

## ZUR BILDUNGSWEISE VON 1-PHENYLPROPYLLITHIUM AUS BENZYLITHIUM UND ETHYLEN IN TETRAHYDROFURAN

ADALBERT MAERCKER\* und REINHARD STÖTZEL

*Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse, D-5900 Siegen 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. März 1983)

### Summary

3-Phenylpropyllithium primarily formed by the addition of benzyllithium to ethylene in THF does not undergo an intramolecular 1,3-proton shift to 1-phenylpropyllithium. Fast protonation by the solvent takes place instead, yielding n-propylbenzene and new ethylene. An equilibrium is then established between n-propylbenzene and additional benzyllithium, with the formation of toluene and 1-phenylpropyllithium; the equilibrium, however, strongly favours the starting materials ( $K^{293} = 1.1 \times 10^{-4}$ ). As, on the other hand, 1-phenylpropyllithium reacts with ethylene much more rapidly than does benzyllithium, it is removed from the equilibrium and mainly branched secondary products are still obtained.

### Zusammenfassung

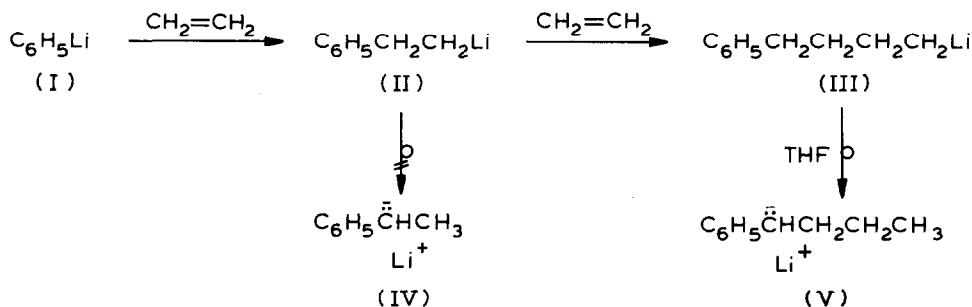
Das bei der Addition von Benzyllithium an Ethylen primär entstehende 3-Phenylpropyllithium erleidet in THF keine intramolekulare 1,3-Protonverschiebung zu 1-Phenylpropyllithium sondern wird vom Lösungsmittel rasch zu n-Propylbenzol protoniert, wobei neues Ethylen entsteht. Das n-Propylbenzol setzt sich dann mit weiterem Benzyllithium ins Gleichgewicht unter Bildung von Toluol und 1-Phenylpropyllithium, das Gleichgewicht liegt jedoch stark auf der Seite der Ausgangsverbindungen ( $K^{293} = 1.1 \times 10^{-4}$ ). Da 1-Phenylpropyllithium andererseits sehr viel rascher mit Ethylen weiterreagiert als Benzyllithium, wird es stets aus dem Gleichgewicht entfernt, so dass man schliesslich ganz überwiegend verzweigte Folgeprodukte erhält.

---

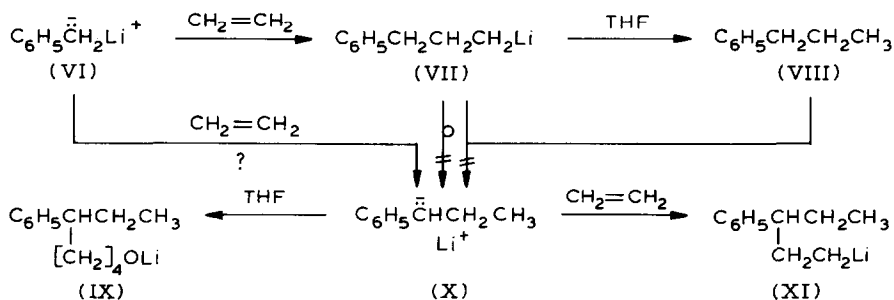
### Einführung

Das bei der Spaltung von Diethylether [1] und Tetrahydrofuran (THF) [2] durch Alkylolithiumverbindungen entstehende Ethylen lagert sich mehrmals in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung von noch unverbrauchter metallorganischer Verbindung ein, so dass schon nach kurzer Zeit höhere Lithiumalkyle in der Lösung

vorhanden sind [3]. In prinzipiell gleicher Weise bilden sich aus Phenyllithium (I)  $\omega$ -Phenylalkyllithiumverbindungen mit gerader Anzahl von C-Atomen, jedoch nur in Diethylether als Lösungsmittel [4]. In THF kommt es nach zweimaliger Einschlebung von Ethylen zu einer intramolekularen 1,4-Protonverschiebung unter Bildung von 1-Phenylbutyllithium (V) [4]. Der Mechanismus konnte mit dem auf unabhängigem Weg synthetisierten 4-Phenylbutyllithium (III) bestätigt werden [5]. 2-Phenylethyllithium (II) erleidet dagegen aus stereoelektronischen Gründen keine intramolekulare 1,2-Protonverschiebung zu 1-Phenylethyllithium (IV) [5] (Schema 1).



SCHEMA 1

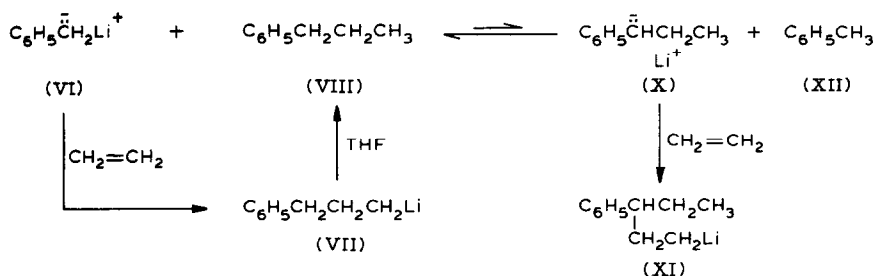


SCHEMA 2

Benzyllithium (VI) in THF liefert interessanterweise bereits nach einmaliger Reaktion mit Ethylen die Folgeprodukte IX und XI von 1-Phenylpropyllithium (X), so dass zunächst eine intramolekulare 1,3-Protonverschiebung VII  $\rightarrow$  X in Erwägung gezogen wurde [4] (Schema 2). Synthetisierte man jedoch 3-Phenylpropyllithium (VII) auf unabhängigem Wege, so liess sich zeigen, dass es weder intramolekular noch in grösserem Ausmass intermolekular – durch Metallierung von Propylbenzol (VIII) in der Benzylstellung – in 1-Phenylpropyllithium (X) umlagert [5]. Für die Entstehung von 1-Phenylpropyllithium (X) aus Benzyllithium (VI) in THF kommt daher keiner der in Schema 2 beschriebenen Wege in Frage. Da Benzyllithium (VI) THF nur sehr langsam und vorwiegend nucleophil, d.h. ohne Ethylenentwicklung zersetzt, wird die Reaktion in diesem Falle durch Zugabe von Ethylen stark katalysiert [4]. Die folgenden Umsetzungen wurden daher in der Regel in einer Ethylenatmosphäre durchgeführt.

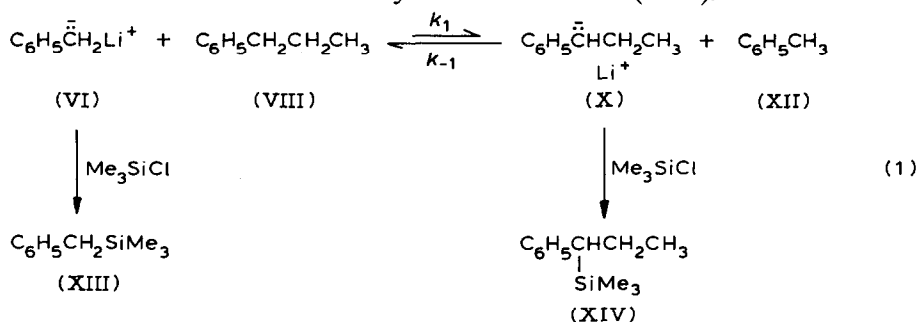
### Ergebnisse und Diskussion

Eine, wenn auch thermodynamisch äusserst unwahrscheinliche Bildungsmöglichkeit für 1-Phenylpropyllithium (X) wäre die Metallierung von *n*-Propylbenzol (VIII)



SCHEMA 3

durch Benzyllithium (VI) nach Schema 3. Es wäre jedoch denkbar, dass X sehr viel rascher mit Ethylen reagiert als VI, so dass es stets aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Die Möglichkeit zur Einstellung eines solchen Gleichgewichtes sollte daher zunächst in Abwesenheit von Ethylen studiert werden (Gl. 1).



Benzyllithium (VI) wurde durch Spaltung von 82 mMol Benzylmethylether mit Lithium in 100 ml absol. THF bei  $-30^\circ\text{C}$  dargestellt und bei Raumtemperatur mit 40 mMol n-Propylbenzol (VIII) versetzt. In regelmässigen Abständen wurden 1 ml-Proben entnommen, mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert. Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung wurde anhand der Konzentrationszunahme von 1-Phenyl-1-trimethylsilylpropan (XIV) verfolgt und ist der Tab. 1 zu entnehmen. Als  $x_{\text{GI}}$  wurde der Wert für  $t = 220$  min benutzt.

Damit ergibt sich die Gleichgewichtskonstante:

$$K^{293} = 1.1 \times 10^{-4}$$

$$\text{und } x_u = -0.328 \text{ Mol/l}$$

TABELLE 1

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER BILDUNG VON 1-PHENYLPROPYLLITHIUM (X) NACH GL. 1

Reaktionszeit (min)	Konzentration XIV (Mol/l)	$\ln \frac{x_{\text{GI}} - x}{x - x_u}$
5	$2.36 \times 10^{-3}$	-0.523
15	$3.88 \times 10^{-3}$	-1.099
25	$4.91 \times 10^{-3}$	-1.842
35	$5.51 \times 10^{-3}$	-2.842
220	$5.85 \times 10^{-3}$	-

Mit den in Spalte 3 der Tabelle 1 erhaltenen Werten wird eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt. Man erhält eine Steigung von  $-1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und damit die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1 = 4.11 \times 10^{-7} \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 3.74 \times 10^{-3} \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

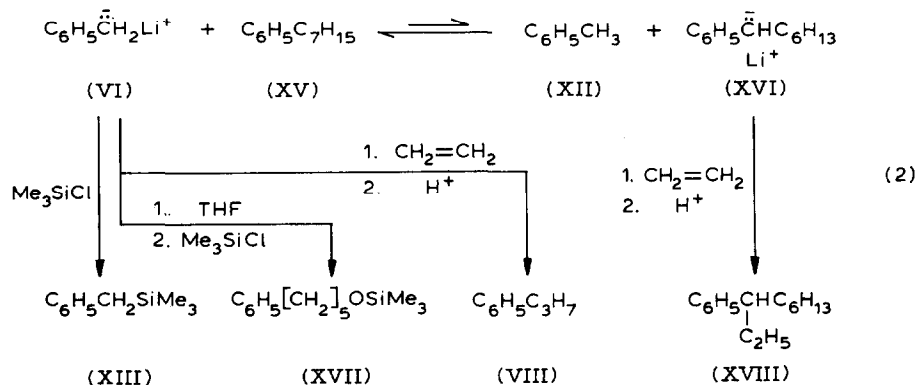
Bei Berechnung der Aktivierungsenthalpien und der Reaktionsenthalpie erhält man die Werte:

$$\Delta G^* \rightarrow = 109.1 \text{ kJ Mol}^{-1}$$

$$\Delta G^* \leftarrow = 86.9 \text{ kJ Mol}^{-1} \text{ und}$$

$$\Delta G^{293} = \Delta G^* \rightarrow - \Delta G^* \leftarrow = 22.2 \text{ kJ Mol}^{-1}$$

Um genauere Informationen über die Ethyleneinlagerung in 1-Phenylalkyllithiumverbindungen zu bekommen, wurde n-Heptylbenzol (XV) als Metallierungspartner gewählt, da es in THF bei der Reaktion von Ethylen mit Benzylolithium (VI) allein praktisch nicht mehr auftritt (Gl. 2).



Benzylolithium (VI) wurde wie im vorherigen Versuch durch Spaltung von 0.1 Mol Benzylmethylether mit 0.3 Mol Lithium in 100 ml absol. THF bei  $-30^\circ\text{C}$  dargestellt. Nach Zugabe von 0.1 Mol n-Heptylbenzol (XV) wurde bei Raumtemperatur eine halbe Stunde lang Ethylen durch die Lösung geleitet und Proben zu verschiedenen Zeiten mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Es fällt auf, dass die Konzentration an n-Propylbenzol (VIII) während der gesamten Re-

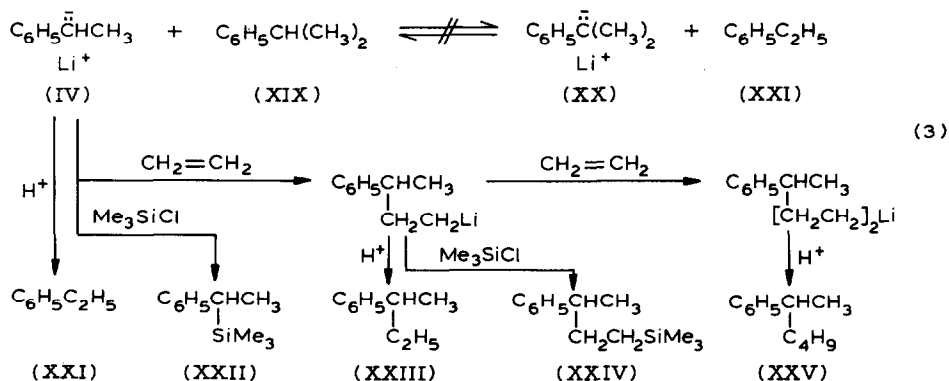
TABELLE 2

GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE DES SILYLIERTEN ANSATZES VON BENZYL-LITHIUM (VI) MIT n-HEPTYLBENZOL (XV) UND ETHYLEN IN THF NACH GL. 2

Reaktionszeit (d)	Konzentration (Mol%)					
	VIII	XII	XIII	XV	XVII	XVIII
1	2.7	11.4	27.5	44.2	2.0	12.2
2	2.7	15.2	20.2	44.3	2.3	15.3
3	2.4	19.4	18.2	41.7	2.1	16.2
21	3.4	29.5	4.7	38.7	2.1	21.6

aktionszeit sehr niedrig bleibt, während die Konzentration an 3-Phenylnonan (XVIII) ständig ansteigt. Da die Konzentration an Benzylolithium (VI) in der Lösung viel grösser ist als die von 1-Phenylheptyllithium (XVI), ist dies nur so zu erklären, dass die sekundäre Benzylolithiumverbindung XVI viel schneller Ethylen einlagert als Benzylolithium (VI). Dadurch wird das 1-Phenylheptyllithium (XVI) aus dem Gleichgewicht entfernt, bildet sich jedoch auf Kosten von Benzylolithium (VI) ständig nach, was die Abnahme an Benzyltrimethylsilan (XIII) und die Zunahme an Toluol (XII) im Reaktionsgemisch zur Folge hat. Die primär entstehenden Ethylen-einlagerungsprodukte werden erwartungsgemäss vom Lösungsmittel THF rasch zu VIII und XVIII protoniert, da es sich hier im Gegensatz zu den mesomeriestabilisierten Benzylolithiumverbindungen VI und XVI um stark basische Alkylolithiumverbindungen handelt. Für den Angriff am Ethylen sind dagegen die nucleophilen Benzylolithiumverbindungen besser geeignet. Bei unzureichendem Ethylenangebot wird auch THF nucleophil angegriffen (vgl. Bildung von IX aus X nach Schema 2). Da der Anteil an XVII im Reaktionsgemisch nicht zunimmt und ein entsprechendes Folgeprodukt aus XVI fehlt, kann man davon ausgehen, dass die nucleophile THF-Spaltung nach dem Einleiten von Ethylen zum Stillstand gekommen ist. Die Gleichgewichtskonstanten dieser nucleophilen Reaktionen dürften um 1 bis 2 Grössenordnungen kleiner sein als die der Ummetallierung und Lösungsmittelzersetzung.

Die Ummetallierung wird jedoch vollkommen unterbunden, wenn man zu Diethylether als Lösungsmittel übergeht. Setzte man 0.1 Mol Benzylmethylether in 100 ml siedendem Diethylether mit 0.27 Mol Lithium um und leitete nach Zugabe von 0.3 Mol n-Heptylbenzol (XV) eine halbe Stunde lang Ethylen durch die Lösung, so konnte man selbst nach drei Wochen bei Raumtemperatur nach der Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan keine Spur von 3-Phenylnonan (XVIII) nachweisen, obwohl nach dieser Zeit noch 28% Benzylolithium (VI) im Reaktionsgemisch vorhanden waren. Die gaschromatographische Analyse ergab neben 28% Benzyltrimethylsilan (XIII) und 57% n-Heptylbenzol (XV) lediglich 7% Toluol (XII) und 7% n-Propylbenzol (VIII) sowie 1% n-Pentylbenzol (aus 3-Phenylpropyllithium (VII) und Ethylen). Dieses Ergebnis zeigt sehr eindrucksvoll, dass eine Ummetallierung in Diethylether nicht stattfindet, so dass nur unverzweigte Ethylenoligomere gebildet werden, die sich vom Benzylolithium (VI) ableiten.



Ebensowenig sind sekundäre Benzylolithiumverbindungen in der Lage, ein tertiäres Proton aus der Benzylstellung zu entfernen – selbst in THF als Lösungsmittel. Setzte man 1-Phenylethyllithium (IV) – aus 100 mMol 1-Phenylethylmethylether und 260

mMol Lithium in 100 ml THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  dargestellt – mit 50 mMol Cumol (XIX) in einer Ethylenatmosphäre um, so erhielt man nach 14 Tagen bei der Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan lediglich die protonierten Folgeprodukte des 1-Phenylethyllithiums (IV) (Gl. 3). Hinweise auf die Bildung von Cumyllithium (XX) im Gleichgewicht gibt es nicht. Das Reaktionsgemisch enthielt neben 30% unverändertem Cumol (XIX) und 6% Ethylbenzol (XXI) 58% 2-Phenylbutan (XXIII) und 6% 2-Phenylhexan (XXV). Lithiumorganische Verbindungen z.B. in Form von XXII oder XIV waren nicht mehr nachweisbar.

Die Reaktion von 1-Phenylethyllithium (IV) mit Ethylen in Abwesenheit von Cumol (XIX) sollte auch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Dazu setzte man in einer Mikroapparatur 1.9 mMol 1-Phenylethylmethylether in 1 ml THF- $d_8$  mit 5.7 mMol Lithiumpulver bei  $-30^{\circ}\text{C}$  um. Die Ausbeute an 1-Phenylethyllithium (IV) betrug nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 73%. Die Zuordnung der Signale lässt sich der Tab. 3 entnehmen.

Das NMR-Röhrchen wurde nun offen in einem mit trockenem Ethylen gefüllten Schlenkrohr 19 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Innerhalb dieser Zeit verschwanden die charakteristischen Signale des 1-Phenylethylanions zwischen 5.2 und 6.4 ppm zugunsten eines Phenyl-Singulets bei  $\delta$  7.12 ppm. Auch im Aliphatenbereich traten Veränderungen auf, die sich mit der Bildung endständiger Ethylgruppen erklären liessen. Schliesslich versetzte man wie üblich mit Chlortrimethylsilan und analysierte die Reaktionsprodukte mit Hilfe einer GC/MS-Kombination. Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tab. 4 zusammengefasst.

Wegen der geringen Ethylenkonzentration in der Lösung tritt hier erstmalig das Produkt der nucleophilen THF-Spaltung XXVII in den Vordergrund. Die Ethylen-einschiebungsprodukte sind erwartungsgemäss zu einem erheblichen Prozentsatz deuteriert. Die mehrfach deuterierten Produkte XXIII- $d_4$  und XXIII- $d_5$  enthalten Perdeuterioethylen aus dem Lösungsmittel. Da die Zersetzung der intermediär entstehenden Alkylolithiumverbindungen durch THF- $d_8$  wegen des Isotopeneffektes [3] wesentlich langsamer erfolgt als in THF, lässt sich hier zusätzlich das Produkt XXVI mit drei Ethyleneinlagerungen nachweisen.

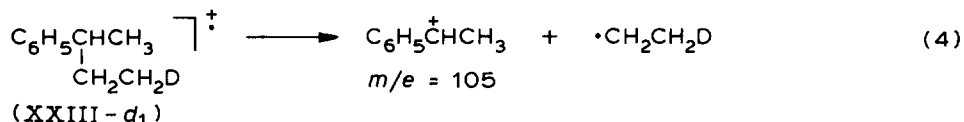


TABELLE 3

$^1\text{H}$ -NMR-SIGNALE VON 1-PHENYLETHYLLITHIUM (IV) IN THF- $d_8$  BEI  $25^{\circ}\text{C}$  (interner Standard: THF-Restprotonen bei  $\delta$  3.58 ppm)

Protonen	Chemische Verschiebung (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonst. (Hz)
<i>m</i> -Ph	6.35	dd	7.7/6.7
<i>o</i> -Ph	5.80	d	7.7
<i>p</i> -Ph	5.23	t	6.7
CHLi	2.09	q	5.8
CH <sub>3</sub>	1.53	d	5.8

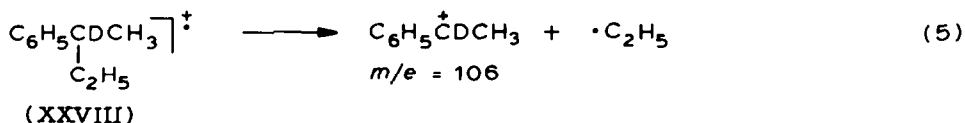
TABELLE 4

PRODUKTVERTEILUNG DES ANSATZES VON 1-PHENYLETHYLLITHIUM (IV) MIT ETHYLEN IN THF- $d_8$  NACH DER SILYLIERUNG

Produkt	Konzentration (Mol%)	darin enthaltene deuterierte Verbindungen (Mol%)
XXI	16.2	9% XXI- $d_1$
XXII	2.8	–
XXIII	27.5	3% XXIII- $d_4$ ; 43% XXIII- $d_4$ ; 37% XXIII- $d_5$
XXIV	4.1	50% XXIV- $d_1$
XXV	6.7	43% XXV- $d_1$
XXVI	3.1	57% XXVI- $d_1$
XXVII	39.6	–

$C_6H_5CHDCH_3$	$C_6H_5CHCH_3$   $CH_2CH_2D$	$C_6H_5CHCH_3$   $CD_2CD_2H$	$C_6H_5CHCH_3$   $C_2D_5$	$C_6H_5CDCH_3$   $CH_2CH_2SiMe_3$
(XXI- $d_1$ )	(XXIII- $d_1$ )	(XXIII- $d_4$ )	(XXIII- $d_5$ )	(XXIV- $d_1$ )
$C_6H_5CHCH_3$   $[CH_2CH_2]_2D$	$C_6H_5CHCH_3$   $C_6H_{13}$	$C_6H_5CHCH_3$   $[CH_2CH_2]_3D$	$C_6H_5CHCH_3$   $[CD_2]_4OH$	
(XXV- $d_1$ )	(XXVI)	(XXVI- $d_1$ )	(XXVII)	



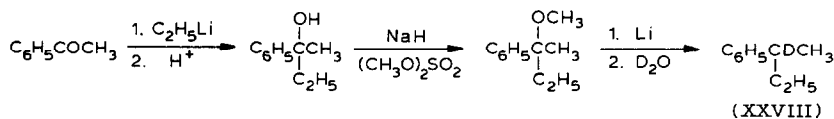
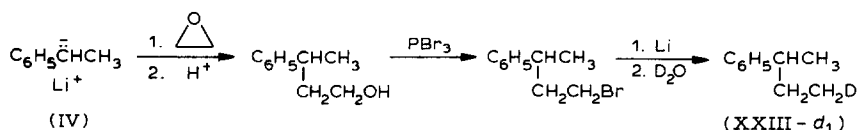
Der Sitz des Deuteriums wurde jeweils massenspektrometrisch mit Hilfe des Zerfallsmechanismus ermittelt. XXIII- $d_1$  zerfällt z.B. nach Gl. 4 unter selektiver Abspaltung der  $C_2H_4D$ -Gruppe, die isomere Verbindung XXVIII liefert dagegen unter Abspaltung von  $C_2H_5$  das Fragment mit der Masse  $m/e = 106$  nach Gl. 5. Beide 2-Phenylbutane wurden als Testverbindungen auf unabhängigem Weg nach Schema 4 synthetisiert.

Abschliessend wurde auf die gleiche Weise Benzylolithium (VI) in THF- $d_8$  mit Ethylen im NMR-Röhrchen zur Reaktion gebracht (Gl. 6). Dazu spaltete man 1.6 mMol Benzylmethylether bei  $-40^\circ C$  mit 5.7 mMol Lithiumpulver in 0.8 ml THF- $d_8$  und filtrierte die Lösung in ein NMR-Röhrchen. Die Ausbeute an Benzylolithium (VI) betrug nach dem  $^1H$ -NMR-Spektrum 78%. Die Signale sind in der Tab. 5

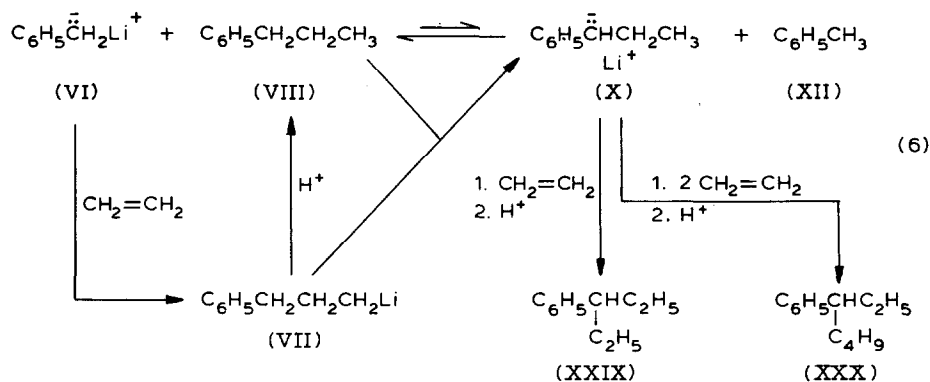
TABELLE 5

$^1H$ -NMR-SIGNALE VON BENZYLITHIUM (VI) IN THF- $d_8$  BEI  $25^\circ C$  (interner Standard: THF-Restprotonen bei  $\delta$  3.58 ppm)

Protonen	Chemische Verschiebung (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonst. (Hz)
<i>m</i> -Ph	6.28 (6.30)	dd	7.8/6.2
<i>o</i> -Ph	6.03 (6.09)	d	7.8 (8.0)
<i>p</i> -Ph	5.35 (5.50)	t	6.2 (6.2)
$CH_2Li$	1.55	s	–



SCHEMA 4



zusammengestellt. Die Werte aus der Literatur [6] sind in Klammern angegeben.

Das NMR-Röhrchen wurde geöffnet und wie im vorherigen Versuch bei Raumtemperatur in einer Ethylenatmosphäre stehen gelassen. Die Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan nach 14 Tagen lieferte GC/MS-analytisch die Produkte der Tab. 6. Der geringe Deuterierungsgrad der Produkte zeigt, dass die intermediär entstehenden Alkylolithiumverbindungen wegen des Isotopeneffekts [3] nur zum Teil vom THF- $d_8$  zersetzt werden. Daher kommt hier erstmalig die relativ langsame Metallierung von n-Propylbenzol (VIII) durch Alkylolithiumverbindungen wie VII in stärkerem Masse zum Zuge, wobei auf dem Wege zum 1-Phenylpropyllithium (X) möglicherweise kernmetallierte Produkte durchlaufen werden [5]. Dass Benzylolithium (VI) allein in diesem Falle nicht für die Deprotonierung von n-Propylbenzol (VIII) verantwortlich sein kann, zeigt auch der relativ geringe Anteil an Toluol (XII) im Reaktionsgemisch, der nicht einmal die Hälfte der Folgeprodukte XXIX und XXX vom 1-Phenylpropyllithium (X) ausmacht. Das Auftreten von XII- $d_1$  bestätigt den Befund [4], dass Benzylolithium (VI) sogar in der Lage ist, das Lösungsmittel THF bzw. THF- $d_8$  zu metallieren. Da hierbei Ethylen gebildet wird, läuft die Reaktion der Gl. 6 auch ohne Zugabe von Ethylen ab, obwohl in diesem Falle die nucleophile Spaltung von THF durch 1-Phenylpropyllithium (X) zu IX in den Vordergrund tritt [4] (vgl. Schema 2).

### Experimentelles

Die Siedepunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99.996%, Messer Griesheim) durchgeführt, das an BTS-Katalysator (BASF), Silikagel und Molekularsieb 0.4 nm



(Merck) nachgereinigt worden war. Etherische Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration an basischem Aluminiumoxid (Merck) von Peroxiden und Verunreinigungen befreit [7], über Calciumhydrid (EGA) in einer Argonatmosphäre aufbewahrt und von der Verwendung frisch destilliert.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Gerät WP 80 (Bruker Physik, Karlsruhe). Massenspektren: Gerät MAT 112 (Varian MAT, Bremen), für GC/MS-Analysen in Verbindung mit einem Gaschromatographen für Kapillarsäulen in offener Kopplung.

### Quantitative gaschromatographische Analytik

Der Gaschromatograph L 350 (Siemens, Karlsruhe) mit FID war mit einem elektronischen Rechnerintegrator AUTOLAB I (Spectra Physics, Santa Clara, U.S.A.) verbunden. Glaskapillare (WCOT-Säule; WGA, Griesheim): SILICON (OV 101, 30 m). Meist wählte man ein Temperaturprogramm mit 3 min isothermer Vorheizzeit bei Raumtemp. und anschließender Erhöhung der Säulentemp. auf  $200^\circ\text{C}$  mit einem Gradienten von  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ . Die Peakflächen der Substanzen, für die ein Vergleichspräparat vorlag, wurden mit den ermittelten stoffspezifischen Korrekturfaktoren [8] multipliziert und auf Molprozent umgerechnet. Die Korrekturfaktoren der Verbindungen, von denen kein Vergleichspräparat existiert, wurden mit Hilfe ähnlicher Substanzen abgeschätzt.

### Reaktionsansätze

*Allgemeine Vorschrift.* Benzylolithium (VI) und 1-Phenylethyllithium (IV) werden durch Zieglerische Etherspaltung [9,10] aus Benzylmethylether [11] bzw. 1-Phenylethylmethylether [12] mit elementarem Lithium dargestellt. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel arbeitet man bei  $-30^\circ\text{C}$ , in Diethylether dagegen am besten bei Rückflusstemperatur. Man legt 3 Mol Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main) mit dem Lösungsmittel vor und gibt 10% des zu spaltenden Ethers zu. Nach dem Anspringen der Reaktion – erkennbar am Auftreten einer intensiv roten Farbe – wird der Ausgangsether unter Rühren langsam zugetropft und anschliessend noch eine Stunde beim Raumtemp. reagieren lassen.

TABELLE 6

PRODUKTVERTEILUNG DES ANSATZES VON BENZYLLOTHIUM (VI) MIT ETHYLEN IN THF- $d_8$  NACH DER SILYLIERUNG

Produkt	Konzentration (Mol%)	darin enthaltene deuterierte Verbindungen (Mol%)
VIII	14.0	11% VIII- $d_1$
XII	25.6	8% XII- $d_1$
XXIX	51.4	14% XXIX- $d_1$ ; 4% XXIX- $d_4$
XXX	9.0	7% XXX- $d_1$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D})\text{CH}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CD}_2\text{CH}_2\text{H})\text{CH}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{D}$
(VIII- $d_1$ )	(XII- $d_1$ )	(XXIX- $d_1$ )	(XXIX- $d_4$ )	(XXX- $d_1$ )

*Umsetzung von Benzylolithium (VI) mit n-Propylbenzol (VIII).* 10.00 g (82 mMol) Benzylmethylether wurden mit 1.72 g (246 mMol) Lithiumpulver in 100 ml absol. THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gespalten und bei Raumtemp. mit 4.80 g (40 mMol) n-Propylbenzol (VIII) versetzt. Zu verschiedenen Zeitpunkten (vgl. Tab. 1) wurden 1 ml-Proben entnommen und mit frisch destilliertem Chlortrimethylsilan aufgearbeitet. Nach etwa 10 min wurde jeweils hydrolysiert und die organische Phase über Molekularsieb getrocknet.

*Umsetzung von Benzylolithium (VI) mit n-Heptylbenzol (XV) in Gegenwart von Ethylen.* 12.2 g (0.1 Mol) Benzylmethylether wurden mit 2.1 g (0.3 Mol) Lithiumpulver in 100 ml THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gespalten und bei Raumtemp. mit 17.6 g (0.1 Mol) n-Heptylbenzol (XV) versetzt. Dann wurde eine halbe Stunde lang mit Ethylen gesättigt und zu verschiedenen Zeitpunkten (vgl. Tab. 2) wie im vorherigen Ansatz mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet.

Der entsprechende Ansatz in Diethylether ging von 12.2 g (0.1 Mol) Benzylmethylether, 1.9 g (0.27 Mol) Lithiumpulver und 52.8 g (0.3 Mol) n-Heptylbenzol (XV) in 100 ml Diethylether aus.

*Umsetzung von 1-Phenylethyllithium (IV) mit Cumol (XIX) in Gegenwart von Ethylen.* 13.6 g (0.1 Mol) 1-Phenylethylmethylether wurden mit 1.8 g (0.26 Mol) Lithium in 100 ml absol. THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gespalten und bei Raumtemp. mit 6.0 g (0.05 Mol) Cumol (XIX) versetzt. Man leitete 30 Min lang Ethylen durch die Lösung und arbeitete nach 14 Tagen mit Chlortrimethylsilan auf.

*Umsetzung von 1-Phenylethyllithium (IV) mit Ethylen im NMR-Röhrchen.* 0.26 g (1.9 mMol) 1-Phenylethylmethylether wurden in einer Mikroapparatur [13] mit 0.04 g (5.7 mMol) Lithiumpulver in 1 ml THF- $d_8$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gespalten und das NMR-Röhrchen nach Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in geöffnetem Zustand 19 Tage in einem mit getrocknetem Ethylen gefüllten Schlenkrohr aufbewahrt. Danach erfolgte die übliche Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan.

*Umsetzung von Benzylolithium (VI) mit Ethylen in NMR-Röhrchen.* 0.19 g (1.6 mMol) Benzylmethylether wurden mit 0.04 g (5.7 mMol) Lithiumpulver in 0.8 ml THF- $d_8$  bei  $-40^{\circ}\text{C}$  gespalten. Man filtrierte die Benzylolithiumlösung in ein NMR-Röhrchen, das dann wieder offen wie im vorherigen Versuch in einer Ethylenatmosphäre aufbewahrt wurde. Nach 14 Tagen wurden wie üblich mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet.

### *Vergleichspräparate*

#### *1-Deuterio-3-phenylbutan XXIII-d<sub>1</sub>*

Zunächst wurde durch Spaltung von 13.6 g (0.1 Mol) 1-Phenylethylmethylether [12] mit 2.4 g (0.34 Mol) Lithium in 100 ml THF 1-Phenylethyllithium (IV) dargestellt. Man versetzte bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 5.7 g (0.13 Mol) Ethylenoxid und hydrolysierte nach der Entfärbung mit verd. Schwefelsäure. Die Mischung wurde mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 8.5 g (57%) 3-Phenylbutanol als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $119\text{--}120^{\circ}\text{C}/15$  Torr (Lit. [14] Sdp.  $120^{\circ}\text{C}/11$  Torr). Reinheit: 97.4% (GC).

Zu 8.5 g (60 mMol) 3-Phenylbutanol und 3.2 g (40 mMol) Pyridin in 50 ml absol. Benzol tropfte man bei Eiskühlung unter Rühren 5.4 g (20 mMol) Phosphortribromid. Die Mischung wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt und anschliessend

auf Eis gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige noch zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 5.8 g (46%) 1-Brom-3-phenylbutan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 125–126°C/18 Torr (Lit. [15] Sdp. 117–118°C/14 Torr). Reinheit: 97.9% (GC).

4.9 g (23 mMol) 1-Brom-3-Phenylbutan wurde schliesslich mit 0.4 g (57 mMol) Lithium in 20 ml Diethylether in 3-Phenylbutyllithium überführt, das mit D<sub>2</sub>O 1-Deuterio-3-phenylbutan (XXIII-d<sub>1</sub>) lieferte. Im Massenspektrum war der Basepeak  $m/e = 105$  (Gl. 4).

#### *2-Deuterio-2-phenylbutan (XXVIII)*

Ethyllithium, dargestellt aus 27.3 g (0.25 Mol) Ethylbromid und 4.2 g (0.6 Mol) Lithium in 250 ml Diethylether, wurde zunächst mit 30.0 g (0.25 Mol) Acetophenon umgesetzt. Man erhielt 27.8 g (75%) 2-Phenyl-2-butanol als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 104–106°C/18 Torr (Lit. [16] Sdp. 104–105°C/18 Torr). Reinheit: 95.8% (GC).

In einer benzolischen Lösung von 27.0 g (0.18 Mol) 2-Phenyl-2-butanol wurden 5.6 g (0.19 Mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffin; Merck-Schuchardt) eingetragen. Nach einstündigem Kochen am Rückfluss tropfte man bei 20°C 23.9 g (0.19 Mol) Dimethylsulfat langsam zu, liess über Nacht bei Raumtemp. weiterrühren und erhitze dann die Reaktionsmischung noch zwei Stunden zum Sieden. Schliesslich zersetzte man die abgekühlte Mischung mit einer konz. Ammoniaklösung, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige zweimal mit Diethylether. Nach dem Waschen und Trocknen der organischen Phase wurden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 16.5 g (53%) 2-Methoxy-2-phenylbutan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 105–106°C/15 Torr (Lit. [17] Sdp. 63–65°C/2–3 Torr). Reinheit: 99.6% (GC).

8.2 g (50 mMol) 2-Methoxy-2-phenylbutan wurden schliesslich mit 1.3 g (185 mMol) Lithium in 50 ml THF gespalten und die lithiumorganische Verbindung mit D<sub>2</sub>O behandelt. Man erhielt 5.5 g (81%) 2-Deuterio-2-phenylbutan (XXVIII) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 69°C/18 Torr. Reinheit: 99.8% (GC). Basepeak im Massenspektrum war hier  $m/e = 106$  (Gl. 5).

#### Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

#### Literatur

- 1 Zum Mechanismus der Spaltung von Dialkylethern mit Alkylolithiumverbindungen vgl. A. Maercker und W. Demuth, Liebigs Ann. Chem., (1977) 1909.
- 2 Zum Mechanismus der Spaltung von THF mit Alkylolithiumverbindungen vgl. R.B. Bates, L.M. Kroposki und D.E. Potter, J. Org. Chem., 37 (1972) 560.
- 3 A. Maercker und W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem., 747 (1971) 70.
- 4 A. Maercker und J. Troesch, J. Organomet. Chem., 102 (1975) C1.
- 5 A. Maercker und M. Passlack, Chem. Ber., 115 (1982) 540.
- 6 V.R. Sandel und H.H. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2328.

- 7 G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, S. 55, Akad. Verlagsges., Frankfurt am Main 1968.
- 8 R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV, 2. Teil Quantitative Auswertung, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
- 9 K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem., 437 (1924) 227.
- 10 H. Gilman und H.A. McNinch, J. Org. Chem., 26 (1961) 3723.
- 11 E.M. van Duzee und H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) 147.
- 12 S.I. Miller, J. Org. Chem., 21 (1956) 247; E.I. Nezhuta und A.V. Savitsky, J. Gen. Chem. USSR, 27 (1957) 1163.
- 13 A. Maercker und K. Weber, Liebigs Ann. Chem., 756 (1972) 43; vgl. Information Nr. 25 der Fa. Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, D-6238 Hofheim (Taunus).
- 14 H. Rupe und F. van Walraven, Helv. Chim. Acta, 13 (1930) 361.
- 15 D.H. Hey, J. Honeyman, D.H. Kohn und W.J. Peal, J. Chem. Soc., (1953) 2021.
- 16 D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 4244.
- 17 E.S. Wallis und P.I. Bowman, J. Org. Chem., 1 (1936) 383.