersucht werden sollten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 10 IVS 325) unterstützt. Prof. Dr. S. Pohl und Herrn W. Saack danken wir für die Pulveraufnahmen und die Hilfe bei ihrer Interpretation.

Experimenteller Teil

Allgemeine Experimentiertechnik s. Lit.⁴⁾. — IR-Spektren: Beckman, Acculab 4. — NMR-Spektren: Bruker WP 80; Spektrenimulation, wo nötig, mit dem Programm RACCOON des Projekts SERAPHIM. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 300. — UV-Spektren: Perkin-Elmer-551S-Spektrometer. — Massenspektren: Finnigan-MAT-212-Gerät. — Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer, Modell 1104. — Polarisationsmikroskop: Olympus S Z-III. — Pulveraufnahmen: Gemessen von 5–75°; Gerät PW 1050; Cu- K_{α} -Strahlung.

meso- und d,l-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (2a): 1.0 g (5.5 mmol) pulverisiertes *trans*-Stilben (**1**) wird in einem 500-ml-Kolben unter Vakuum gesetzt und mit einem evakuierten 500-ml-Kolben verbunden, der 3.5 g (22 mmol) Brom enthält. Man läßt abgedunkelt

64 h stehen, pumpt das überstehende Gas mit einer Hochvakuum-pumpe ab und bestimmt den Umsatz ^1H -NMR-spektroskopisch zu 20%. Durch präp. DC (200 g SiO_2 , Benzol/Hexan = 1:10) werden 225 mg (12%) **meso-2a**, Schmp. 244–245°C (Vorheizung auf 210°C, aus CCl_4 ; Lit.⁶⁾ 243–235°C), 140 mg (7.5%) **d,l-2a**, Schmp. 113–114°C (*n*-Heptan) (Lit.⁶⁾ 110–111°C) neben 800 mg (80%) **1** isoliert.

Durch 12stdg. Einwirkung von 1.25 g (7.8 mmol) Brom auf 1.0 g (5.5 mmol) **1** in 10 ml Schwefelkohlenstoff entstehen 1.55 g (82%) **meso**- und 300 mg (16%) **d,l-2a**. Es gibt keine Fraktionen von Polybromverbindungen (MS-Nachweis).

meso-2a: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6$ –7.2 (10 H); 5.47 (2 H, s) (vgl. Lit.¹⁸⁾). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.02$; 129.02; 128.78; 127.91; 56.08. — MS (70 eV): m/z (%) = 342/340/338 (1, M^{\oplus}); 261/259 (43); 181 (15); 180 (100); 179 (69); 178 (54); 177 (8); 176 (12); 171 (7); 169 (6); 165 (37); 152 (11); 102 (7).

d,l-2a: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14$ (10 H, s); 5.47 (2 H, s) (vgl. Lit.¹⁸⁾). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.78$; 128.55 (2 C); 128.15; 59.09. — MS (70 eV): m/z (%) = 342/340/338 (4, M^{\oplus}); 261/259 (84); 181 (21); 180 (100); 179 (89); 178 (62); 171 (28); 169 (29); 165 (38).

d,l- und meso-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan (2b): 1.0 g (5.5 mmol) pulverisiertes **1** wird mit 500 ml Chlorgas von zunächst 1 bar (22 mmol) 6 h bei Raumtemp. abgedunkelt stehengelassen. Das überschüssige Gas wird abgepumpt und der Umsatz ^1H -NMR-spektroskopisch zu 40% bestimmt. Durch präp. DC (200 g SiO_2 , Benzol/Hexan = 1:10) erhält man 0.60 g (60%) **1** und 0.55 g (39%) eines 61:39-Gemisches von **d,l**- und **meso-2b**. Die Isomeren **2b** sind durch Kristallisation aus Ethanol (**meso-2b**), *n*-Heptan (Zwischenfraktion) und *n*-Hexan (**d,l-2b**) zu trennen.

d,l-2b: Schmp. 88–89°C (*n*-Hexan) (Lit.⁶⁾ 89–91°C). — ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14$ (10 Aromaten-H, s); 5.22 (2 H, s) (vgl. Lit.¹⁹⁾). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.62$; 128.97; 128.49 (2 C); 66.03. — MS (70 eV): m/z (%) = 254/252/250 (16, M^{\oplus}); 215 (1); 180 (10); 179 (15); 178 (16); 176 (3); 165 (6); 152 (3); 127 (33); 125 (100); 102 (3).

meso-2b: Schmp. 191–192°C (*EtOH*) (Lit.⁶⁾ 189–191°C). — ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36$ (10 Aromaten-H, s); 5.20 (2 H, s) (vgl. Lit.¹⁹⁾). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.30$; 128.94; 128.49; 128.01; 65.70. — MS (70 eV): m/z (%) = 254/252/250 (10, M^{\oplus}); 180 (13); 179 (21); 178 (22); 165 (10); 127 (45); 125 (100).

1.0 g (5.5 mmol) **1** wird in 20 ml Dichlormethan gelöst. Man leitet 20 min bei Raumtemp. Chlor ein, läßt 2 h verschlossen stehen, dampft zur Trockene ein und erhält laut ^1H -NMR-Analyse **d,l**- und **meso-2b** im Verhältnis 60:40 bei einem Umsatz von 91%.

Bromtriphenylethen (5a): 1.0 g (3.9 mmol) sublimiertes **3** (Schmp. 69–70°C) wird pulverisiert, in einem 500-ml-Kolben unter Vakuum gesetzt und mit einem evakuierten 100-ml-Kolben verbunden, der 4.24 g (26.5 mmol) Brom enthält. Man läßt 64 h verdeckt bei 10°C stehen, saugt überschüssiges Brom und Bromwasserstoff in eine Kühlfalle von 77 K und erhält 1.29 g eines 94:6-Gemisches aus **5a** (94%) und **3** (6%) (HPLC/UV-Analyse) mit Schmp. 105–108°C. Kristallisation aus *n*-Heptan liefert 1.05 g (80%) **5a**, Schmp. 116–117°C (Lit.²⁰⁾ 115–117°C). — UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 228 nm (4.32), 278 (4.07). — ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.4$ –6.8 (m, Aromaten-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 336/334/ (84); 255 (100); 254 (25); 253 (42); 252 (39); 240 (30); 239 (37); 178 (19); 176 (15); 126 (31); 119.5 (16); 113 (21).

Nach Vorbehandlung von **3** mit Bromwasserstoff (Raumtemp., 5 min) und Reaktion mit Brom wie oben (aber bei Raumtemp.) lassen sich massenspektroskopisch im Rohprodukt neben **5a** höher bro-

mierte Derivate von **5a** nachweisen ($m/z = 576/574/572/570/568$ bzw. $496/494/492/490$ bzw. $416/414/412$, jeweils im richtigen Verhältnis für 4, 3 und 2 Bromatome).

*Umsetzungen von **3** mit Chlor zu 1-Chlor-1,2,2-triphenylethen (**5b**) und **4b** (hieraus **6**):* 1.0 g (3.9 mmol) sublimiertes **3** (Schmp. $69-70^\circ\text{C}$) wird pulverisiert und 14 h einer Atmosphäre von 500 ml Chlor (1 bar) bei 0°C ausgesetzt. Dabei werden die Kristalle flüssig. Überschüssiges Chlor und entstandener Chlorwasserstoff werden i. Hochvak. abgepumpt, wobei das Produktgemisch kristallisiert (1.4 g). Nach der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse liegen **4b**²¹ ($^1\text{H-NMR}$ -Singulett bei $\delta = 5.91$) und **5b**²¹ im Verhältnis von ca. 1:1 vor.

Bei der präp. DC (200 g SiO_2 , CH_2Cl_2) wird aus **4b** Chlorwasserstoff eliminiert. Man isoliert 580 mg (51%) **5b**, Schmp. $115-116^\circ\text{C}$ (*n*-Hexan) (Lit.²¹ $117.5-118.5^\circ\text{C}$), und 460 mg (38%) **4f**²², Schmp. $138-139^\circ\text{C}$ (Zers. zu **6** und **5b** im Verhältnis 66:34). Trennung von **5b** und **6** durch präp. DC (Kieselgel, Dichlormethan).

4f: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75-7.55$ (2H); 7.55-6.9 (14H); 5.84 (1H, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.24$; 142.37; 136.96; 129.31 (2C); 128.27 (2C); 127.97; 127.61 (2C); 127.41 (3C); 126.79; 126.60 (2C); 125.96 (2C); 80.88; 69.00 (C-H).

5b: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-6.8$ (m, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.88$; 141.01; 140.29; 139.25; 130.55 (2C); 130.00 (2C); 129.75 (2C); 128.11 (3C); 128.01 (2C); 127.90 (3C); 127.51; 127.03. – MS (70 eV): m/z (%) = 292 (34); 290 (100, M^+); 255 (80); 254 (32); 253 (46); 252 (40); 240 (36); 239 (38); 178 (24); 126 (28); 119.5 (16); 113 (18).

6: Schmp. 138°C (Lit.²³ 137°C). – IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.1-7.9$ (2H); 7.55-7.2 (13H); 6.03 (1H, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.18$; 139.07; 133.03 (2C); 129.13 (3C); 128.96 (3C); 128.72 (4C); 128.61 (3C); 127.14 (2C); 59.43.

*2-Brom-1,2-diphenylpropan (**8**) und 2-Methoxy-1,2-diphenylpropan (**9**):* 300 mg (1.55 mmol) (*E*)-1,2-Diphenyl-1-propen (**7**)²⁴ (Schmp. $82-83^\circ\text{C}$) werden in einem evakuierten 500-ml-Kolben 21 h bei 0°C mit gasförmigem Bromwasserstoff (1 bar) versetzt. Man evakuiert und erhält 400 mg einer zähen Schmelze, die zu 94% aus **8** und zu 6% aus **7** besteht ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse). Da sich **8** nur unter Rückbildung von **7** an Kieselgel chromatographieren ließ, wird das Rohgemisch mit 30 ml 0.5 M CH_3ONa in Methanol übergossen, nach 2 h 10 min unter Rückfluß erhitzt, mit 0.1 N HCl neutralisiert, eingedampft, nach Wasserzugabe mit Dichlormethan ausgeschüttelt, durch präp. DC (100 g SiO_2 , Benzol) aufgetrennt und kurzwegdestilliert (Badtemp. 100°C). Ausb. 150 mg (43%) **9**²⁵.

8: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6-7.45$ (2H); 7.45-7.05 (6H); 7.05-6.75 (2H); 3.63 (2H, s); 2.10 (3H, s).

9: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55-6.75$ (10H); 3.09 (3H, s); 2.99 (2H, s); 1.48 (3H, s).

3-Chlor-1,3-diphenyl-1-propanon (**11b**)

a) 500 mg (2.4 mmol) gepulvertes *trans*-Benzylidenacetophenon (**10**, Schmp. $56-57^\circ\text{C}$, aus Ethanol) werden in einem 250-ml-Kolben 5 d bei Raumtemp. mit Chlorwasserstoff (aus der Stahlflasche) bei zunächst 1 bar umgesetzt. Die Kristalle werden dunkelgelb ohne zwischenzeitliches Schmelzen. Das überschüssige Gas wird i. Vak. abgepumpt. 565 mg Kristalle; der Umsatz beträgt laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 72%, und es entsteht ausschließlich **11b**. Zur Trennung von **10** wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Schmp. $114-115^\circ\text{C}$ (Lit.²⁶ $114-115^\circ\text{C}$). – IR: s. Lit.²⁶. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.1-7.8$ (2H); 7.8-7.2 (8H); 5.60 (1H, XAB, $J = 7.9$; 6.1 Hz); 3.92 (1H, ABX, $J = 17.3$; 7.9 Hz); 3.58 (1H, BAX, $J = 17.3$; 6.1 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.55$; 140.86; 136.31; 133.39; 128.60 (3C); 128.50 (2C); 128.01 (2C); 126.91 (2C); 57.46; 48.09. – MS: s. Lit.²⁶.

b) Eine Lösung von 50 mg (0.24 mmol) **10** in 20 ml Dichlormethan wird 10 min bei Raumtemp. mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Man lässt 2 h verschlossen stehen, saugt überstehendes Gas und verdampfendes Lösungsmittel i. Vak. ab und analysiert den Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch: 12% **11b** neben **10**.

3-Brom-1,3-diphenyl-1-propanon (**11a**)

a) Entsprechend **11b** werden 500 mg (2.4 mmol) **10** mit Bromwasserstoff (aus der Stahlflasche) umgesetzt: 670 mg Kristalle; Umsatz 88%; es entsteht nur **11a**; Trennung von **10** durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan. Schmp. $106-108^\circ\text{C}$ (Lit.²⁷ $105-106^\circ\text{C}$). – IR, $^1\text{H-NMR}$: s. Lit.²⁷. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.61$; 141.33; 136.21; 133.42; 128.59 (3C); 128.50 (2C); 128.01 (2C); 127.20 (2C); 47.99; 47.65.

b) Entsprechend **11b** werden 50 mg (0.24 mmol) **10** in 20 ml Dichlormethan mit Bromwasserstoff umgesetzt: 88% **11a** neben **10**.

*Umsetzung der kristallinen Halogenide **11a** und **11b** mit gasförmigem Ammoniak:* 200 mg (0.69 mmol) **11a** bzw. 100 mg (0.41 mmol) **11b** werden in 100-ml-Rundkolben evakuiert. Man versetzt mit gasförmigem Ammoniak aus einem Stahlzylinder (1 bar) und lässt über Nacht bei Raumtemp. reagieren. Die Kristalle wandeln sich ohne Nebelbildung in neue Kristalle um. Zur Abtrennung von Ammoniumhalogenid wird mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die Eindampfrückstände (140 mg, 97%, bzw. 85 mg, 100%) bestehen laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie HPLC/UV- und IR-Vergleich aus reinem *trans*-Benzylidenacetophenon (**10**).

*1-Vinylisatin (**12**):* Nach Lit.¹³ dargestelltes **12** wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. $108-110^\circ\text{C}$ (Lit.¹³ 117°C). – IR (KBr): 1775 cm^{-1} (sh), 1740 (sh), 1730 (C=O); 1630, 1605 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.8-7.5$ (2H); 7.3-7.0 (2H); 6.69 (1H, dd, $J = 16$; 9.5 Hz); 5.87 (1H, d, $J = 16$ Hz); 5.18 (1H, d, $J = 9.5$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (77.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 181.97$; 157.02; 149.73; 138.43; 125.64; 124.91; 124.52; 117.73; 110.95; 105.86.

*1-(1-Methoxyethyl)isatin (**14**):* 200 mg (1.16 mmol) **12**¹³ werden bei -80°C in einem evakuierten 250-ml-Kolben mit HCl-Gas (1 bar, 11 mmol) aus einem Stahlzylinder versetzt. Man lässt 2 h bei der angegebenen Temperatur reagieren, saugt das restliche Gas i. Hochvak. ab und destilliert 10 ml Methanol i. Hochvak. auf die immer noch gekühlten Kristalle, die sich dabei auflösen. Nach dem Aufstauen wird das Lösungsmittel i. Vak. rotierend abdestilliert. Der kristalline Rückstand (240 mg, 100%) ist reines **14**, Schmp. $114-116^\circ\text{C}$ (Methanol).

Wird die Umsetzung von **12** bei -10°C mit HCl- oder HBr-Gas durchgeführt, so schmelzen die Kristalle während der Reaktion. Es wird nach entsprechender Behandlung mit Methanol dennoch in beiden Fällen nahezu quantitativ **14** erhalten. – IR (KBr): 1770 cm^{-1} (sh), 1740 und 1720 (sh) (C=O). – UV (CH_3OH): λ_{max} (lge) = 297 nm (3.38), 267 (sh, 3.32), 250.5 (4.305), 245 (4.38), 242 (sh, 4.35), 232 (sh, 4.04). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75-7.05$ (4H); 5.65 (1H, q, $J = 6.2$ Hz); 3.34 (3H, s); 1.63 (3H, d, $J = 6.3$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 205 (42, M^+); 175 (3.5); 174 (2.5); 162 (2); 147 (17); 146 (49); 119 (5); 118 (4); 117 (4); 59 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 N 6.83
Gef. C 64.28 H 5.21 N 6.79

Bei Kristallisierungs- oder Chromatographieversuchen von **13c,d** an Kieselgel wird *Isatin* gebildet.

*1-[1-(Methylthio)ethyl]isatin (**13e**) und 1,3-Dihydro-3,3-bis(methylthio)-1-[1-(methylthio)ethyl]-2H-indol-2-on (**15**):* 200 mg (1.16 mmol) **12**¹³ werden in einem 150-ml-Kolben unter Vakuum nach Anschluß eines evakuierten 250-ml-Kolbens mit dort bevoorraeten 0.50 ml (ca. 10 mmol) Methanthiol versetzt. Man lässt 21 h

bei Raumtemp. stehen. Das Edukt ist danach völlig umgesetzt. Durch präp. DC an Kieselgel mit Dichlormethan werden 80 mg (33%) **13e**, Schmp. 94°C (CCl₄), und 80 mg (24%) **15**, Schmp. 69–70°C (n-Hexan), isoliert.

13e: IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (sh), 1755 (sh), 1725 (C=O); 1605. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.0 (4H); 5.74 (1H, q, J = 7.3 Hz); 2.04 (3H, s); 1.75 (3H, d, J = 7.3 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 221 (15, M⁺); 174 (51); 146 (100); 128 (3); 118 (7); 117 (6); 105 (3); 104 (3).

C₁₁H₁₁NO₂S (221.3) Ber. C 59.71 H 5.01 N 6.33
Gef. C 59.44 H 4.80 N 6.18

15: IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (C=O); 1600. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.5–7.0 (4H); 5.78 (1H, q, J = 7.3 Hz); 2.19 (3H, s); 2.16 (3H, s); 2.02 (3H, s); 1.72 (3H, d, J = 7.3 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 299 (32, M⁺); 253 (17); 252 (100); 224 (28); 205 (36); 204 (29); 178 (85); 162 (29); 159 (15); 130 (22).

C₁₃H₁₇NOS₃ (299.5) Ber. C 52.14 H 5.72 N 4.68
Gef. C 51.90 H 5.52 N 4.47

Bei 48 stdg. Erhitzen von 20 mg **15** mit 100 mg Raney-Nickel in 10 ml 99 proz. Ethanol entsteht 1-Ethyl-2-indolinon¹⁵⁾ (40%), aber kein 1-Ethylloxindol¹⁶⁾ (bzw. hieraus durch Oxidation *N,N*-Diethyl-indigo).

1-Ethylisatin (13f) und 1-Ethyldioxindol (16): 670 mg (3.9 mmol) **12**¹³⁾ werden in einem evakuierten 1-l-Rundkolben auf 45°C erwärmt. Man leitet Wasserstoff ein (1 bar, 45 mmol) und lässt das Gas 2 d bei 45°C auf die Kristalle einwirken (bei 20–25°C beträgt der Umsatz zu **13f** in 12 h 42%). Die Kristalle verändern ihr Aussehen und sind heller geworden (680 mg). Sie enthalten **12** (67 mg, 10%), **13f** (502 mg, 74%) und **16** (110 mg, 16%). **13f** und **16** werden durch präp. DC an 200 g Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan) isoliert und aus n-Hexan umkristallisiert. Im Anschluß an eine Sublimation von **12** bleibt dieses bei der sonst gleichen Wasserstoffbehandlung unverändert.

13f: Schmp. 94°C (Lit.¹⁶⁾ 95°C). — IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (sh) und 1720 (C=O); 1605. — UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ϵ) = 295 nm (3.23), 264 (sh, 3.10), 248 (4.03), 240 (sh, 4.06), 230 (sh, 3.77). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.75–7.5 (2H); 7.25–6.85 (2H); 3.80 (2H, q, J = 7.3 Hz); 1.32 (3H, t, J = 7.3 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 183.58; 157.70; 150.48; 138.29; 125.24; 123.49; 117.39; 109.96; 34.80; 12.36. — MS (70 eV): m/z (%) = 175 (100, M⁺); 147 (7); 146 (8); 132 (22); 119 (38); 118 (28); 105 (9); 104 (26); 90 (10); 77 (18).

16: Schmp. 138–140°C (Lit.¹⁶⁾ 154–155°C). — IR (KBr): 3270 cm⁻¹ (OH); 1680 (C=O); 1610. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.6–6.8 (4H); 5.09 (1H, s, $\Delta v_{1/2}$ = 2.5 Hz); ca. 3.8 (1H, s, br, variabel, H/D-Austausch); 3.74 (2H, q, J = 7.3 Hz); 1.27 (3H, t, J = 7.3 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 177 (100, M⁺); 176 (3); 175 (4); 149 (4); 148 (11); 134 (27); 121 (6); 106 (11); 105 (12).

1-(1-Methoxyethyl)-2-pyrrolidinon (19): 1.0 g (9.0 mmol) 1-Vinyl-2-pyrrolidinon (**17**) (Aldrich-Chemie) werden auf 3.0 g ausgeheizten Glas-Raschigringen gleichmäßig verteilt und in einem 500-ml-Rundkolben durch Abkühlen auf –80°C i. Vak. zur Kristallisation gebracht. Man füllt den Kolben mit Chlorwasserstoff aus einer Stahlflasche gegen Atmosphärendruck (22 mmol), lässt die Kristalle 2 h bei –80°C reagieren, pumpt das überschüssige Gas ab und destilliert 10 ml Methanol i. Vak. auf die weiterhin gekühlten Kristalle, die sich dabei auflösen. Das Methanol wird anschließend isotherm in eine auf 77K gekühlte Vorlage zurückdestilliert, wobei sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Man löst den Rückstand in trockenem Dichlormethan und schüttelt mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung durch, um letzte Säurespuren zu

entfernen. Die organische Phase wird nach Filtration durch ein wasserundurchlässiges Filter (S&S 597 hy 1/2) eingedampft. Man erhält 1.3 g (100%) ¹H-NMR-reines **19**, das durch Kurzwegdestillation (5 · 10⁻⁴ Torr, Bad 100°C) gereinigt wird (Lit.²⁸⁾ Sdp. 94–95°C/10 Torr). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.29 (1H, q, J = 6 Hz); 3.34 (2H, br. t, J = 7 Hz, $\Delta v_{1/2}$ = 2 Hz); 3.20 (3H, s); 2.6–1.9 (4H); 1.29 (3H, d, J = 6 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 175.66; 78.61; 55.18; 40.57; 31.47; 18.45; 17.88.

C₇H₁₃NO₂ (143.2) Ber. C 58.72 H 9.15 N 9.78
Gef. C 58.85 H 9.31 N 9.53

Nicht **19**, sondern **21** (78%) wird laut ¹H-NMR-Analyse erhalten, wenn man in eine Lösung von 1.0 g (9.0 mmol) **17** in 50 ml absol. Methanol (Mg) 20 min trockenes HCl-Gas einleitet, 2 h verschlossen bei Raumtemp. stehenläßt und anschließend die Säure und das Lösungsmittel, i. Hochvak. abdestilliert.

19 durch Umsetzung von 17 mit Methanol: 100 mg (0.90 mmol) **17** und 1 ml (25 mmol) absol. Methanol werden in einem ausgeglühten Pyrexrohr unter Vakuum abgeschmolzen und 5 h auf 100 bzw. 150 bzw. 180 bzw. 200°C erhitzt. Die ¹H-NMR-Analyse ergibt 1%, 5%, 38%, 34% **19** neben **17**.

1,1'-(Ethyliden)bis(2-pyrrolidinon) (21): 1.0 g (9.0 mmol) **17** werden auf 3.0 g Glas-Raschigringen gleichmäßig verteilt, in einem 500-ml-Kolben durch Abkühlen auf –50°C i. Vak. zur Kristallisation gebracht und 2 h bei dieser Temperatur mit 1 bar Bromwasserstoffgas versetzt. Nach dem Abpumpen überschüssiger Säure wird über ein Trockenrohr belüftet und mittels einer Spritze 2-Pyrrolidinon (**20**) zugegeben (1.0 g, 12 mmol). Zur Homogenisierung werden langsam 20 ml Dichlormethan zugegeben, wodurch bei –50°C eine braune Lösung entsteht. Man läßt aufstauen, verdampft das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Dichlormethan aus. Durch Kristallisation aus Ether werden 1.2 g (68%) **21** erhalten, Schmp. 85–86°C (Lit.¹⁷⁾ 87.5–88.5°C). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.53 (1H, q, J = 7 Hz); 3.65–3.35 (4H); 2.55–1.8 (8H); 1.59 (3H, d, J = 7 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 174.93; 57.70; 45.36; 31.10; 17.97; 15.48. — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (6, M⁺); 168 (7); 153 (2); 140 (4); 113 (21); 112 (100); 111 (62); 98 (5); 96 (8).

21 entsteht auch, wenn man 50 mg **17** in einem 100-ml-Kolben bei –80°C mit Chlorwasserstoff umsetzt (2 h), das überschüssige Gas abpumpt, auf die Kristalle i. Vak. ca. 10 mg Wasser kondensiert und nach 2 h aufstaut. Laut ¹H-NMR-Analyse werden 55% **21** neben Oligomeren erhalten. Die Ausbeute an **21** steigt auf 73%, wenn bei –80°C wasserhaltiges Methanol (1.6%) auf die vom Chlorwasserstoff befreiten Kristalle einwirkt (30 min).

Oligomerenbildung aus 18 (X = Cl): Aus 50 mg **17** wird bei –80°C wie oben **18** (X = Cl) erzeugt. Nach dem Abpumpen des Chlorwasserstoffs läßt man aufstauen, belüftet und mißt nach 5 d ein ¹H-NMR-Spektrum. Weder **21** noch **22** sind neben den Oligomerensignalen nachzuweisen.

Chromatographieversuche von 18 (X = Cl, Br): Die wie oben aus jeweils 1.0 g (9.0 mmol) **17** mit Chlor- (–80°C) bzw. Bromwasserstoff (–50°C) erhaltenen Halogenide **18** (X = Cl; Br) werden nach dem Abpumpen der Säuren bei Raumtemp. in Dichlormethan gelöst, auf eine präp. DC-Platte (200 g SiO₂) aufgetragen und mit Ethylacetat entwickelt. Man eluiert 335 mg (44%) bzw. 200 mg (26%) **2-Pyrrolidinon** (**20**).

(E)-1,1'-(3-Methyl-1-propen-1,3-diy)-bis(2-pyrrolidinon) (22): 1.0 g (9.0 mmol) **17** werden auf 3.0 g Glas-Raschigringen gleichmäßig verteilt, in einem 500-ml-Rundkolben bei –40°C i. Vak. kristallisiert und mit Bromwasserstoffgas (1 bar) versetzt. Nach 2 h wird das überschüssige Gas i. Hochvak. abgepumpt. Man läßt auf-

tauen, wobei die farblosen Kristalle im Verlauf von 5 d Bromwasserstoff freisetzen, der mehrmals abgepumpt wird. Man erhält **22**, das durch Kristallisation aus Aceton gereinigt wird: 650 mg (65%), Schmp. 70–73°C (Lit.¹⁷⁾ 75°C). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.00 (1 H, AB, J = 13.5 Hz); 5.06 (1 H, dBA, J = 13.5; 7.0 Hz); 4.84 (1 H, dq, J = 7.0; 7.0 Hz); 3.85–3.25 (4 H); 2.8–1.85 (8 H); 1.39 (3 H, d, J = 7.0 Hz).

*Einwirkung von Chlorwasserstoff auf flüssiges **17**:* 1.0 g (9.0 mmol) **17** werden auf 3.0 g Glas-Raschigringen gleichmäßig verteilt und in einem 500-ml-Rundkolben nach dem Evakuieren 2 h einer Chlorwasserstoffatmosphäre (1 bar) ausgesetzt. Man evakuert auf 5 · 10⁻⁴ Torr, belüftet durch ein Trockenrohr, gibt 10 ml absol. Methanol (Mg) zu, destilliert das Lösungsmittel nach 1 h rotierend ab und trocknet i. Hochvak. Gelartige Masse (1.35 g), die im ¹H-NMR-Spektrum kein **19**, **21** oder **22** erkennen lässt und nach präp. DC (200 g SiO₂, Ethylacetat) nur noch 150 mg Oligomere eluieren lässt.

CAS-Registry-Nummern

1: 103-30-0 / **meso-2a**: 13440-24-9 / **d,l-2a**: 13027-48-0 / **meso-2b**: 15951-99-2 / **d,l-2b**: 15810-87-8 / 3: 58-72-0 / **4b**: 109686-85-3 / **4f**: 40997-75-9 / **5a**: 1607-57-4 / **5b**: 18084-97-4 / **6**: 1733-63-7 / **7**: 833-81-8 / **8**: 109686-86-4 / **9**: 29835-15-2 / **10**: 614-47-1 / **11a**: 32831-01-9 / **11b**: 52306-31-7 / **12**: 69564-14-5 / **13c**: 109686-88-6 / **13d**: 109686-87-5 / **13e**: 109686-90-0 / **13f**: 4290-94-2 / **14**: 109686-89-7 / **15**: 109686-91-1 / **16**: 101391-21-3 / **17**: 88-12-0 / **18** (X = Cl): 99587-03-8 / **18** (X = Br): 109686-92-2 / **19**: 19853-24-8 / **20**: 616-45-5 / **21**: 3889-51-8 / **22**: 109686-93-3 / Isatin: 91-56-5 / 1-Ethyl-2-indolinon: 61-28-9

- ¹⁾ M. D. Cohen, in G. M. J. Schmidt et al., *Solid State Photochemistry, Monographs in Modern Chemistry* **8**, 233 ff. (D. Ginsburg, Ed.), Verlag Chemie, Weinheim 1976; A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, S. 666 ff., Wiley, New York 1984; ²⁾ Y. Ohashi, *Nippon Kessho Gakkaishi* **24** (1982) 43 [Chem. Abstr. **97** (1982) 215086w]; J. M. Thomas, S. E. Morsi, J. P. Desvergne, *Adv. Phys. Org. Chem.* **15** (1977) 63; I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Science* **187** (1975) 19. ³⁾ A. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **127** (1893) 319. ^{3a)} Fluorierte Styrole: D. G. Naae, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50** (1979) 285. — ^{3b)} Aromatische Substitution: M. M. Labes, H. W. Blakeslee, J. E. Bloor, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4251. — ^{3c)} Phenole: R. Lamartine, R. Perrin, M. Perrin, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 185. — ^{3d)} Katalytische Hydrierungen: R. Lamartine, R. Perrin, A. Thozet, M. Perrin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **96** (1983) 57. ⁴⁾ G. Kaupp, D. Matthies, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2387. ⁵⁾ R. E. Buckles, E. A. Haasman, N. G. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2494.

- ⁶⁾ R. E. Buckles, W. E. Steinmetz, N. G. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2496; die ausschließliche Bildung von *d,l-2b* bei der Einkristall-Gas-Festkörperreaktion [R. S. Miller, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *ibid.* **94** (1972) 5117] können wir unter präparativen Bedingungen nicht bestätigen. ⁷⁾ Bei [1,2,3]-Eliminierungen wird die elektropositive Abgangsgruppe aus der Relativposition 1, die elektronegativere aus 3 abgespalten, und es wandert ein Substituent von 2 nach 3; G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **146** (1988). ⁸⁾ Auch kristallines *trans*-4-Methoxystilben (Schmp. 136–138°C) addiert bei 0°C (nicht bei –50°C) regiospezifisch gasförmigen Bromwasserstoff, jedoch konnte die Orientierung im 1:1-Addukt noch nicht aufgeklärt werden. ⁹⁾ B. S. Green, D. Rabinovich, Z. Shakked, H. Hope, K. Swanson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37** (1981) 1376. ¹⁰⁾ D. Vorländer, E. Mumme, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1903) 1470; D. Vorländer, C. Tubandt, *ibid.* **37** (1904) 1644. ¹¹⁾ G. Friedman, M. Lahav, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 428. ¹²⁾ Weitere Details der Pulverdatenlisten sind erhältlich auf Anfrage beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, bei Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52559, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats. ¹³⁾ E. Bayer, G. Gecheler, *Angew. Chem.* **91** (1979) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 533. ¹⁴⁾ Siehe z. B. A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3809; 3,3-Dichlor-1,3-dihydro-1-methyl-2H-indol-2-on (1740 cm⁻¹); B. Witkop, A. Ek, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5664; 1,3-Dihydro-1-methyl-3,3-diphenyl-2H-indol-2-on (1725 cm⁻¹) und 1,2-Dihydro-1-methyl-2,2-diphenyl-3H-indol-3-on (1690 cm⁻¹). ¹⁵⁾ ¹H-NMR: M. Giannangeli, L. Baiocchi, *J. Heterocycl. Chem.* **19** (1982) 891. ¹⁶⁾ A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30** (1887) 2809; L. Arsenijevic, M. Bogavac, S. Pavlov, V. Arsenijevic, *Arh. Farm.* **35** (1985) 39 [Chem. Abstr. **104** (1986) 148681j]. ¹⁷⁾ J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nervadbar, E. Wolf, *Monatsh. Chem.* **87** (1956) 580. ¹⁸⁾ M. P. Hartshorn, M. C. A. Opie, J. Vaughan, *Austr. J. Chem.* **26** (1973) 917. ¹⁹⁾ Y. Echigo, Y. Watanabe, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1977**, 1013. ²⁰⁾ E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 69; F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 2045; J. Meisenheimer, *Liebigs Ann. Chem.* **456** (1927) 126. ²¹⁾ J. van de Kamp, M. Sletzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1879. ²²⁾ H. Felkin, M. P. Jolibois, *C. R. Acad. Sci.* **227** (1948) 1383. ²³⁾ E. Rothstein, R. W. Saville, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1961. ²⁴⁾ D. J. Cram, F. A. A. Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5828. ²⁵⁾ A. Rodgman, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1382. ²⁶⁾ I. Fleming, A. Pearce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2485. ²⁷⁾ H. Quast, B. Müller, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1525. ²⁸⁾ Farbwerke Hoechst AG (H. Bestian, H. Jensen, R. Hartwimmer, W. Schwiersch, Erf.), D. B. P. 1 273 533 (1968) [Chem. Abstr. **69** (1968) 96457c].

[153/87]