

ortho-METALLIERUNG VON *trans*-1,2-[DIETHYLALUMINIUM]STILBEN

HEINZ HOBERG * und VICENTE GOTOR

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim 1 Postfach 01 13 25 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 7. Oktober 1977)

Summary

Reaction of *trans*-1,2-[diethylaluminium]stilbene with lithium in polar solvents results in the metallation of both *ortho*-positions. It is shown that the reaction is accompanied by migration of the Et_2Al -group from the vinyl to the *ortho*-position, whereby *trans*-1,2-dilithium-*o,o'*-[diethylaluminium]stilbene is formed. The mechanism is discussed.

Zusammenfassung

In polaren Lösungsmitteln reagiert *trans*-1,2-[Diethylaluminium]stilben mit Lithium unter Metallierung der beiden *ortho*-Positionen. Es wird gezeigt, dass die Umsetzung mit einem Platzwechsel der Et_2Al -Gruppen aus den vinyl- in die *ortho*-Stellungen begleitet ist, wobei *trans*-1,2-Dilithium-*o,o'*-[diethylaluminium]stilben entsteht. Der Mechanismus wird diskutiert.

Schon früher berichteten wir, wie metallsubstituierte Alkene z.B. (Penta-phenyl)aluminacyclopentadien [1] und 1,4-Diethylaluminiumbutatrien [2] mit Alkalimetallen (M) reagieren. In beiden Fällen wurde eine Addition an das C—C-Mehrfachbindungssystem und keine Reduktion im Sinne $3 \text{ (Alkyl)}_3\text{Al} + 3 \text{ M} \rightarrow 3 \text{ K}^+[(\text{Alkyl})_4\text{Al}]^- + \text{Al}$ festgestellt.

Das nach neueren Untersuchungen in guten Ausbeuten zugängliche *trans*-1,2-[Diethylaluminium]stilben (I) [4] wollten wir ebenfalls auf das Reaktionsverhalten gegenüber Alkalimetallen testen. Sollte I wie Stilben zwei Mol Alkalimetall unter Addition aufnehmen [5], so würde dies zu einem tetrametallsubstituierten 1,2-Diphenylethan (II) führen, das für die präparative Chemie von Interesse sein könnte.

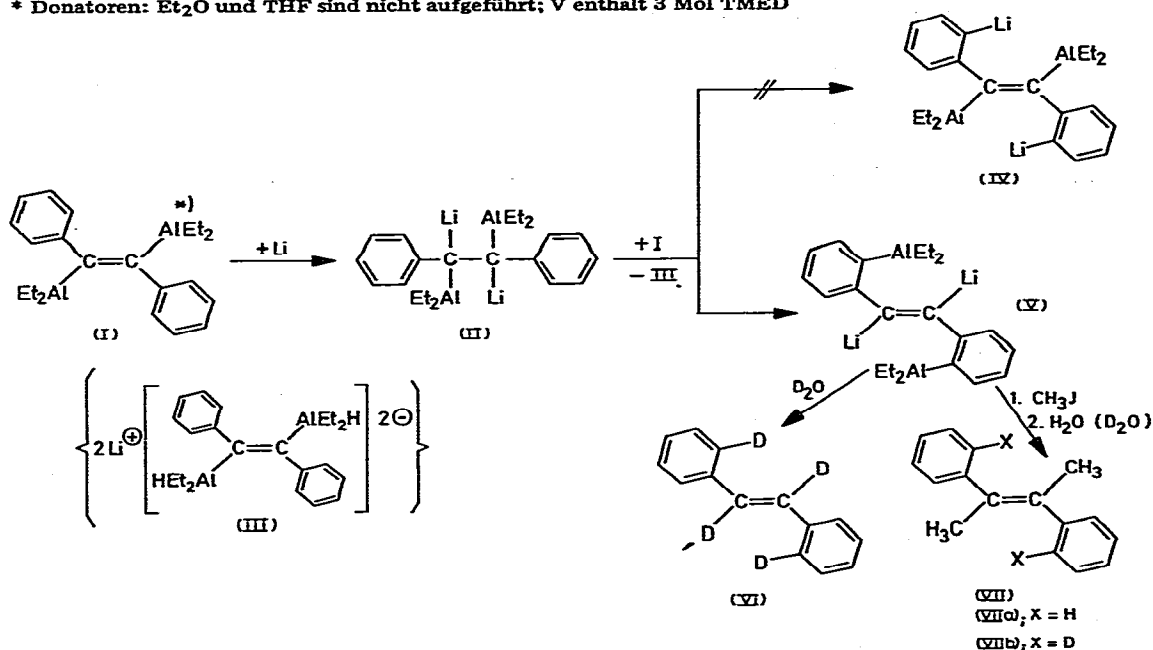
Wir stellten fest, dass bei der Umsetzung von I mit Li offensichtlich zunächst — wie erwartet — II entsteht, welches jedoch mit I zu III und V komproportioniert (Schema 1).

Wird I in Diethylether unter Zusatz von TMED * mit Lithium versetzt, so löst

* TMED = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

SCHEMA 1

* Donatoren: Et₂O und THF sind nicht aufgeführt; V enthält 3 Mol TMED



sich das Alkalimetall alsbald auf, wobei gleichzeitig ein farbloser Niederschlag ausfällt. Eine Al-Abscheidung [3] tritt nicht auf.

Der Niederschlag enthält Al und Li (1 : 1) und liefert bei der Hydrolyse *trans*-Stilben, Ethan und Wasserstoff (1 : 4 : 2), was mit der Verbindung II übereinstimmt.

Da der bei der Reaktion anfallende Niederschlag III LiH enthält, ist anzunehmen, dass ganz offensichtlich eine Metallierung eines Kohlenwasserstoffrestes erfolgt ist.

Die aus der Reaktionslösung ausserdem in kristalliner Form anfallende Verbindung (IV bzw. V), die Al und Li (1 : 1) und 3 Mol TMED enthält, ergibt im Zuge der Hydrolyse ebenfalls nur *trans*-Stilben und Ethan (1 : 4), jedoch kein 1,2-Diphenylethan. Dies spricht wiederum für eine Metallierung.

Die Deuterolyse ergibt ein tetradeuteriertes *trans*-Stilben VI, was sowohl auf IV als auch auf V hindeutet.

Die Umsetzung mit CH_3J liefert auch bei einem Molverhältnis von I: CH_3J 1 : 30 neben LiJ bei der Hydrolyse immer nur das zwei Methylgruppen enthaltende VIIa, während die Deuterolyse dann VIIb ergibt.

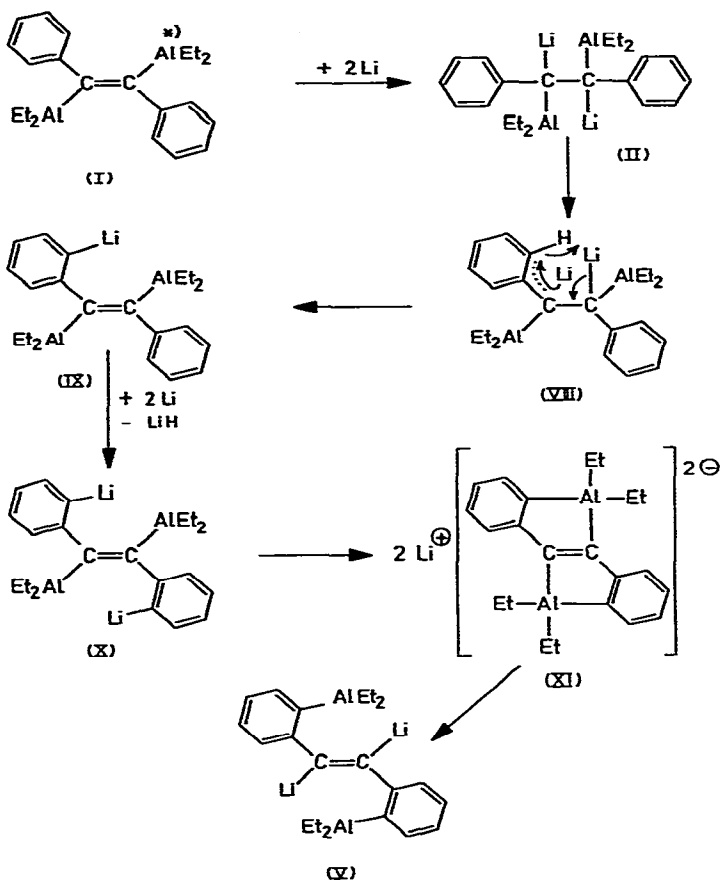
Im gleichen Sinne reagieren auch andere Elektrophile (E) nur an den beiden Vinylpositionen (Tabelle 1).

Berücksichtigt man die bekannte abgestufte Reaktivität $\text{Li}-\text{C} > \text{Al}-\text{C}$ und weiterhin, dass weder I noch Triphenylaluminium, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}$, mit CH_3J unter vergleichbaren Bedingungen reagieren, so folgt, dass das dilithiierte I nicht durch IV, sondern durch V richtig wiedergegeben wird. Ganz offensichtlich ist ein Positionswechsel der zunächst vinylständigen R_2Al -Gruppen in die *ortho*-Stellung der Phenylgruppen erfolgt.

Für die Reaktionsfolge I → V schlagen wir folgenden Mechanismus vor (Schema 2).

SCHEMA 2

* Donatoren: THF und TMED sind nicht aufgeführt; V enthält 3 Mol TMED



Zunächst nimmt I in einer dem Stilben analogen Reaktion [5] 2 Äquivalente Li unter Addition zu II auf *. Durch die Anwesenheit von TMED wird die Ausbildung des solvatisierten Li-Kations unterstützt, was zur Ladungstrennung und der Zwischenstufe VIII mit einer negativen Teilladung in einem Benzylsystem führt, woraus unter LiH-Abspaltung dann das mono-*ortho*-Li-Produkt IX wird. Durch erneute Aufnahme von 2 Äquivalenten Li und Abspaltung von LiH wird dann, entsprechend II → VIII → IX, zunächst X gebildet, welches nun über den di-at-Komplex XI letztlich zu V führt **.

* Dieser Reaktionsschritt findet eine Bestätigung im Vergleich der Halbstufenpotentiale zwischen I und Stilben. $E_{1/2}$ (SCE, in THF, 20°C, Leitsalz: $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$): I = 1. Stufe; -2.19, 2. Stufe; -2.59; Stilben = 1. Stufe; -2.25, 2. Stufe, -2.64 (Volt) [7].

** Als Alternative gilt: IX stabilisiert sich über einen mono-at-Komplex zunächst zu einer Mono-*ortho*- R_2Al - bzw. mono-Vinyl-Li-Verbindung. Diese nicht aufgeführte Zwischenstufe nimmt nun zwei weitere Äquivalente Li auf, woraus dann in analogen Reaktionsschritten ebenfalls V wird.

TABELLE 1

UMSETZUNG VON V MIT ELEKTROPHILEN (E)

E	Produkt ^a	Ausbeute ^b (%)	Fp./Sdp.
CH ₃ J		79	Fp. 107°C
(CH ₃ O) ₂ SO ₂		55	Fp. 107°C
Br-(CH ₂) ₄ -Br		61	Fp. 47°C
(C ₆ H ₅) ₂ C=C=O		49	Fp. 235°C
CH ₂ =CH-CH ₂ Br		56	Sdp. 130°C/10 ⁻³ Torr

^a Hydrolyseprodukte; die hier aufgeführten Strukturen sind durch Elementaranalyse, MS-, IR- und ¹H-NMR-Spektren abgesichert. ^b Nicht optimiert, bezogen auf I. ^c Die Isomerisierung *trans* → *cis* erfolgt während der Umsetzung, vgl. Lit. [6].

Für diesen Mechanismus spricht folgender Befund: Wird bei Umsetzung von I mit Li und TMED die Hydrolyse schon nach einem Umsatz von ca. 40% durchgeführt, so lässt sich neben *trans*-Stilben noch ca. 10% 1,2-Diphenylethan, das Hydrolyseprodukt von II, nachweisen.

1,2-Diphenylethan wird hingegen nur noch in ganz geringer Menge (<0.2%) aufgefunden, wenn die Hydrolyse nach vollständigem Umsatz des Li durchgeführt wird.

Dass dem TMED offensichtlich eine besondere Funktion zur Stabilisierung der Zwischenstufe II zukommt, wird bei Umsatz von I mit Li ohne TMED deutlich. In diesem Fall wird, auch bei vorzeitiger Hydrolyse, kein 1,2-Diphenylethan aufgefunden.

Experimentelles

Umsetzung von I mit Lithium zu III und V. Zu 9.3 g (18.75 mmol) I [4] in 400 ml Ether und 10 ml TMED wurde unter kräftigem Rühren bei -10°C 0.3 g (42.9 g-Atom) Lithiumsand gegeben und dann langsam auf 20°C erwärmt. Nach ca. 8 h war alles Lithium aufgelöst, der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und mit Ether gewaschen. Erhalten: 4.4 g (7.4 mmol, 78.5%) III. Analyse: Gef.: Al, 8.70; Li, 2.5. C₃₄H₆₄N₄Al₂Li₂ (596.2) ber.: Al, 9.05, Li, 2.32%. Alkoholyse: 0.3484 g (0.58 mmol) liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 69 ml N Gas, mit 50 ml (2.2 mmol, 96%) Ethan und 19 ml (0.85 mmol, 73%) Wasserstoff). Hydrolyse: 2.0 g (3.35 mmol) wurden mit 20 ml 0.10 N H₂SO₄ hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.54 g (3 mmol, 89.5%) *trans*-Stilben.

Zur Gewinnung von V wurde das Filtrat auf -20°C abgekühlt. Nach ca. 24 h

wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Erhalten: 4.7 g (6.62 mmol, 70.6%) gelbe Kristalle (Fp. 192–194°C). Analyse: Gef.: C, 67.95; H, 10.64; N, 11.57; Al, 7.85; Li, 1.89; Mol.-Masse, 665 (vaporimetrisch in Benzol). $C_{40}H_{78}N_6Al_2Li_2$ (710.2) ber.: C, 67.64; H, 10.98; N, 11.83; Al, 7.6; Li, 1.95%. Alkoholyse: 0.4334 g (0.61 mmol) liefern mit 10 ml 2-Ethylhexanol 52 ml N (2.32 mmol, 95%) Ethan. Hydrolyse: 2.0 g (2.82 mmol) wurden mit 10 ml 0.10 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.46 g (2.5 mmol, 91%) *trans*-Stilben.

Spektren von V: IR (KBr, cm^{-1}): 775, *ortho*-Disubstitution. 1H -NMR (THF- d_8 , 60 MHz, TMS als externer Standard) τ , ppm: 2.52–3.24 (m; 8 H, C_6H_4), 7.12 (s; 12 H, $-CH_2-N$), 7.95 (s; 36 H, CH_3-N), 8.75 (t; 12 H, CH_3-C-Al), 10.20 (q; 8 H, CH_2-Al).

Deuterolyse von V: 3.0 g (4.22 mmol) wurden in 50 ml Ether gelöst und mit ca. 4 ml CH_3OD versetzt. Nach ca. 24 h wurde der Niederschlag ($Al(OCH_3)_3$ und $LiOCH_3$) abgetrennt. Die etherische Phase lieferte: 0.7 g (3.8 mmol, 90%) VI. IR (KBr, cm^{-1}): 2245, C–D (aromatisch), 2225, C–H (aliphatisch), 770, *ortho*-Disubstitution. MS-Analyse: m/e 184.

Umsetzung von V mit CH_3J zu VII: Zu 3.0 g (4.22 mmol) V in 50 ml THF wurde bei 0°C eine Lösung von 10 ml (159 mmol) CH_3J in 20 ml THF getropft und auf 20°C erwärmt. Nach ca. 70 h wurde mit 100 ml 0.10 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 0.69 g (3.3 mmol, 79%) VII; Fp. 106°C (Lit [8] Fp. 107°C).

In gleicher Weise wurde aus V mit ca. 10 ml CH_3OD VIIb hergestellt. IR (KBr, cm^{-1}): 2250 C–D (aromatisch), 775, *ortho*-Disubstitution MS-Analyse: m/e 210. 1H -NMR ($CDCl_3$, 80 MHz) τ , ppm: 267 (m; 8 H, C_6H_4), 8.10 (s; 6 H, $=C-CH_3$).

Die anderen in der Tabelle 1 angegebenen Beispiele wurden analog durchgeführt.

Nachweis von II als Zwischenstufe: Ausführung wie zur Gewinnung von III bzw. V beschrieben, jedoch wurde nach einer Reaktionszeit von 3 h hydrolytisch aufgearbeitet. Ansatz: 2.8 g (5.64 mmol) I. Erhalten nach Hydrolyse: 0.9 g der Zusammensetzung 80% *trans*-Stilben und 10% 1,2-Diphenylethan (GC).

Dank

Wir danken Herrn H. Janssen, Mülheim, für die Messungen der Halbstufenpotentiale.

Literatur

- 1 H. Hoberg und R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem., 127 (1977) C29; H. Hoberg und R. Krause-Göing, C. Krüger und J.C. Sekutowski, Angew. Chem., 89 (1977) 179; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 183.
- 2 H. Hoberg und V. Gotor, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 3 K. Ziegler und H. Lehmkuhl in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1970, Bd. 13/4, S. 51.
- 4 H. Hoberg und V. Gotor, J. Organometal. Chem. 127 (1977) C32.
- 5 W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem., 463 (1928) 106.
- 6 D.Y. Curtin und J.W. Crump, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 1922.
- 7 S. Kintopf, Dissertation Ruhr-Universität, Bochum, 1972, S. 18.
- 8 F. von Wessely und H. Welleba, Chem. Ber., 74 (1941) 777.