

Journal of Organometallic Chemistry, 401 (1991) C1–C4
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21496PC

Preliminary communication

Polythiumorganische Verbindungen

XV *. Reduktive Spaltung einer Cyclobutan- σ -Bindung und Umlagerung der primär entstehenden 1,4-Dilithioverbindung unter 1,7-Protonverschiebung bei der Umsetzung von Diphenylmethylenecyclobutan mit elementarem Lithium

Adalbert Maercker * und Klaus-Dieter Klein

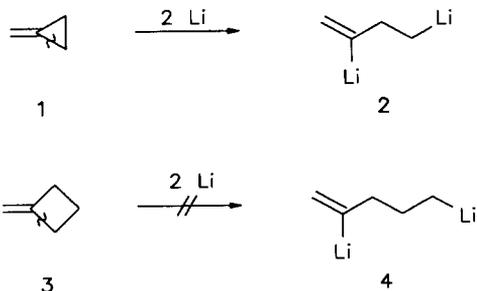
*Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse,
 D-5900 Siegen (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1990)

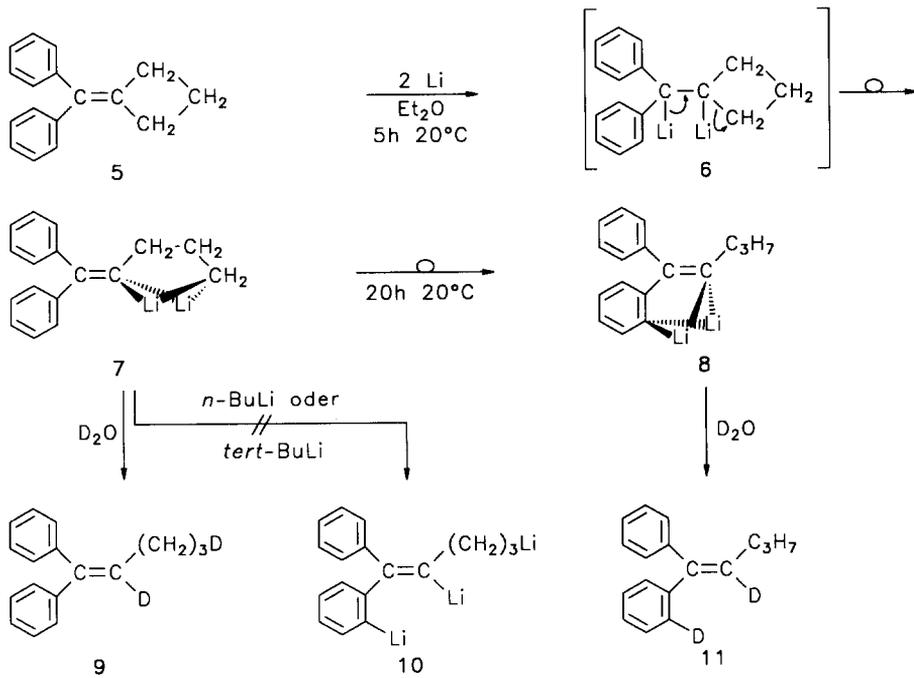
Abstract

Diphenylmethylenecyclobutane (**5**) in diethyl ether reacts smoothly at room temperature with lithium powder, whereby a cyclobutane σ -bond is reductively cleaved. The 1,4-dilithio compound **7** which is formed primarily, however, slowly undergoes rearrangement with 1,7-proton shift yielding another, presumably double-bridged 1,4-dilithio compound **8**, which is rather stable in diethyl ether.

Methylenecyclopropan (**1**) reagiert schon bei Raumtemperatur bereitwillig mit Lithiumpulver, wobei unter Spaltung einer σ -Bindung das ungewöhnlich stabile 2,4-Dilithio-1-buten (**2**) entsteht [1]. Die Übertragung der Reaktion auf das Methylenecyclobutan (**3**) zur Synthese von 2,5-Dilithio-1-penten (**4**) gelang nicht. Selbst die Einwirkung von Ultraschall in Diethylether oder THF als Lösungsmittel brachte keinen Erfolg.



* XIV. Mitteilung: *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.



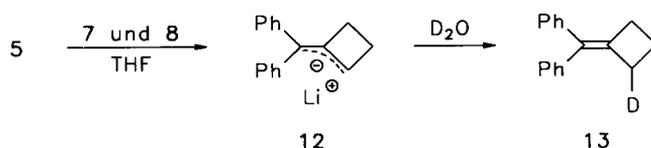
Erfolgreich verläuft dagegen die Spaltung von Diphenylmethylcyclobutan (5) mit Lithiumpulver, die in Diethylether als Lösungsmittel schon bei Raumtemperatur nach einer Induktionsperiode von bis zu 15 Minuten einsetzt, was an einer Gelbfärbung zu erkennen ist. Die Mischung nimmt alsbald eine dunkle Rotfärbung an, eine Wärmetönung ist nicht festzustellen. Nach vier Stunden wird die Reaktion durch Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums und Hydrolyse oder Deuterolyse bei 0°C abgebrochen. Man erhält nach der Vakuumdestillation neben 2% Ausgangsmaterial (5) 1,1-Diphenyl-1-penten in 65% Ausbeute, identisch mit einem auf unabhängigem Weg synthetisierten Vergleichspräparat [2].

Das Deuterolyseprodukt ist jedoch nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überraschenderweise nur zu 17% 2,5-Dideutero-1,1-diphenyl-1-penten (9), d.h. in der 5-Position deuteriert, und im $^2\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man neben dem Signal des primären alkyli-schen ($\delta = 1.07$ ppm) und des vinyli-schen Deuteriums ($\delta = 6.26$ ppm) ein ausgeprägtes Signal im aromatischen Bereich ($\delta = 7.34$ ppm). Gründliche 2D-NMR-Untersuchungen [3] ergaben für das Hauptprodukt die Deuteriumverteilung 11, d.h. das primär vermutlich über 6 entstandene 2,5-Dilithio-1,1-diphenyl-1-penten (7) mußte sich unter 1,7-Protonverschiebung in 8 umgelagert haben, das ähnlich wie das metallierte Additionsprodukt von n-Butyllithium an Diphenylacetylen (Tolan) [4] doppelt Lithium-überbrückt vorliegen dürfte. Da es sich wahrscheinlich auch bei dem Primärprodukt 7 um eine überbrückte 1,4-Dilithioverbindung handelt [5], kann man aus der spontan verlaufenden Umlagerung 7 \rightarrow 8 schließen, daß eine 1,4-Doppelbrücke über zwei sp^2 -Zentren fester ist als über ein sp^2 -Zentrum und ein sp^3 -Zentrum. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß nach Rechnungen (Z,Z)-1,4-Dilithio-1,3-butadien ($2 \times sp^2$)—allerdings in der Gasphase—um 28.8

kcal/mol (120.5 kJ/mol) stabiler ist als 1,4-Dilithiobutan ($2 \times sp^3$) [6]. Die 1,7-Protonverschiebung **7** \rightarrow **8**, die nach unseren bisherigen Untersuchungen an ω -Phenylallyllithiumverbindungen [7] wohl kaum *intramolekular* verlaufen wird, muß sich jedoch innerhalb eines Clusters abspielen. Dafür spricht der Befund, daß die Reaktion, auch wenn man sie in Gegenwart von *n*-Butyllithium oder *tert*-Butyllithium durchführt, niemals zur Trilithioverbindung **10** führt, und die Umlagerungsgeschwindigkeit weitgehend unabhängig von der Konzentration gefunden wird. ^1H -, ^{13}C - und ^6Li -NMR-spektroskopische Studien machen für **8** eine dimere Struktur wahrscheinlich [3].

In Diethylether- d_{10} läßt sich die Ummetallierung **7** \rightarrow **8** bequem ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen. Besonders auffällig ist die Intensitätsabnahme des α -Methylen-Triplets von **7** bei $\delta = -0.79$ ppm zugunsten des Methyl-Signals von **8** bei $\delta = 0.79$ ppm. Daneben beobachtet man charakteristische Veränderungen im Aromatenbereich, vor allem die Tieffeldverschiebung nach $\delta = 8.02$ ppm des zum Lithium *ortho*-ständigen Protons und die Hochfeldverschiebung zentriert bei $\delta = 6.79$ ppm der beiden zum Lithium *meta*-ständigen Protonen in **8**. Sämtliche Phenylprotonen kamen zuvor als Multiplett zentriert bei $\delta = 7.33$ ppm. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur ist die Umlagerung beendet. Dabei spielt es für die Geschwindigkeit der Reaktion keine Rolle, ob die Lösung 0.4- oder 1.05-molar ist. Die Deuterolyse liefert nach dieser Zeit reines 1,1-Diphenyl-1-penten- d_2 **11** in 66% Ausbeute, jedoch kein **9**, und Ausgangsmaterial (**5**) ist selbst gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die Dilithioverbindung **8** ist in Diethylether bemerkenswert stabil; noch nach 30 Tagen bei Raumtemperatur ist das ^1H -NMR-Spektrum nahezu unverändert.

Geht man zu THF als Lösungsmittel über, so sind die Ergebnisse weit schlechter. **11** wird nach zwei Stunden nur in 8% Ausbeute gefunden neben 25% deuterierter Ausgangsverbindung **13** [8], da in THF die Metallierung des Edukts **5** durch bereits gebildete Produkte **7** und **8** bevorzugt abläuft. Auffallend ist hier der stark vermehrte Anteil an polymerem Material unter den Reaktionsprodukten.



Arbeitsvorschriften

1.0 g (4.5 mmol) **5** [9] in 25 ml sauerstoff- und wasserfreiem Diethylether werden unter Argon mit 0.16 g (22.7 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [10] bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Nach etwa 15 Min. färbt sich die Mischung gelb und nimmt nach weiteren 15 Min. eine dunkelrote Farbe an. Nach 4 h wird unter Schutzgas vom überschüssigen Lithiumpulver abfiltriert. Dies ist unbedingt erforderlich, da sonst bei der Hydrolyse 1,1-Diphenylpentan als Hauptprodukt entsteht [11]. Die klare rote Lösung wird auf 0°C (Innentemperatur) gekühlt, vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase je dreimal mit 2%iger Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat fraktionierend destilliert. Man erhält 0,64 g (2.9 mmol = 65%

d.Th.) 1,1-Diphenyl-1-penten (enthält 2% **5**) vom Kp. 95–97° C/0.08 Torr (Lit. [2] Kp. 93–107° C/0.05 Torr). MS (70 eV): m/z 222 (M^+ , 42%), 193 (88%), 180 (11%), 179 (12%), 178 (30%), 165 (23%), 116 (13%), 115 (100%), 91 (40%).

Ein weiterer Ansatz wird nach 20 h mit Deuteriumoxid deuterolysiert. Man erhält 0.67 g (3.0 mmol = 66% d.Th.) reines **11**. MS (70 eV): m/z 224 (M^+ , 50%), 195 (55%), 194 (90%), 181 (13%), 180 (21%), 179 (34%), 166 (19%), 165 (19%), 116 (100%), 115 (33%), 92 (33%), 91 (28%).

Bei weiteren Ansätzen werden nach dem "Anspringen" der Reaktion binnen 30 Min. 5 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan bzw. tert-Butyllithium in Pentan zutropft. Bei der Deuterolyse nach 6 h erhält man neben jeweils 2.4 mmol (54% d.Th.) **11** im ersten Fall 0.3 mmol (7% d.Th.) in zweiten Fall 0.16 mmol (4% d.Th.) deuteriertes Ausgangsmaterial **13**. MS (70 eV): m/z 221 (58%), 220 (43%), 205 (65%), 192 (100%), 191 (98%), 189 (47%), 179 (22%), 165 (46%), 142 (22%), 129 (60%), 115 (36%), 91 (51%), 77 (14%). **13** ist mit 25% d.Th. auch in Abwesenheit von n- oder tert-Butyllithium Hauptprodukt, wenn man in THF als Lösungsmittel arbeitet und nach 2 h deuterolysiert. **11** entsteht hierbei nur zu 8% d.Th.

Dank. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 A. Maercker und K.-D. Klein, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 83.
- 2 A. Maercker, *Liebigs Ann. Chem.*, 732 (1970) 151.
- 3 H. Günther, O. Eppers, K.-D. Klein und A. Maercker, in Vorbereitung.
- 4 W. Bauer, M. Feigel, G. Müller und P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6033.
- 5 Das unsubstituierte 1,4-Dilithiobutan hat nach *ab-initio*-Rechnungen in der Gasphase eine doppelt überbrückte Struktur: P. von R. Schleyer, A.J. Kos und E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7617.
- 6 A.J. Kos, P. Stein und P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C1.
- 7 A. Maercker und M. Passlack, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 540; 116 (1983) 710.
- 8 E. Dunkelblum und S. Brenner, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 669.
- 9 G. Rio und D. Bricout, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1971) 3557.
- 10 A. Maercker und M. Theis, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 378.
- 11 Vgl. A. Maercker und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1742.