

Umsetzung von Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)acetylenen mit Organolithium-Verbindungen

Dieter Merkel und Gert Köbrich*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover,
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

Eingegangen am 27. Februar 1973

(1-Chlorcyclopropyl)cyclopropylacetylen (**4**) reagiert mit n-Butyllithium unter Halogen-Metall-Austausch zu **2**, mit Phenyllithium dagegen zum Phenylsubstitutionsprodukt **5** und zu Oligomeren **6–9**, deren Bildungsweg mittels des deuterierten Substrats **4-D** untersucht wird. — Aus den Titelverbindungen (Chlorid, Bromid und Jodid) entstehen mit 1,1-Diphenylhexyllithium das Kupplungsprodukt **14** und Kohlenwasserstoffe, die aus Radikal-Zwischenstufen erklärbar sind.

Reaction of Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)acetylenes with Organolithium Compounds

Reaction of (1-chlorocyclopropyl)cyclopropylacetylene (**4**) with n-butyllithium results in halogen-metal exchange with formation of **2**, whereas reaction with phenyllithium yields the phenyl-substitution product **5** together with the oligomeres **6–9**. The mechanism of the formation of the latter is investigated with the aid of the deuterated substrate **4-D**. — The title compounds (chloride, bromide, and iodide) react with 1,1-diphenylhexyllithium to yield the coupling product **14** and hydrocarbons, a process which can be explained by assuming the formation of radical intermediates.

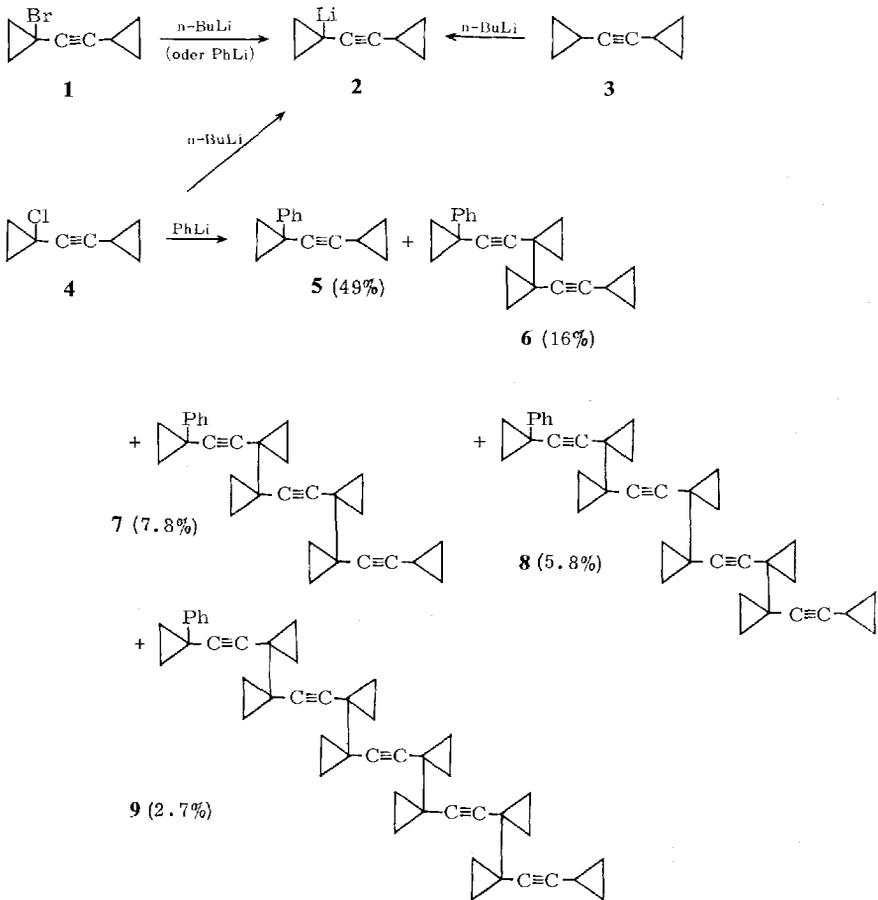
Nach vorausgegangenen Arbeiten bildet sich aus (1-Bromcyclopropyl)cyclopropylacetylen (**1**) mit n-Butyllithium (n-BuLi) und auch mit Phenyllithium im Halogen-Metall-Austausch lithiiertes Dicyclopropylacetylen **2**; diese bei tiefer Temperatur in Minuten vollständigen Umsetzungen sind zur Bereitung reiner **2**-Lösungen wertvoll^{1, 2)}, da es zur direkten Metallierung von Dicyclopropylacetylen (**3**) eines Überschusses an n-Butyllithium bedarf, welches daher zum Schluß als weitere Organolithium-Verbindung vorliegt.

Wie wir nun unerwartet fanden, lösen n-BuLi und Phenyllithium beim entsprechenden Chlorid **4** qualitativ unterschiedliche Reaktionen aus: Mit n-BuLi entsteht wiederum im Halogen-Metall-Austausch **2**, und zwar schon bei -100°C (in THF), wenn auch erwartungsgemäß langsamer als aus **1**. Dies ist insofern bemerkenswert, als der Grundkörper **3** unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird, also der in der lithiumorganischen Chemie recht seltene Fall vorliegt, daß ein Cl/Li-Austausch rascher abläuft als die Metallierung (H/Li-Austausch) in der entsprechenden Position³⁾.

¹⁾ G. Köbrich und D. Merkel, Liebigs Ann. Chem. **761**, 50 (1972).

²⁾ D. Merkel und G. Köbrich, Chem. Ber. **106**, 2025 (1972), vorstehend.

³⁾ Vgl. G. Köbrich und W. Goyert, Tetrahedron **24**, 4327 (1968).



Mit Phenyllithium setzt sich **4** erst oberhalb 0°C und nicht unter Halogen-Metall-Austausch um. Man erhält hauptsächlich das Phenylsubstitutionsprodukt **5** und ferner ein zähflüssiges Öl, aus dem sich durch sorgfältige Säulenchromatographie die Homologen **6–9** rein isolieren lassen. Die im Formelschema verzeichneten, mit wachsender Molekülgröße sinkenden Ausbeuten entstammen einer Umsetzung von **4** mit Phenyllithium im Molverhältnis 1 : 5.

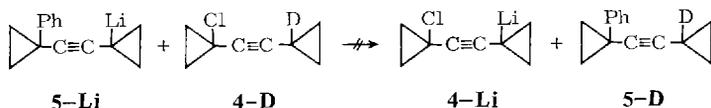
Carboxyliert man vor der Aufarbeitung, so erhält man ebenfalls hauptsächlich die genannten Verbindungen, daneben eine teerige Carbonsäure-Fraktion, aus der aber (außer Benzoesäure aus überschüssigem Phenyllithium) keine einheitlichen Komponenten gewonnen wurden. Mithin liegen nach der metallorganischen Umsetzung bereits überwiegend die Kohlenwasserstoffe **5–9**, untergeordnet aber vermutlich auch deren Li-Derivate vor.

Die Homologen **8** und **9** sind Feststoffe vom Schmp. $75\text{--}76$ bzw. 96°C , die übrigen ölige Flüssigkeiten. Ihre Summenformeln sind durch Elementaranalyse und die Molekülpeaks ihrer Massenspektren belegt, die Strukturen spektroskopisch leicht

folgenden Abschnitt beschriebene Kupplungen halogenerter Dicyclopropylacetylene. Zum anderen wird **5**, wie ein Kontrollversuch zeigt, tatsächlich unter den gewählten Bedingungen durch Phenyllithium teilweise metalliert.

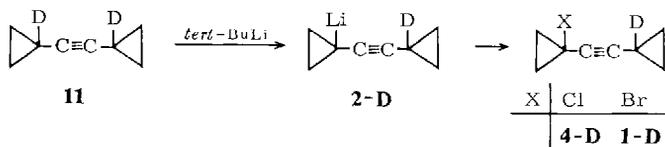
Andererseits setzt sich Phenylmagnesiumbromid (ebenso n-Butylmagnesiumbromid) in siedendem Äther nicht mit **4** – und nicht einmal mit dem noch reaktiveren Bromid **1** – um. Dies rechtfertigt die Erwägung einer mechanistischen Alternative, die schon für die Bildung von **5** die überlegene Metallierungskraft von Phenyllithium⁴⁾ berücksichtigt: Nach Weg B wird **4** zunächst zu **4-Li** lithiiert, dieses bildet in rascher 1,4-Eliminierung von Lithiumchlorid das absehbarerweise hochreaktionsfähige Butatrien **10**, welches zunächst Phenyllithium, ferner das dabei entstandene **5-Li** und analog dessen Höherhomologe unter 1,4-Addition aufnimmt. Den Abschluß bildet die Protonierung, teils durch das Solvens, teils bei der Aufarbeitung. Diese Eliminierungs-Additions-Sequenz erscheint trotz zweier hypothetischer Zwischenstufen (**4-Li** und **10**) attraktiv, weil die Metallierung von **4** mindestens ebenso leicht wie die von **5** möglich sein sollte, und weil die Homologen aus einer gemeinsamen Zwischenstufe (**10**) gedeutet werden.

Eine Teilantwort bringt die – im Schema bereits berücksichtigte – Verwendung von 1'-deutiertem Substrat **4-D**. Nach Weg B geht die D-Markierung bei der Bildung von **10** verloren, es sind daher die undeutierten Kohlenwasserstoffe **5–9** zu erwarten. Bei Weg A entstehen primär die deutierten Verbindungen **5-D**, **6-D** usw., die sich partiell – nämlich soweit sie nicht anschließend der Metallierung durch Phenyllithium und nachfolgender Protolyse anheimfallen – im Produkt vorfinden müßten. Eine auf dieses Kriterium bauende Entscheidung setzt voraus, daß keine Ummetallierung gemäß



eintritt, die auch nach Weg B **5-D** ergäbe. Sie ist aufgrund des sicher geringen Basizitätsunterschiedes zwischen **5-Li** und **4-Li** sehr unwahrscheinlich.

Das benötigte **4-D** ist aus dem dideutierten Acetylen **11**¹⁾ durch Lithiierung und anschließende Chlorübertragung⁵⁾ zugänglich. Der D/Li-Austausch an **11** vollzieht sich infolge eines kinetischen Isotopeneffektes deutlich langsamer als der H/Li-Austausch an **3**. Zur Bereitung von **2-D** eignet sich *tert*-BuLi daher besser als n-BuLi. Nachfolgende Umsetzung mit *p*-Tosylchlorid ergibt 71% **4-D** und mit 1,2-Dibromäthan in gleicher Ausbeute das Bromid **1-D**.



⁴⁾ G. Wittig, Naturwissenschaften **30**, 696 (1942); Angew. Chem. **52**, 89 (1939).

⁵⁾ G. Köbrich, Chem. Ber. **92**, 2982 (1959).

Aus der Umsetzung von **4-D** mit 1,5 Mol-Äquivv. Phenyllithium resultiert ein Substitutionsprodukt **5**, welches laut Massenspektrum etwa hälftig ($\pm 5\%$) aus deuterierter (**5-D**) und undeuterierter Substanz besteht. Damit ist die Substitutions-Metallierungs-Sequenz (Weg A) nachgewiesen. Der Eliminierungs-Additions-Mechanismus (Weg B) ist als weiterer Bildungsweg für **5** nicht ausgeschlossen, aber auch nicht positiv belegt, da das undeuterierte **5** auf andere, experimentell verifizierte Weise erklärt werden kann.

Umsetzungen mit 1,1-Diphenylhexyllithium (**13**)

Nach Ziegler⁶⁾ kuppeln „farbige“ Organolithium-Verbindungen vom Benzhydryltyp mit organischen Halogenverbindungen besonders glatt. Wir prüften das Verhalten der Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)acetylene gegenüber dem gleichfalls recht sperrigen 1,1-Diphenylhexyllithium (**13**). Die an der Entfärbung von **13** sichtbare Umsetzung in THF tritt beim Chlorid **4** und Bromid **1** erst oberhalb 0°C , beim Jodid

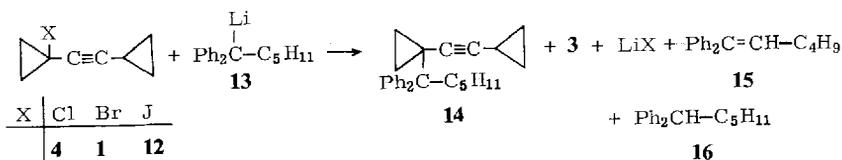


Tabelle. Produktausbeuten aus der Umsetzung von Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)-acetylenen mit 1,1-Diphenylhexyllithium (**13**) in THF

Produkte (%)	14	3	15 + 16	Substrat	Li-Halogenid
Substrat: 4	40	23	25 ^{a)}	16	84
1	43	39	38	11	86
12	63		34 ^{b)}		94

^{a)} Im Verhältnis 1:3,8.

^{b)} Im Verhältnis 1:1.

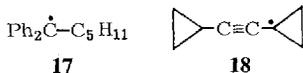
12 schon bei -78°C ein. Außer dem Substitutionsprodukt **14** bilden sich erhebliche Mengen Dicyclopropylacetylen (**3**), ferner Gemische von 1,1-Diphenyl-1-hexen (**15**) und 1,1-Diphenylhexan (**16**) (aus **4** im Verhältnis 1 : 3,8; aus **12** im Verhältnis 1 : 1) (Tabelle). Letztere sind die typischen Dismutationsprodukte von 1,1-Diphenylhexyl-Radikalen (**17**)⁷⁾; die Vermutung liegt daher nahe, daß die Umsetzungen zumindest teilweise über die Radikale **17** und **18** ablaufen. Radikal-Zwischenstufen sind besonders in den letzten Jahren häufig bei metallorganischen Kupplungen nachgewiesen oder diskutiert worden⁸⁾, ohne daß sich die experimentellen Fakten bislang zu einem umgreifenden mechanistischen Konzept verdichtet hätten. Unsere Versuchsergebnisse

⁶⁾ K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner und O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **473**, 1 (1929); vgl. G. Köbrich und I. Stöber, Chem. Ber. **103**, 2744 (1970).

⁷⁾ K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **551**, 127 (1942).

⁸⁾ D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. **1956**, 1603; **1958**, 1050; C. G. Screttas und J. F. Eastham, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5668 (1966); J. Sauer und W. Braig, Tetrahedron Lett. **1969**, 4275; M. Swarcz, Progr. Phys. Org. Chem. **6**, 323 (1969); H. R. Ward, Accounts Chem. Res. **5**, 18 (1972), und dort zitierte Lit.

sind mit der Annahme vereinbar, daß von den Radikalen **17** und **18** nur **17** langlebig genug ist, um aus dem Solvenskäfig zu entweichen und mit sich selbst unter Dismutation zu reagieren, während dem reaktionsfähigeren **18** außer der Rekombination zu **14**



nur die H-Absättigung durch das Solvens offensteht. Diese Anschauung wird einmal durch die Enthaloogenierung von **1** durch Magnesium in THF zu ausschließlich **3**²⁾, zum anderen durch die innerhalb der Erfassungsgenauigkeit untereinander gleichen Ausbeuten an **3** und **15** + **16** aus den Substraten **1** und **4** gestützt (Tabelle). Das unterschiedliche **15**:**16**-Verhältnis aus **4** und **12** kann mit der temperaturbedingt erhöhten Selektivität der aus **12** resultierenden **17**-Radikale gedeutet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG danken wir sehr für die Unterstützung dieser Untersuchung durch Sachmittel und Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*: Schmp. sind korrigiert. Die allgemeinen Maßnahmen bei der Durchführung metallorganischer Reaktionen, die Reinigung der Lösungsmittel und die benutzten physikalischen Geräte und Methoden sind bereits ausführlich beschrieben¹⁾. IR-Spektren wurden von Flüssigkeiten als Kapillarfilm, von Feststoffen in KBr-Einbettung an einem Perkin-Elmer-Gerät 457, NMR-Spektren in CCl₄ an Varian-Geräten A 60 und HA 100 vermessen (innerer Standard TMS).

2. Umsetzung von (1-Chlorcyclopropyl)cyclopropylacetylen (**4**) mit Organolithium-Verbindungen

a) *Mit n-BuLi*: In eine Lösung von 1.41 g (10 mmol) **4**¹⁾ in 40 ml Trapp-Mischung¹⁾ ließ man bei -100°C in 10 min 10 mmol petrolätherisches n-BuLi (1.47 M) einfließen. Man rührte weitere 3 h bei -100°C (nach 30 min lagen noch etwa 50% **4** unumgesetzt vor), gab 5 g Trimethylchlorsilan zu, ließ langsam auf Raumtemp. kommen, versetzte mit Wasser und ermittelte in der abgetrennten, farblosen organischen Phase gaschromatographisch Cyclopropyl[1-(trimethylsilyl)cyclopropyl]acetylen¹⁾ als Hauptprodukt neben 5% Substrat **4** und etwa 1% **3**.

b) *Mit Phenyllithium*: Eine Lösung von 14.1 g (100 mmol) **4** in 100 ml THF versetzte man bei -8°C (±2°C) (bei tiefer Temp. tritt nach Vorversuchen keine Reaktion ein) in 45 min tropfenweise mit 156 mmol Phenyllithium (salzfrei, 1.42 M in Äther). Beim anschließenden Entfernen des Kühlbades stieg die Temp. kurzzeitig auf +34°C an. Man rührte 90 min bei Raumtemp. weiter, kühlte dann auf -75°C ab und versetzte mit gepulvertem Trockeneis im Überschuß. Die gewohnte Aufarbeitung ergab einen tiefbraunen, zähviskosen Säuren-Auszug (9.5 g), aus dem außer Benzoesäure keine definierten Verbindungen isoliert wurden. Der gelbbraune Neutralauszug (10.7 g) enthielt laut Gaschromatogramm kein **4** und nur ca. 3% **3** und Chlorbenzol. 5.35 g hiervon unterwarf man der Säulenchromatographie (3 × 30 cm) an Kieselgel (0.05–0.2 mm) und eluierte mit Petroläther zunächst 2.45 g **5**, die u. a. mit 10% Biphenyl verunreinigt waren. Die erneute Chromatographie an Kieselgel (3 × 80 cm) lieferte 2.14 g reines **5** (24%)⁹⁾. — Nach **5** eluierte man bei der zuerst genannten Säulentrennung mit

⁹⁾ Die Ausbeuten sind auf **4** bezogen und auf den gesamten Neutralteil umgerechnet.

Petroläther (bis 40°C)/Benzol (9 : 1) 1.27 g und mit reinem Benzol weitere 1.28 g gelbes Öl sowie 0.6 g grünelbe Polymere. Die gelben Öle (2.55 g) wurden vereinigt und erneut an Kieselgel (3 × 80 cm) chromatographiert. Als Laufmittel diente Petroläther (bis 40°C) mit kontinuierlich wachsendem Benzolanteil (anfangs 9 : 1, zum Schluß 2 : 1). Es traten nacheinander die reinen Kohlenwasserstoffe **6** (1.41 g, 20 %⁹), **7** (0.67 g, 10 %), **8** (0.20 g, 3.2 %) und **9** (0.1 g, 1.7 %) aus.

In einem analogen Versuch wurden 1.41 g (10 mmol) **4** in 50 ml THF mit einem größeren Überschuß (50 mmol) Phenyllithium umgesetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen und mit Trimethylchlorsilan im Überschuß versetzt, die Hauptmenge ohne vorherige Carboxylierung mit Wasser zersetzt. Die silylierte Probe zeigte im Gaschromatogramm gegenüber dem hydrolysierten Produkt einen zusätzlichen Peak, der dem Trimethylsilyl-Folgeprodukt der Lithiumverbindung **5-Li** zugeschrieben wird. [Der gleiche Peak wurde (außer dem von unumgesetztem **5**) auch beobachtet, als man Phenyllithium unter den zuvor beschriebenen Bedingungen auf reines **5** einwirken ließ und anschließend mit Trimethylchlorsilan versetzte.] — Das wie üblich aus der Hauptmenge gewonnene organ. Produkt (1.82 g) wurde chromatographisch, wie zuvor beschrieben, in die Komponenten aufgetrennt: 890 mg **5** (49 %), 230 mg **6** (16 %), 101 mg **7** (7.8 %), 72 mg **8** (5.8 %) und 33 mg **9** (2.7 %).

Cyclopropyl(1-phenylcyclopropyl)acetylen (5): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 76°C/0.25 Torr, $n_D^{20} = 1.5632$. — IR: 3095, 3010, 1030 (s, Cyclopropyl), 755 und 750 cm^{-1} (s, Phenyl). — NMR: δ 7.15 (s, 5 arom. H), $\sim 1.2\text{--}0.8$ (m, 1 Methin-H), 1.18 (AA'BB', 4H) und 0.8—0.5 ppm (m, 4H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (182.3) Ber. C 92.25 H 7.75

Gef. C 92.46 H 7.79 Mol.-Masse 182 (Massenspektrum)

1-(Cyclopropyläthynyl)-1'-(1-phenylcyclopropyläthynyl)-1,1'-bicyclopropyl (6): Viskose farblose Flüssigkeit. — IR: 3090, 3010, 1030 (s, Cyclopropyl), 755 und 695 cm^{-1} (s, Phenyl). — NMR: δ 7.13 (s, 5 arom. H), 1.17 (AA'BB', 4H) und 1.2—0.4 ppm (m, 13H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}$ (286.4) Ber. C 92.25 H 7.75

Gef. C 92.25 H 7.89 Mol.-Masse 286 (Massenspektrum)

3,3;4,4;7,7;8,8-Tetrakis(äthylen)-10-cyclopropyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-1,5,9-decatriin(7): Zähes, farbloses Öl. — IR: 3095, 3010, 1025 (s, Cyclopropyl), 755 und 697 cm^{-1} (s, Phenyl). — NMR: δ 7.09 (s, 5 arom. H), 1.20 (AA'BB', 4H) und 1.2—0.4 ppm (m, 21H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}$ (390.6) Ber. C 92.25 H 7.75

Gef. C 92.34 H 7.90 Mol.-Masse 390 (Massenspektrum)

3,3;4,4;7,7;8,8;11,11;12,12-Hexakis(äthylen)-14-cyclopropyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-1,5,9,13-tetradecatetrain (8): Farblose Kristalle, Schmp. 75—76°C. — IR: 3090, 3010, 1030 (s, Cyclopropyl), 752 und 695 cm^{-1} (Phenyl). — NMR: δ 7.10 (s, 5 arom. H), 1.19 (AA'BB', 4H) und 1.2—0.4 ppm (m, 29H).

$\text{C}_{37}\text{H}_{38}$ (494.7) Ber. C 92.25 H 7.75

Gef. C 92.24 H 7.94 Mol.-Masse 494 (Massenspektrum)

3,3;4,4;7,7;8,8;11,11;12,12;15,15;16,16-Octakis(äthylen)-18-cyclopropyl-1-(1-phenylcyclopropyl)-1,5,9,13,17-octadecapentain (9): Farblose Kristalle, Schmp. 96°C. — IR: 3095, 3005, 1027 (s, Cyclopropyl), 755 und 698 cm^{-1} (Phenyl). — NMR: δ 7.12 (s, 5 arom. H), 1.21 (AA'BB', 4H) und 1.2—0.4 ppm (m, 37H).

$\text{C}_{45}\text{H}_{46}$ (598.9) Ber. C 92.25 H 7.75

Gef. C 92.40 H 7.98 Mol.-Masse 598 (Massenspektrum)

3. Darstellung der deuterierten Halogenverbindungen 4-D und 1-D

a) (*1-Chlorcyclopropyl*)(*1-deuteriocyclopropyl*)acetylen (**4-D**): Man versetzte eine Lösung von 10.8 g (100 mmol) Bis(1-deuteriocyclopropyl)acetylen (**11**)¹⁾ in 100 ml THF bei 12–15°C in 30 min mit 200 mmol *tert*-Butyllithium (1.58 M in Hexan, Metallgesellschaft) und rührte bei Raumtemp. 2 h weiter. Unter strengem Feuchtigkeitsabschluß ließ man diese Mischung anschließend in 1 h in eine auf –78°C gekühlte Lösung von 47.5 g (200 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid in 600 ml absol. Äther/THF (2:1) tropfen, erwärmte langsam auf Raumtemp., rührte dabei eine weitere h nach und versetzte anschließend mit 100 ml Wasser. Die abgetrennte, mehrfach mit Wasser gewaschene und mit MgSO₄ getrocknete organ. Phase engte man am Rotationsverdampfer (100°C) ein und nahm den Rückstand in 300 ml Petroläther (bis 40°C) auf. Das über Nacht in der Tiefkühltruhe abgeschiedene *p*-Toluolsulfochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat erneut am Rotationsabdampfer eingengt (bis 80°C). Den Rückstand unterwarf man der Kugelrohrdestillation (bis 100°C/12 Torr) und erhielt 13.4 g gelbbraune Flüssigkeit, die man an 200 g Kieselgel chromatographierte. Mit Petroläther (bis 40°C) eluierte man 10.5 g (71 %) **4-D**, die nach Gaschromatogramm noch 5 % **11** enthielten. Nochmalige Chromatographie einer Probe ergab ein Produkt von 99proz. Reinheit; Sdp. 69°C/12 Torr, $n_D^{20} = 1.5050$.

IR: 3100, 3020, 1033 (s, Cyclopropyl), 2245 (s, C≡C), 2225 cm⁻¹ (m, C–D). – NMR: δ 1.23 (AA'BB', 4H am Cl-substituierten Ring) und 0.73 ppm (AA'BB', 4H).

b) (*1-Bromcyclopropyl*)(*1-deuteriocyclopropyl*)acetylen (**1-D**): Eine nach 3a) aus 100 mmol **11** und 200 mmol *tert*-BuLi bereitete **2-D**-Lösung ließ man in 20 min in ein auf –78°C gekühltes Gemisch aus 50 g (265 mmol) 1,2-Dibromäthan, 200 ml THF und 100 ml Äther tropfen. Man erwärmte in 2 h auf Raumtemp. und versetzte mit 100 ml Wasser. Der wie üblich gewonnene organ. Anteil wurde nach Einengen (zuletzt bei 30°C/40 Torr) der Kugelrohrdestillation unterworfen und erbrachte (bei 80–83°C/12 Torr) 15.3 g rohes, mit **11** und 1,2-Dibromäthan verunreinigtes **1-D**. Die Chromatographie an Kieselgel ergab 13.2 g (71 %) reine Verbindung vom Sdp. 83°C/12 Torr, $n_D^{20} = 1.5354$.

IR: 3095, 3010 und 1032 (s, Cyclopropyl), 2240 cm⁻¹ (C≡C und C–D). – NMR: δ 1.28 (AA'BB', 4H am halogentragenden Ring) und 0.68 ppm (AA'BB', 4H).

4. Umsetzung von **4-D** mit Phenyllithium: 2.84 g (20 mmol) nach 3a) bereitete **4-D** in 50 ml THF versetzte man nach 2b) bei –8°C mit 30 mmol Phenyllithium und rührte anschließend 6 h bei Raumtemp., bevor man mit 20 ml Wasser versetzte und aufarbeitete. Der nach gründlichem Abdampfen der Lösungsmittel (bei 40°C/40 Torr) verbleibende organ. Rückstand (2.4 g gelbes Öl) wurde an Kieselgel (3 × 80 cm) mit Petroläther (bis 40°C) chromatographiert und ergab 0.43 g **5** bzw. **5-D**, die laut Gaschromatogramm mit einigen % **4-D** verunreinigt waren. Die massenspektrometrische Untersuchung, bei der das Spektrum von reinem **5** als Vergleich diente, zeigte nach Auswertung der Relativintensitäten der M-, (M + 1)- und (M + 2)-Peaks¹⁰⁾, daß im Reaktionsprodukt je zur Hälfte (+5 %) **5** und **5-D** vorlagen.

5. Umsetzung von **4**, **1** und **12** mit 1,1-Diphenylhexyllithium (**13**)

a) Umsetzung von **4** und **1**: Eine Lösung von 1.80 g (10 mmol) 1,1-Diphenyläthylen in 30 ml absol. THF versetzte man bei –80°C mit 10 mmol petrolätherischem n-BuLi (Butylchloridfrei, 1.65 M) und rührte die tiefrote Lösung eine h nach, bevor man bei der gleichen Temp. in 10 min 10 mmol **4** (bzw. **1**) in 20 ml THF zutropfen ließ. Nach weiteren 2 h bestand die rote **13**-Farbe unverändert. Man erwärmte daher auf Raumtemp., worauf sich die Mischung nach 30 min (bei **1**: 90 min) entfärbte, versetzte mit 30 ml Wasser, wusch die abgetrennte organische

¹⁰⁾ H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie — eine Einführung, S. 57, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1972.

Phase mit Wasser neutral, trocknete sie mit $MgSO_4$ und bestimmte darin gaschromatographisch mit Hilfe der reinen Substanzen die in der Tabelle (S. 2044) verzeichneten Produktausbeuten. (Eine vor der Hydrolyse entnommene und mit überschüss. Trimethylchlorsilan versetzte Probe ergab das gleiche Gaschromatogramm. Demnach lag unmittelbar vor der Hydrolyse in der Mischung keine Organolithium-Verbindung mehr vor.) Zur Isolierung von **14** vereinigte man die aus **4** und **1** erhaltenen organ. Lösungen, entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und unterwarf den Rückstand zur Abtrennung von unumgesetztem **4** und **1**, von **3** und Lösungsmittelresten der Kugelrohrdestillation ($60-100^\circ C/12$ Torr). Es hinterblieben 5,4 g gelbes Öl, das man an 600 g Kieselgel (0,05–0,2 mm, Merck) mit Petroläther (60 bis $70^\circ C$)/Benzol (10:1) chromatographierte. Nach 1,8 Liter Vorlauf wurden aus weiteren 400 ml Eluat 1,32 g eines (**15** + **16**)-Gemisches und aus späteren Fraktionen insgesamt 2,30 g gaschromatographisch einheitliches **14** als farbloses, zähflüssiges Öl, $n_D^{20} = 1.5701$, gewonnen, das auch nach längerem Aufbewahren nicht kristallisierte.

IR: Außer den für Phenylgruppen typischen Absorptionen charakteristische Banden für die Cyclopropylreste bei 3095, 3020 und 1030 cm^{-1} , ferner Alkyl- ($2960-2860\text{ cm}^{-1}$), jedoch keine Allenabsorptionen. — Raman (Festsubstanz)¹¹: 2238 cm^{-1} (C=C). — NMR: δ 7.19 (m, 10 arom. H), 2,3–1,8 (m, CH_2 in β -Stellung zu den Aromaten) und 1,6–0,2 ppm (m, 18 Cyclopropyl- und übrige Alkylprotonen).

$C_{26}H_{30}$ (342.5) Ber. C 91.18 H 8.83

Gef. C 90.96 H 8.97 Mol.-Masse 342 (Massenspektrum)

Zur Untersuchung des (**15** + **16**)-Gemisches wurde dieses bei einem analogen Versuch (ausgehend von 10 mmol **4**) aus dem Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation abgetrennt (Ausb. 600 mg, 25%) und NMR-spektroskop.¹² das **15**:**16**-Verhältnis 1 : 3,8 ermittelt. 0,5 g dieses Gemisches chromatographierte man an Kieselgel ($3 \times 80\text{ cm}$) mit Petroläther ($60-70^\circ C$) und eluierte zunächst 30 mg reines **15**, danach 100 mg eines etwa hälftigen Gemisches von **15** und **16**, und in den weiteren Fraktionen insgesamt 320 mg reines **16**.

b) *Umsetzung von 12*: In eine nach 5a) (in 50 ml THF) bereitete Lösung von 10 mmol **13** ließ man bei $-78^\circ C$ in 20 min eine Lösung von 2,32 g (10 mmol) **12**²⁾ in 10 ml THF tropfen. Nach beendeter Zugabe war die Mischung entfärbt. Das organ. Rohprodukt unterwarf man der Kugelrohrdestillation. Bis $100^\circ C/12$ Torr gingen **3** und wenig unumgesetztes **12** über, anschließend bei $100-120^\circ C/0.1$ Torr 0,81 g eines Gemisches, das nach NMR-spektroskopischer Analyse aus **15** und **16** etwa im Verhältnis 1 : 1 ($\pm 5\%$) bestand. Als Rückstand verblieben 2,15 g rohes **14**, die mittels der aus 5a) erhaltenen reinen Verbindung identifiziert wurden.

¹¹) Für diese Aufnahme danken wir Herrn Dr. W. Meier, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund.

¹²) I. Stöber, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.