

Gert Köbrich*) und Inga Stöber¹⁾

Metallierung, Halogen-Metall-Austausch und Wurtz-Fittig-Kupplung bei alkalimetallorganischen Verbindungen — Reaktionen des 1-Brom-2,2-diphenyl-äthylens mit Organolithium-Verbindungen in Tetrahydrofuran

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. März 1970)



1-Brom-2,2-diphenyl-äthylen (**5**) reagiert mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -76° unter Br/Li-Austausch und α -Metallierung im Verhältnis 15 : 1. Das primär gebildete 2,2-Diphenyl-vinylolithium (**6**) ist gleichfalls zur Metallierung des Substrates **5** fähig; dies führt zu Folgeprodukten, deren Strukturen und Bildungswege aufgeklärt wurden (Schema 1). Die Umsetzung von 1-Jod-2,2-diphenyl-äthylen mit *n*-Butyllithium und die Folgereaktionen im System **5**/*tert*-Butyllithium wurden ebenfalls geklärt. Die quantitative Bildung von 1,1-Diphenyl-hexyllithium (**13**) aus 1,1-Diphenyl-äthylen und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran wird durch Carboxylierung, Protonierung und Alkylierung (Ausbeuten 97–99%) gesichert.

Metalation, Halogen-Metal-Exchange and Wurtz-Fittig Coupling with Alkali Metal Organic Compounds — Reactions of 1-Bromo-2,2-diphenylethylene with Organolithium Compounds in Tetrahydrofuran

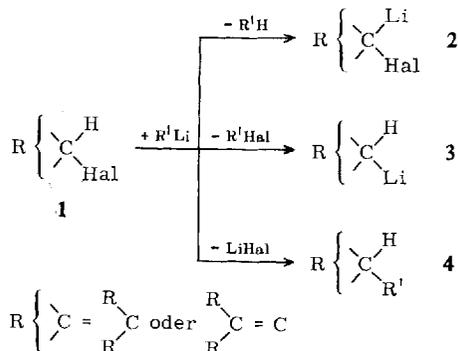
On treating 1-bromo-2,2-diphenylethylene (**5**) with *n*-butyllithium in tetrahydrofuran at -76° , Br/Li-exchange and α -metalation occur in a 15 : 1 ratio. 2,2-Diphenylvinylolithium (**6**), formed as a primary product, is able to metalate the substrate **5** as well, and in this way initiates a series of consecutive reactions, which have been elucidated and are summarized in scheme 1. The reaction of 1-iodo-2,2-diphenylethylene with *n*-butyllithium and the secondary products from treatment of **5** with *tert*-butyllithium were also examined. The quantitative formation of 1,1-diphenylhexyllithium (**13**) from 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium in tetrahydrofuran has been established by carboxylation, protonation, and alkylation (yields of products 97–99%).



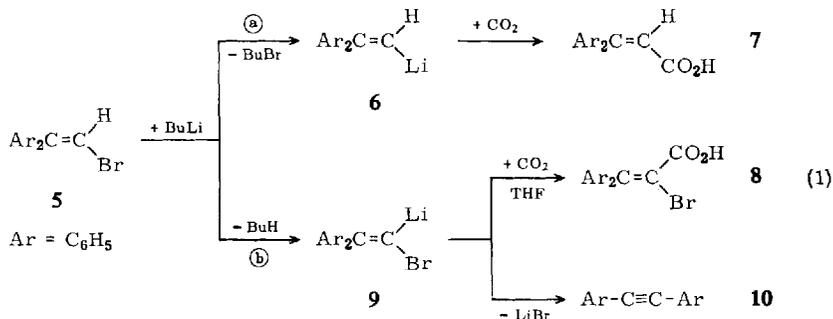
Halogenkohlenwasserstoffe des Typs **1** können sich mit Organolithium-Verbindungen unter Metallierung zum Carbenoid **2**, unter Halogen-Metall-Austausch zu **3** oder unter *Wurtz-Fittig*-Kupplung zu **4** umsetzen. Welche dieser Reaktionen an einem Substrat tatsächlich eintreten, hängt von Faktoren ab, deren Zusammenspiel bislang nur unbefriedigend überschaubar ist.

*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover.

¹⁾ Aus der Diplomarbeit I. Stöber, Univ. Heidelberg 1968. Stabile Carbenoide, XLII; — XLI. Mittel.: G. Köbrich und E. Wagner, Chem. Ber. 103, 2515 (1970).



Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten²⁾ beschäftigte uns die Konkurrenz zwischen Halogen-Metall-Austausch und Metallierung. Der Halogen-Metall-Austausch ist bei schwererem Halogen im Substrat^{3,4)} und bei gegebenem Substrat durch hohe Nucleophilie der angreifenden Organolithium-Verbindung^{2,5,6)} begünstigt. Einen Lösungsmiteleinfluß könnte der Befund spiegeln, daß sich 1-Brom-2.2-diphenyl-äthylen (**5**) mit n-Butyllithium (n-BuLi) nach *Curtin* und *Flynn*⁴⁾ in Diäthyläther bei -35° je hälftig unter Br/Li-Tausch zu **6** (Gleichung (1)) und Metallierung zu dem (unter diesen Bedingungen nur als Folgeprodukt **10** faßbaren) Carbenoid **9**, nach *Köbrich* und *Trapp*⁷⁾ aber in Tetrahydrofuran (THF) bei -72° zu mindestens 78% im Sinne des Halogen-Metall-Austausches umsetzt.



Die eingehende Untersuchung dieser Reaktion hat ein verzahntes System interessanter Folgereaktionen aufgedeckt und lehrt, daß es zur Ermittlung zuverlässiger Konkurrenzkonstanten für den Primärschritt auch der Kenntnis aller Folgereaktionen bedarf.

Das System 5/n-Butyllithium

Nach früherer Untersuchung erhält man aus **5** mit n-BuLi (THF, -72°) bei anschließender Carboxylierung 78% rohe 3.3-Diphenyl-acrylsäure (**7**) (die wegen der positiven Beilstein-Probe vermutlich eine geringe Menge aus **9** gebildete α -Brom-

²⁾ G. Köbrich et al., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 41 (1967).

³⁾ G. Wittig und H. Witt, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 1474 (1941).

⁴⁾ D. Y. Curtin und E. W. Flynn, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4714 (1959).

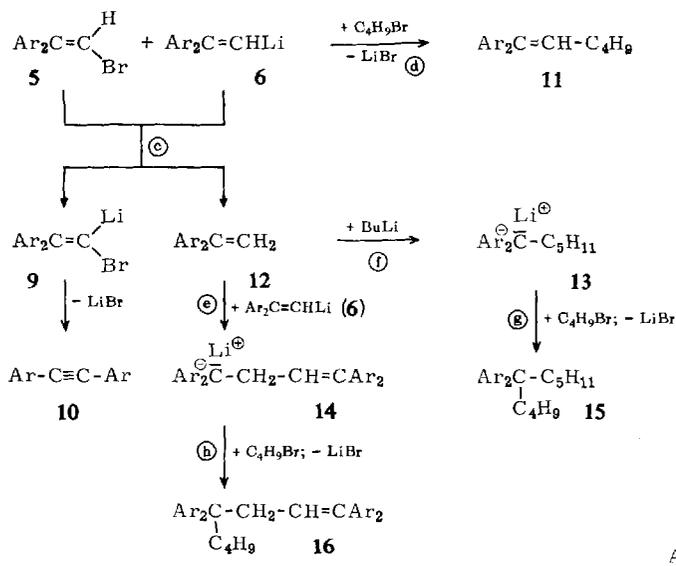
⁵⁾ G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, *Chem. Ber.* **99**, 689 (1966).

⁶⁾ G. Köbrich und R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 3208 (1968).

⁷⁾ G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 670 (1966).

acrylsäure **8** einschließt) und Neutralstoffe, die neben unaufgeklärten Verbindungen 2% Tolan (**10**) enthalten^{7,8)}. Erwärmte man zwecks vollständiger Zersetzung des bei tiefer Temperatur stabilen Carbenoids **9**⁹⁾ auf +10°, so resultierten nur 58% Säure **7**. Die Neutralstoffe zerlegte man chromatographisch in zwei Fraktionen, deren erste aus Tolan (**10**) und zwei weiteren Substanzen (s. unten) bestand. Die zweite Fraktion ergab einen farblosen Kohlenwasserstoff C₃₂H₃₂, Schmp. 107°, dessen NMR-Spektrum 20 aromatische Protonen (τ 2.6–3.0 ppm), ein Vinylproton als Triplett (τ 4.25, *J* 7.5 Hz), eine allylständige Methylengruppe als Dublett (τ 7.0, *J* 7.5 Hz) und ein Multiplett von 9 Protonen (τ 7.7–9.5), das offensichtlich von einer *n*-Butylgruppe herrührt, zeigte. Ein Fragmentpeak des Massenspektrums bei *m/e* 223 läßt sich dem Bruchstück (C₆H₅)₂C⁺–C₄H₉ zuordnen. Diese Daten weisen den Kohlenwasserstoff als 1.1.4.4-Tetraphenyl-octen-(1) (**16**) aus. Seine Bildung läßt sich wie folgt deuten (Schema 1): Bei langsamer Zugabe von BuLi zu **5** bleibt dem im Br/Li-Austausch primär gebildeten 2.2-Diphenyl-vinyl-lithium (**6**) Zeit zur Metallierung noch nicht umgesetzten Substrates **5**. Dabei bilden sich das Carbenoid **9** und 1.1-Diphenyl-äthylen (**12**); letzteres nimmt ein weiteres Molekül Vinyl-lithium **6** zum Benzhydrylsystem **14** auf, aus dem das isolierte **16** durch Kupplung mit dem im Primärschritt (a) (Gleichung (1)) freigesetzten *n*-Butylbromid hervorgeht (Schritte (c), (e) und (h) im Schema 1).

Schema 1. Sekundärreaktionen im System **5**/*n*-BuLi



Diese Annahme ließ sich experimentell untermauern. Im geschilderten Versuch wird **5** vollständig umgesetzt, und vor der Carboxylierung liegt **6** als einzige Organo-

⁸⁾ D. Y. Curtin und R. P. Quirk, *Tetrahedron* [London] **24**, 5791 (1968), bestätigten unsere Angaben und studierten die Reaktion auch in anderen Lösungsmitteln, vermuteten allerdings irrtümlich nur Tolan im Neutralauszug.

⁹⁾ G. Köbrich, H. Trapp und A. Akhtar, *Chem. Ber.* **101**, 2644 (1968).

lithium-Verbindung vor. Ist **6** zur Metallierung von **5** fähig, so sollte die nachträgliche Zugabe weiteren Substrates die Ausbeute an Acrylsäure **7** vermindern und die von **16** erhöhen. Tatsächlich schrumpfte die **7**-Ausbeute von 58% auf 23% und sogar bis auf 0%, als man zusätzlich $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{4}$ der ursprünglichen Substratmenge nachträglich zufügte und die Mischung vor der Carboxylierung weitere 2 bzw. 3 Stdn. bei -76° hielt. Im Neutralteil fanden sich mehr **16** und Tolan. Das zusätzlich isolierte 1.1-Diphenyl-äthylen (**12**) bestätigt **6** als Metallierungsmittel. Nach quantitativer Analyse entspricht der Ausbeutenzuwachs an Tolan (**10**) der Summe der Ausbeuten an Diphenyläthylen und *zusätzlichem* **16**, wie es das Reaktionsschema 1 erfordert (Tabelle).

Einer der beiden zuvor (S. 2746) mit Tolan eluierten Neutralstoffe wurde präparativ-gaschromatographisch abgetrennt und anhand analytischer und spektroskopischer Daten als 1.1-Diphenyl-hexen-(1) (**11**)¹⁰ identifiziert. Es entsteht durch *Wurtz-Fittig*-Kupplung von Vinyllithium **6** und *n*-Butylbromid (Reaktion (d), Schema 1). Der zweite denkbare Bildungsweg, die Kupplung von BuLi mit dem Substrat **5**, läßt sich ausschließen, denn nach Vers. 5 (Tabelle) wird **11** nicht bei tiefer Temperatur, sondern beim nachfolgenden Aufwärmen und also erst nach vollständigem Verbrauch von BuLi gebildet.

Die letzte noch unaufgeklärte Neutralverbindung erwies sich in Mischchromatogrammen mit einem Vergleichspräparat (s. S. 2750) als 5.5-Diphenyl-decan (**15**). Über ihren Bildungsweg herrscht kein Zweifel: das im Schritt (c) freigesetzte Diphenyl-äthylen **12** addiert BuLi zum 1.1-Diphenyl-hexyllithium (**13**), das mit Butylbromid kuppelt (Reaktionen (f) und (g), Schema 1).

Versetzte man **5** zunächst mit einem Moläquivalent BuLi und unmittelbar danach mit der halbmolaren Menge Diphenyläthylen, so erhöhte sich nur die Ausbeute an Decan **15**, nicht die des Tetraphenyloctens **16**. Demnach genießt BuLi bei der Addition an **12** den Vorrang vor dem Vinyllithium **6**¹¹), und Reaktion (e) (Schema 1) kommt nur bei Abwesenheit von BuLi zum Zuge. Es sei dem interessierten Leser überlassen, sich anhand dieser und anderer hier besprochener Ergebnisse folgende Stufung der relativen Umsetzungsgeschwindigkeiten *k* im Schema 1 abzuleiten:

$$k_{(g)}, k_{(h)} > k_{(f)} > k_{(c)} > k_{(e)} > k_{(d)}$$

Nach Klärung aller Folgeprodukte und ihrer Bildungswege errechnet sich die Konkurrenzkonstante des Primärschrittes (Gleichung (1)) als Quotient folgender Zahlenwerte:

$$\% \text{ Br/Li-Tausch} = \text{Mol-\% } \mathbf{7} + \text{Mol-\% } \mathbf{11} + \text{Mol-\% } \mathbf{15} + 2 \cdot \text{Mol-\% } \mathbf{16};$$

$$\% \text{ Metallierung} = \text{Mol-\% } \mathbf{10} - \text{Mol-\% } \mathbf{15} - \text{Mol-\% } \mathbf{16}$$

Für die Umsetzung von **5** mit *n*-BuLi ergibt sich bei 83.5% Br/Li-Tausch und nur 5.5% Metallierung (Vers. 2, Tabelle) die Konkurrenzkonstante 15. Der Vergleich mit den „scheinbaren“ Werten 4 und 7.5 (Vers. 2 und 5, Tabelle) oder 10⁸), wie sie sich bei Berücksichtigung nur der Säure **7**- und Tolan-Ausbeuten errechnen, zeigt, wie beträchtlich die Sekundärreaktionen Aussagen über das Verhältnis der beiden Primärschritte verfälschen können.

¹⁰) K. T. Serijan und P. H. Wise, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5191 (1951).

¹¹) Vgl. R. Waack und P. E. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1183 (1965).

Der Metallierungsanteil wäre an sich direkter an dem aus BuLi freigesetzten n-Butan festzustellen, läßt sich jedoch praktisch so kaum ermitteln. Das aus n-Octyllithium mit **5** unter gleichen Bedingungen zu etwa 3% entbundene n-Octan liegt aber in der erwarteten Größenordnung.

Das System 1-Jod-2.2-diphenyl-äthylen/n-BuLi

Aus 1-Jod-2.2-diphenyl-äthylen (**5**, J statt Br) entstanden mit BuLi unter den Bedingungen von Vers. 2 (Tabelle) 55% Acrylsäure **7** und qualitativ die gleichen Neutralverbindungen wie aus dem Brom-Analogen. Es wird jedoch mehr 1.1-Diphenylhexen-(1) (**11**) gebildet, weil **6** verständlicherweise durch Butyljodid leichter alkyliert wird als durch Butylbromid.

Produkte aus 1-Brom-2.2-diphenyl-äthylen (**5**) und n- bzw. tert.-Butyllithium (je 20.0 mMol) in Tetrahydrofuran bei -76° und nachfolgender Carboxylierung

Vers.-Nr. (Versuchs- teil)	Reaktionsbedingungen		Produktausbeuten (in mMol)						
	-BuLi	Bemerkungen	7	10	16	11	15	12	andere
2.	n-	a)	11.8	2.92	0.67	2.37	1.15		
3 a.	n-	a, b)	4.7	+	2.13			-	Substrat 5 (+)
3 b.	n-	a, b)	--	11.5	2.64			6.5	Substrat 5 (6.95)
4.	n-	a, c)	12.1	2.81	0.48		8.5	0.9	
5.	n-		14.5	1.97	0.34	--	1.05	0.33	8-Methylester (0.94)
8.	tert.-	a)	8.7	3.95	--	--	--	0.33	17 (1.5)

a) Carboxylierung nach vorangegangenem Aufwärmen auf $+10^{\circ}$.

b) Nachträgliche Zugabe von 10 mMol (Vers. 3 a) bzw. 15 mMol (Vers. 3 b) Substrat **5**.

c) Nachträgliche Zugabe von 10 mMol 1.1-Diphenyl-äthylen (**12**).

Das System 5/tert.-Butyllithium

tert.-Butyllithium wirkt auf **5** gleichfalls unter Br/Li-Tausch und Metallierung ein. Man isolierte 44% Acrylsäure **7**, 20% Tolan (**10**), Spuren 1.1-Diphenyl-äthylen (**12**) und einen weiteren Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{24}$ vom Schmp. 103° , der sich durch seine Spektren als 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(1) (**17**)¹²⁾ auswies. Der Fächer von Sekundärreaktionen ist schmaler als mit n-BuLi. Einmal fand sich kein Folgeprodukt der zu **13** strukturanalogen Verbindung; offenbar bevorzugt tert.-BuLi andere Reaktionen der möglichen Addition an Diphenyläthylen **12**. Zum anderen geht das im Primärschritt (a) (Gleichung (1)) gebildete tert.-Butylbromid keine Kupplungen ein, und so fehlen auch die den Schritten (d) und (h) (Schema 1) entsprechenden Produkte. Da das Benzhydryl-Anion **14** gleichwohl nicht als Carbonsäure, sondern als Kohlenwasserstoff **17** gefaßt wurde, muß es sich vor der Carboxylierung unter Protonenaufnahme umgesetzt haben. Potentielle Reaktionspartner sind das Substrat **5** und tert.-Butylbromid (Reaktionen (i) bzw. (k) in Schema 2).

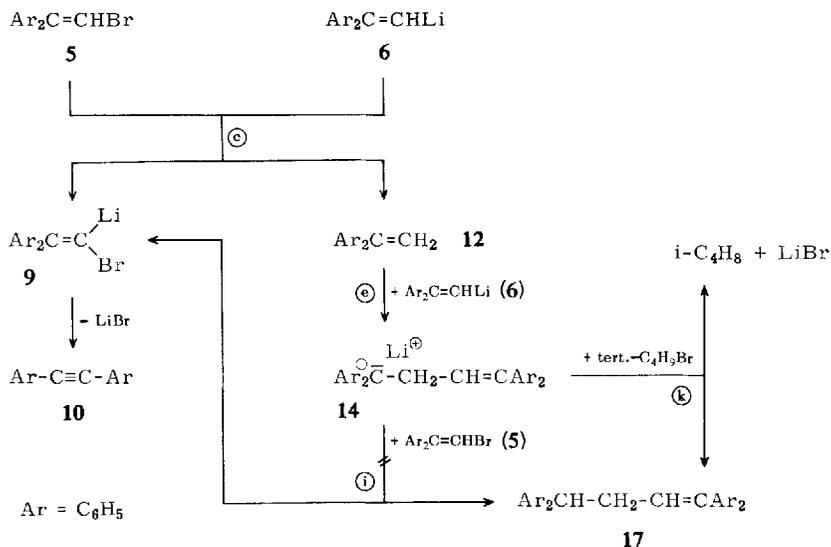
Zur Klärung setzten wir das im folgenden Abschnitt besprochene 1.1-Diphenylhexyllithium (**13**) ein, das leichter zugänglich ist als **14** und sich ähnlich verhalten sollte. Der Kontrollversuch bestätigte die quantitative Dehydrobromierung von tert.-Butylbromid durch **13** unter Bildung von 1.1-Diphenylhexan (**19**). Dagegen wurde

¹²⁾ M. O. Farooq und N. A. Abraham, Bull. Soc. chim. France **1958**, 832.

das Substrat **5** durch **13** nicht metalliert, sondern reagierte quantitativ unter Kupplung. Damit dürfte das im Hauptversuch nachgewiesene Tetraphenylbuten **17** aus **14** und tert.-Butylbromid entstanden sein (Reaktion (k)).

Die Sekundärreaktionen mit tert.-BuLi sind qualitativ im Schema 2 und quantitativ in Vers. 8 der Tabelle verzeichnet. Sie tragen ebenfalls erheblich zur Bildung des Carbenoids **9** (bzw. Tolans (**10**)) bei, wenn sich auch wegen der unvollständigen Produktbilanz von rund 80% keine zuverlässige Konkurrenzkonstante für den Primärschritt (Gleichung (1)) angeben läßt.

Schema 2. Sekundärreaktionen im System 5/tert.-Butyllithium



1.1-Diphenyl-hexyllithium (**13**)

Die in Schema 1 formulierte Addition von BuLi an 1.1-Diphenyl-äthylen (**12**) wurde von Ziegler und Mitarbb.¹³⁾ in Benzol oder Äther als Solvens entdeckt und durch Carboxylierung zur 2.2-Diphenyl-önanthsäure (**18**) (Schmp. 104–105°) nachgewiesen. Eine Unsicherheit besteht hinsichtlich der Adduktbildung in THF, die nach kinetischen Messungen von Waack und Doran¹⁴⁾ sehr rasch erfolgt, aber anscheinend nur spektroskopisch belegt wurde, während eine andere amerikanische Arbeitsgruppe¹⁵⁾ durch Carboxylierung eines in THF bei 0° dargestellten Präparates in nur 26proz. Ausbeute eine Carbonsäure vom Schmp. 133–135° erhielt, die sie unter Hinweis auf eine Verbindung mit gleichem Schmp. in einer russischen Arbeit¹⁶⁾ als **18** anspricht. Der Befund bleibt rätselhaft, auch wenn den Autoren offensichtlich die Ziegler'sche Arbeit¹³⁾ und die Tatsache entgangen ist, daß sich der Schmp. in der russischen Arbeit auf das nächstniedere Homologe von **18** bezieht.

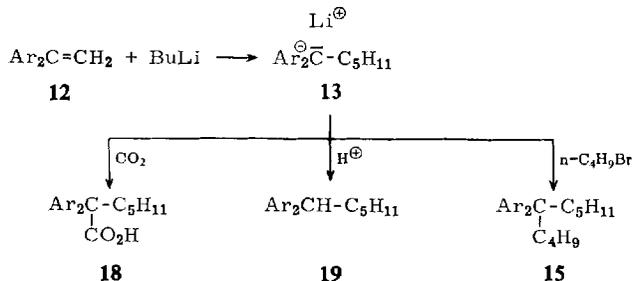
¹³⁾ K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner und O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **473**, 1 (1929).

¹⁴⁾ R. Waack und M. A. Doran, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2456 (1969); **85**, 1651, 2861 (1963).

¹⁵⁾ E. Grovenstein Jr. und G. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1852 (1967).

¹⁶⁾ A. L. Mndzhoyan, G. T. Tatevosyan, S. G. Agbalyan und R. K. Bostandzhyan, Dokl. Akad. Nauk Arm. UdSSR **28**, 11 (1959), C. A. **54**, 1412 (1960).

Nach unseren Versuchen addiert sich *n*-BuLi in THF zwischen -80° und $+20^{\circ}$ rasch und quantitativ an Diphenyläthylen (**12**). In je 97–99% Ausbeute entstand durch Carboxylierung die Säure **18** vom Schmp. 104° , durch Protolyse 1.1-Diphenyl-



hexan (**19**) und durch Kupplung mit *n*-Butylbromid 5.5-Diphenyl-decan (**15**), die nach spektroskopischer Identifizierung als Vergleichspräparate dienen.

Schon Ziegler¹³⁾ hat auf die enorm schnelle Kupplung der „farbigen Lithiumorganyle“ mit Alkylhalogeniden hingewiesen und sie analytisch genutzt. Sie läßt sich beim 1.1-Diphenyl-hexyllithium (**13**) eindrucksvoll demonstrieren: Während — und da — sich *n*-BuLi bei -70° in THF nicht mit *n*-Butylbromid umsetzt, erhält man beim Eintropfen von BuLi in ein 1:1-Gemisch aus Diphenyläthylen und *n*-Butylbromid sofort quantitativ das Kupplungsprodukt **15**, und zwar ohne daß die tiefrote Farbe des intermediären Benzhydryl-Anions **13** auftritt. Die Kupplung von **13** vollzieht sich demnach noch viel rascher als seine gleichfalls sehr schnelle Bildung. Eine Diskussion verschieben wir bis zum Abschluß laufender Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. I. S. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Schmp. sind korrigiert. Die metallorganischen Reaktionen wurden nach früheren Angaben^{7,17)} unter Reinststickstoff in Dreihalskolben ausgeführt, die mit mechanischem Rührer, kalibriertem Tropftrichter und Tieftemperatur-Thermometer bestückt waren. Die Vorbehandlung der Lösungsmittel und die Carboxylierungen geschahen nach früheren Angaben, so auch die Titration freigesetzten Lithiumhalogenids^{7,17)}. Man verwendete *n*-Butyllithium und *n*-Octyllithium, das aus *n*-Butyl- bzw. *n*-Octylchlorid und Li-Schnitzeln in siedendem Petroläther ($60-70^{\circ}$, nachfolgend als „Benzin“ bezeichnet) bereitet worden war, sowie kommerzielles *tert*-Butyllithium (Metallgesellschaft, Frankfurt) in *n*-Hexan.

Zur Säulenchromatographie (100×2.5 cm) diente Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm (Merck, Darmstadt), zur gaschromatographischen Analyse ein Aerograph 1520 (Varian) mit Flammenionisationsdetektor. Die quantitative Auswertung geschah nach Eichkurven, die man aus reinen Proben und Brombenzol als innerem Standard gewonnen hatte (1.5-m-Säule SE 30, 5%, $50-280^{\circ}$ mit $10^{\circ}/\text{Min.}$, für Mischchromatogramme wurden zudem 6-m-QF 1- und 4-m-APL-Säulen verwendet). NMR-Spektren: Gerät Varian A 60, in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard; Massenspektren: Atlas CH 4.

¹⁷⁾ G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. **99**, 1773 (1966).

2. *Umsetzung von 1-Brom-2,2-diphenyl-äthylen (5) mit n-BuLi bei -76° und anschließendes Erwärmen*: 5.18 g (20 mMol) **5** in 50 ccm THF versetzte man bei $-76 \pm 2^\circ$ (Innentemp.) im Laufe von 30 Min. mit 20 mMol *n-BuLi* (1.37 m). Nach weiteren 2 Stdn. erwärmte man die kräftig grüne, klare Lösung auf $+10^\circ$, kühlte sie anschließend wieder auf -85° ab und carboxylierte durch Zugabe von überschüss., gepulvertem *Trockeneis*. Nach weiteren 20 Min. ließ man auf Raumtemp. kommen, versetzte mit Wasser und trennte in einen Säure- und einen Neutralteil auf. Die wäßrige Phase enthielt 7.2 mMol Br^- . Aus dem Säureteil gewann man nach üblicher Vorbehandlung 2.65 g (58%) *3,3-Diphenyl-acrylsäure (7)* vom Roh-Schmp. 158 bis 159° (Mischprobe). Eine Probe versetzte man mit äther. *Diazomethan*; der resultierende *Ester* erwies sich als gaschromatographisch einheitlich. Der Neutralteil (1.88 g zartgelbes Öl) wurde an einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Mit Benzin eluierte man 1.41 g farbloses Öl, das man in Benzol löste und gaschromatographisch als Gemisch aus *Tolan (10)*, **11** und *5,5-Diphenyl-decan (15)* identifizierte (Mischchromatogramme). *1,1-Diphenyl-hexen-(1) (11)*¹⁰ wurde präparativ-gaschromatographisch abgetrennt [Gerät: Autoprep A 700 (Varian-Aerograph), Säule: SE 30, 240°]; farbloses Öl, n_D^{20} 1.5729 (Lit.¹⁰): 1.5725).

NMR: τ 2.7–3.0 ppm (10 arom. H), 3.95 (t, J 7.5 Hz, 1 olefin. H), 7.7–9.2 (m, 9 aliph. H). Das Spektrum stimmte überein mit dem einer aus Benzophenon und Pentyliden-triphenyl-phosphoran bereiteten Probe.

$C_{18}H_{20}$ (236.3) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.40 H 8.56

Die Elution der Kieselgel-Säule mit Benzol erbrachte 0.28 g (0.67 mMol) *1,1,4,4-Tetra-phenyl-octen-(1) (16)* vom Schmp. 102° (roh) bzw. 107° (4 mal aus Äthanol) in farblosen Kristallen.

NMR: τ 2.6–3.0 ppm (20 arom. H), 4.25 (t, J 7.5 Hz, 1 olefin. H), 7.00 (d, J 7.5 Hz, 2 aliph. H) und 7.7–9.5 (m, 9 aliph. H).

Massenspektrum: Molekülpeak m/e 416, Fragmentpeak m/e 223.

$C_{32}H_{32}$ (416.6) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.16 H 7.85

3. *Nachweis der Metallierung von 5 durch 2,2-Diphenyl-vinylthium (6)*: Zwei Reaktionsansätze nach 2. versetzte man nach dem Erwärmen auf $+10^\circ$ und Wiederabkühlen auf -76° tropfenweise mit 10.0 (bzw. 15.0) mMol **5** in 20 ccm Benzin und rührte weitere 2 (bzw. 3) Stdn. bei -76° . Die rotbraunen Lösungen färbten sich beim Erwärmen auf 0° tiefgrün; sie wurden erneut auf -85° gekühlt und bei dieser Temp. carboxyliert. Der Säureteil erbrachte 1.05 g, entsprechend 23% (bzw. keine) *3,3-Diphenyl-acrylsäure (7)*. Der Neutralteil (5.95 bzw. 8.58 g) wurde nach 2. an Kieselgel chromatographiert und gaschromatographisch analysiert (Tab. S. 2748). Bei der Chromatographie des zweiten Ansatzes eluierte man mit Benzol/Äther als zusätzliche Fraktion ein gelbes Öl (0.30 g), das nicht identifiziert wurde.

4. *Umsetzung von 5 mit n-BuLi und 1,1-Diphenyl-äthylen (12)*: Einem Reaktionsansatz nach 2. fügte man unmittelbar nach beendeter *n-BuLi*-Zugabe 1.75 ccm (10 mMol) **12** zu. Aus dem Säureteil resultierten 2.70 g (61%) **7**, die durch Misch-Schmp. identifiziert wurden. Der Neutralteil (4.59 g gelbliches Öl) wurde nach 2. aufgetrennt und analysiert. Produkte und Ausbb. s. Tab. S. 2748.

5. *Umsetzung von 5 mit n-BuLi bei -76° (ohne Aufwärmen)*: Man verfuhr nach Versuch 2., verzichtete jedoch auf das Aufwärmen vor der Carboxylierung, die man nach 2.5 stdg. Wartezeit bei -76° vornahm. Der abgetrennte Säureteil (positive Beilstein-Probe) wurde mit *Diazomethan* verestert; gaschromatographisch waren zwei Verbindungen erkennbar, die durch Mischchromatogramme an mehreren Säulen mit authent. Präparaten als *3,3-Diphenyl-acrylsäure-methylester (7-Methylester)* (Ausb. 73%) und *2-Brom-3,3-diphenyl-acrylsäure-methylester (8-Methylester)*⁹ (Ausb. 5%) identifiziert wurden. Die Neutralprodukte (1.05 g) und

ihre Ausbeuten ermittelte man nach 2. (Tab. S. 2748). Ein Vergleich der Produktausbeuten mit denen von Versuch 2. zeigt folgende Entsprechungen, deren letzte die Herkunft von **11** aus **6** beweist:

Versuch 2	Versuch 5
2.92 mMol 10	entspr. 1.97 mMol 10 + 0.94 mMol 8 -Ester
0.67 mMol 16	entspr. 0.34 mMol 16 + 0.33 mMol 12
11.8 mMol 7 + 2.37 mMol 11	entspr. 14.5 mMol 7 -Ester

6. *Umsetzung von 5 mit n-Octyllithium*: Man verfuhr nach 2., verwendete jedoch *n-Octyllithium* (0.45 m) statt *n-BuLi* (Zutropfen in 45 Min., Wartezeit 2.5 Std.). Der vorsichtig eingeeengte Neutralteil enthielt nach Mischchromatogrammen mit einem authent. Präparat etwa 3% *n-Octan*, die nach einem Kontrollversuch nicht mit dem Octyllithium eingeschleppt worden waren.

7. *Umsetzung von 1-Jod-2,2-diphenyl-äthylen mit n-BuLi*: 3.06 g (10 mMol) **5** (J statt Br)¹⁸⁾ in 30 ccm THF versetzte man bei -76° langsam mit 10 mMol *n-BuLi*. Die anfangs zartgelbe, sich über giftgrün nach hellbraun färbende Mischung wurde nach 2. weiterbehandelt. Der Säureteil enthielt in 55proz. Ausb., Roh-Schmp. $159-160^{\circ}$ (Mischprobe). Der Neutralteil (1.68 g, positive Beilsteinprobe) wurde qualitativ-gaschromatographisch mit dem aus Vers. 2. verglichen. Er enthielt prozentual mehr **11** und zusätzlich geringe Mengen **12** und *n-Octan*. In der wäßrigen Phase titrierte man 4.00 mMol (40%) J^{\ominus} .

8. *Umsetzung von 5 mit tert.-Butyllithium (tert.-BuLi)*: Beim Eintropfen von 20 mMol *tert.-BuLi* (1.2 m) in eine auf -76° gekühlte Lösung von 5.18 g (20.0 mMol) **5** in 50 ccm THF entstand eine schokoladenbraune Mischung, die man nach 2. weiterbehandelte. Der Säureteil ergab 44% **7**. Bei der Chromatographie des Neutralteils (2.31 g) an Kieselgel eluierte man mit Benzin *Tolan* (**10**) und *1,1-Diphenyl-äthylen* (**12**), danach mit Benzin/Benzol (1:1) 0.54 g *1,1,4,4-Tetraphenyl-buten-(1)* (**17**) in farblosen Kristallen vom Schmp. $97-99^{\circ}$ (roh) bzw. 103° (mehrfach aus Äthanol) (Lit.¹²⁾: $97-98^{\circ}$).

NMR: τ 2.7–3.15 ppm (m, 20 arom. H), 4.08 (t, *J* 7.5 Hz, 1 olefin. H), 5.97 (t, *J* 7.5 Hz, 1 aliph. H) und 7.18 (t, *J* 7.5 Hz, 2 aliph. H).

Massenspektrum: Molekülpeak *m/e* 360, Ar_2CH^{\oplus} *m/e* 167.

$C_{28}H_{24}$ (360.5) Ber. C 93.34 H 6.66 Gef. C 93.14 H 6.59

9. *1,1-Diphenyl-hexyllithium (13)*

a) *Darstellung*: Man versetzte eine Lösung von 3.60 g (20 mMol) *1,1-Diphenyl-äthylen* (**12**) in 50 ccm THF bei -76° tropfenweise unter Rühren mit 20 mMol *n-BuLi* (3.02 m). Schon beim ersten Tropfen färbte sich die Mischung blutrot.

b) *Carboxylierung*: Nach 1 stdg. Wartezeit versetzte man mit überschüss., gepulvertem *Trockeneis*. Der wie üblich gewonnene Säureauszug hinterließ beim Einengen 5.52 g farbloses Öl, das beim Stehenlassen zu langen Nadeln erstarrte. Ausb. 98% **18**, Schmp. $93-96^{\circ}$ (roh) bzw. 104° (mehrfach aus wäßrigem Äthanol) (Lit.¹³⁾: $104-105^{\circ}$).

NMR: τ 2.68 ppm (s, 10 arom. H), 2.72 (s, OH) und 7.5–9.2 (m, 11 aliph. H).

$C_{19}H_{22}O_2$ (282.4) Ber. C 80.76 H 7.85 Gef. C 80.84 H 7.90

c) *Protolyse*: Man erwärmte auf Raumtemp. und versetzte mit *Wasser* (Entfärbung). Der mit *Wasser* gewaschene, getrocknete und vom Solvens befreite organische Rückstand war ein farbloses Öl, n_D^{20} 1.5444, das nach Gaschromatogrammen einheitliches *1,1-Diphenyl-hexan* (**19**) darstellte; Ausb. 4.73 g (99%).

¹⁸⁾ H. O. Wirth, O. Königstein und W. Kern, Liebigs Ann. Chem. **634**, 84 (1960)

NMR: τ 2.7–3.0 ppm (10 aromat. H), 6.17 (t, J 7.5 Hz, 1 aliph. H) und 7.7–9.2 (m, 11 aliph. H).

C₁₈H₂₂ (238.4) Ber. C 90.68 H 9.32 Gef. C 90.46 H 9.28

d) *Umsetzung mit n-Butylbromid*: Zu einer Mischung aus 3.60 g **12** und 2.10 ccm *n*-Butylbromid (jeweils 20 mMol) in 50 ccm THF tropfte man bei -76° im Verlaufe von 30 Min. 20 mMol *n*-BuLi (in 35 ccm Benzin) und rührte die zartorangefarbene Mischung 60 Min. nach, bevor man sie auf Raumtemp. erwärmte, hydrolysierte und wie üblich weiterverarbeitete. Das organische Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel und eluierte mit Benzin 5.70 g (97%) 5,5-Diphenyl-decan (**15**) als farbloses, zähes Öl, n_D^{20} 1.5383, das nach monatelangem Stehenlassen zu Kristallen vom Schmp. $30-31^\circ$ erstarrte.

NMR: τ 2.7–3.0 ppm (10 aromat. H) und 7.8–9.4 (m, 20 aliph. H).

C₂₂H₃₀ (294.5) Ber. C 89.42 H 10.58

Gef. C 89.36 H 10.65 Mol.-Gew. 294 (Massenspektrum)

e) *Umsetzung mit tert.-Butylbromid*: Eine Mischung von 1.37 g (10 mMol) *tert.*-Butylbromid und 30 ccm THF versetzte man bei -76° tropfenweise mit 10 mMol **13** (0.45 *m* in THF) und ließ nach 2stdg. Wartezeit auf 0° kommen. Dann wurde erneut abgekühlt und carboxyliert. Der Säureauszug hinterließ keinen Rückstand; in der wäßrigen Phase wurden 10.0 mMol (100%) Br[⊖] titriert. Der Neutralteil bestand fast ausschließlich aus 1,1-Diphenyl-hexan (**19**), das gaschromatographisch abgetrennt und mit dem aus Versuch 9.c) erhaltenen Präparat identifiziert wurde (NMR-Spektrum, Mischchromatogramm), neben Spuren von **15** (das mit **13** eingeschleppt wurde und bei dessen Bildung entsteht, sofern das verwendete *n*-BuLi noch *n*-Butylchlorid enthält).

[123/70]