

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 5 · SEITE 1581 – 1992

Der konformative *ortho*-Effekt bei *o*-Tolylstilbenen und deren Vinylolithiumderivaten^{1,2)}

Rudolf Knorr*, Ernst Lattke und Edith Räßle

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 17. September 1980

Geometrische Isomere von Stilbenderivaten mit *o*-substituiertem Phenyl als zusätzlichem Substituenten an der CC-Doppelbindung (**5**, **6**, **13**) werden hergestellt und strukturell zugeordnet. Das Isomere mit *trans*-ständigen Phenylgruppen ist im Gleichgewicht begünstigt (konformativer *ortho*-Effekt). Beim Vinylolithiumderivat (**19/20**) hängen die ¹H-NMR-Verschiebungen und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung stark vom Lösungsmittel ab.

The Conformational *ortho*-Effect in *o*-Tolylstilbenes and their Vinylolithium Derivatives^{1,2)}

Geometrical isomers of stilbene derivatives with an additional, *o*-substituted phenyl moiety at the CC double bond (**5**, **6**, **13**) are prepared and structurally assigned. The isomer with the two phenyl groups in *trans*-position is favoured in equilibrium (conformational *ortho*-effect). For the vinylolithium derivative (**19/20**), a strong solvent dependency of ¹H NMR shifts and of the rate of equilibration is found.

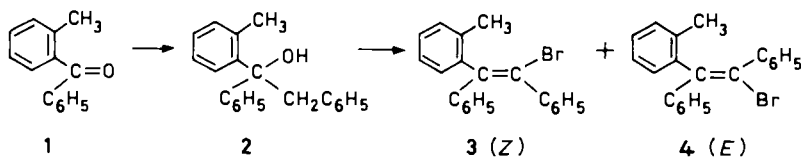
Bei 1-Arylvinylolithium-Verbindungen nimmt die Geschwindigkeitskonstante der *E/Z*-Isomerisierung (oder Diastereotopomerisierung) mit zunehmender Donorqualität des Lösungsmittels stark zu³⁻⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit wird die geometrische Stabilität des 1,2-Diphenyl-2-(*o*-tolyl)vinylolithiums studiert und für strukturelle Korrelationen ausgenutzt. Die Untersuchung der *E/Z*-Gleichgewichtslagen bietet Gelegenheit, den Gültigkeitsbereich des *ortho*-Effekts⁶⁾ von CN- auf CC-Doppelbindungssysteme zu erweitern und damit seine Deutung etwas zu präzisieren. Umlagerung und Cyclisierungen der Lithiumverbindungen sind Gegenstand der folgenden Arbeit⁷⁾.

Chem. Ber. **114**, 1581 – 1591 (1981)

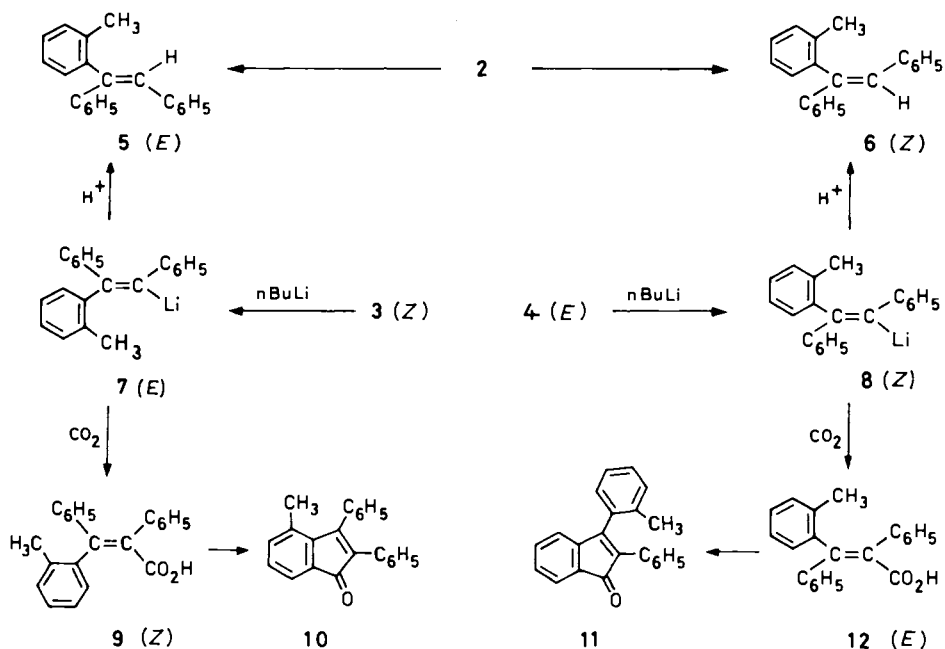
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0009 – 2940/81/0505 – 1581 \$ 02.50/0

A. Synthesen und stereochemische Zuordnungen

Das aus 1 fruher⁸⁾ nur als Rohprodukt hergestellte Carbinol 2 lieferte bei dehydratisierender Bromierung⁹⁾ ein 7:3-Gemisch der Bromolefine 3 und 4. Durch fraktionierende Kristallisation aus der Schmelze und aus Methanollösung gelang die Reindarstellung des höherschmelzenden *E*-Isomeren 4. Aus dem später als das *Z*-Isomere erkannten Olefin 6 gewann man mit Brom ein Gemisch mit noch stärkerer Bevorzugung des niedriger schmelzenden *Z*-Bromderivats 3, wie bei der *trans*-Addition und anschließenden *trans*-Eliminierung von Bromwasserstoff zu erwarten.



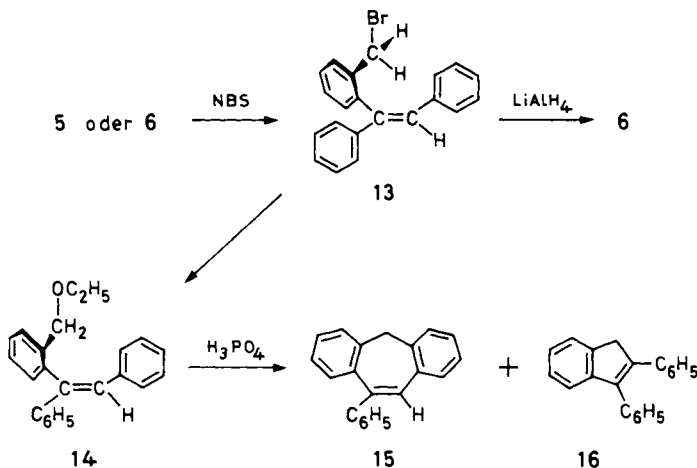
Die aus 2 durch Wasserabspaltung erhältlichen *o*-Tolylstilbene 5 und 6 unterscheiden sich in den Spektren nur wenig. Lediglich das bereits bekannte⁸⁾, in der Konfiguration aber nicht zugeordnete *Z*-Isomere 6 kristallisiert; im ¹H-NMR-Spektrum fällt das Signal seines olefinischen Protons unter die Aromatensignale. Das ölige, in geringerer Menge gebildete *E*-Isomere 5 zeigt schwächere UV-Extinktion als 6, was für einen *cis*-Stilben-Chromophor mit nicht koplanarem *o*-Tolylrest spricht. Im Protonenresonanzspektrum von 5 erscheint die Methylgruppe bei kaum geringerer Feldstärke als bei 6; daß das diagnostisch brauchbarere olefinische Signal bei 5 oberhalb der Aromatenab-



sorptionen auftritt, ist mit der *cis*-Stilbengruppierung gut vereinbar. Die stereochemischen Verknüpfungen gelangen durch stereospezifische Bildung und Hydrolyse der *E*- und *Z*-Vinylolithiumverbindungen **7** bzw. **8**, wobei aus **3** (*Z*) bzw. **4** (*E*) überwiegend **5** (*E*) bzw. **6** (*Z*) entstanden.

Zum Konfigurationsbeweis für **8** und die damit bereits korrelierten Verbindungen **4** und **6** wurde die in Hexan nur langsam umlagernde *Z*-Vinylolithium-Verbindung **8** zu *E*-**12** carboxyliert. Nach Literaturvorbildern¹⁰⁾ cyclisierte **12** unter Acylierung der *cis*-ständigen Phenylgruppe zum Indenonderivat **11**, welches zunächst in einer neuen Modifikation anfiel, in den Spektren aber mit authentischem¹¹⁾ **11** übereinstimmte und nach Animpfen auch den Literaturschmelzpunkt zeigte. Analog entstand aus *E*-**7** die *Z*-Carbonsäure **9**, in der nur der *o*-Tolylring zur Cyclisierung bereitsteht. Das dabei gebildete Indenon **10** war verschieden von **11** und sicherte somit die Strukturen **3**, **5**, **7** und **9**.

Im Gegensatz zur Vinylbromierung erwies sich die radikalische Methylbromierung als stereokonvergent. Die isomeren Olefine **5** und **6** sowie deren Gemische setzten sich mit *N*-Bromsuccinimid zur gleichen Brommethylverbindung **13** um, ohne daß ein Stereoisomeres in den Rohprodukten zu erkennen war. Für die *Z*-Konfiguration von **13** spricht außer der Tieffeldlage des olefinischen Protonensignals (wie bei *Z*-**6** unter den Aromatenabsorptionen) auch die Diastereotopie der CH₂Br-Protonen. Sie ist nur mit der *Z*-Anordnung gut verständlich, bei der zwei benachbarte Phenylgruppen das Einschwingen des 2-(Brommethyl)phenylrestes in die koplanare Konformation behindern und somit für Aufrechterhaltung der chiralen Umgebung sorgen. Da beim Versuch der katalytischen Hydrierung auch die CC-Doppelbindung rasch abgesättigt wurde, mußte der chemische Strukturbeweis durch Enthalo-genierung mit Lithiumalanat geführt werden, wobei aus **13** das reine *Z*-Olefin **6** entstand.



Der in **13** eingeklemmte 2-(Brommethyl)phenylrest ist auch bei der nucleophilen Substitution behindert. Nur sehr langsam bildete sich mit Natriumethylat der Benzylether **14**, für den das Fehlen eines getrennten NMR-Olefinsignals wie bei **6** und **13** die *Z*-Konfiguration nahelegte. Allerdings ließ sich auch bei tiefer Temperatur keine diastereoto-

pie-bedingte Aufspaltung des CH_2 -Singulets nachweisen. Zum Konfigurationsbeweis diente außer der Bildungsreaktion daher die Cyclisierung zum bekannten **15**, das durch unabhängige Synthese gesichert wurde; nebenher bildete sich **16**. Die Cyclisierung¹²⁾ von **13** mit Aluminiumbromid in CS_2 führte zu nicht identifizierbaren Produkten.

B. Diastereoisomerisierungen

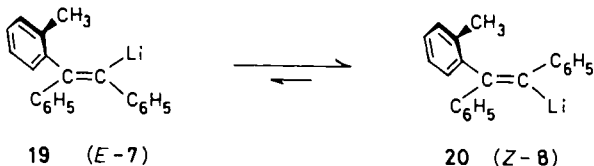
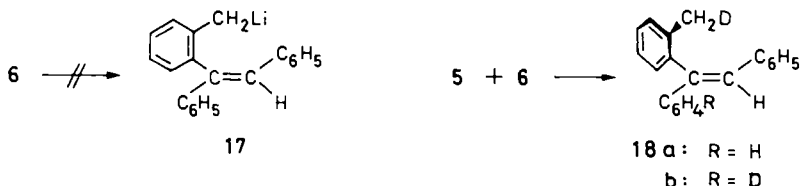
Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Olefinen *E*-**5** und *Z*-**6** gelang in Dioxan mit Benzolsulfinsäure als Katalysator¹³⁾, während Schwefelsäure in siedendem 1-Butanol wirkungslos war; die Bromolefine *E*-**4** und *Z*-**3** ließen sich nicht äquilibrieren. Bei den *o*-(Brommethyl)- bzw. *o*-(Ethoxymethyl)-Derivaten **13** und **14** waren nur die *Z*-Isomeren verfügbar, die sich mit Benzolsulfinsäure nicht veränderten und somit vermutlich die thermodynamisch weit bevorzugten Formen darstellen.

Auf thermodynamischen Reaktionsabschluß der radikalischen Benzylbromierung deutet auch die alleinige Bildung des gleichen Produkts **13** aus **5** und **6** hin. Im Kontrollversuch wurde das **5/6**-Gemisch mit Iod oder mit dem Radikalstarter Azobis(isobutyronitril) in CCl_4 1 h zum Sieden erhitzt, ohne daß sich das Isomerenverhältnis änderte. Somit erfolgt die Äquilibrierung vermutlich nicht am Ausgangsolefin, sondern am intermediären Benzyl-Radikal.

Unter metallorganischen Bedingungen ließ sich das **5/6**-Gleichgewicht sehr rasch einstellen. Beim Versuch, **17** mit *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butylat als Katalysator in Hexan nach Lochmann¹⁴⁾ und Schlosser¹⁵⁾ herzustellen, beobachteten wir während weniger Minuten die vollständige Umwandlung von **5** in **6**. Das erhoffte **17** war zu weniger als 10% entstanden, da entsprechende Nachweise wie Deuterierung zu **18a** negativ ausfielen. Der mechanistische Ablauf dieser Diastereoisomerisierung ist unbekannt. Erst bei der Wiederholung mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin¹⁶⁾ anstelle von Kalium-*tert*-butylat reagierte das **5/6**-Gemisch in Hexan unter Deprotonierung, wie die nach Zugabe von Deuteriumoxid festgestellte Doppelmarkierung bewies. Das Massenspektrum zeigte den Einbau eines Deuteriumatoms in die Methylgruppe und eines zweiten in einen nicht methylierten Phenylring; wahrscheinlich lag **18b** vor.

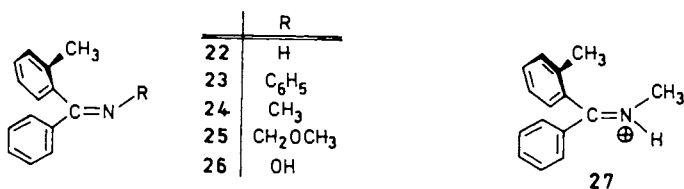
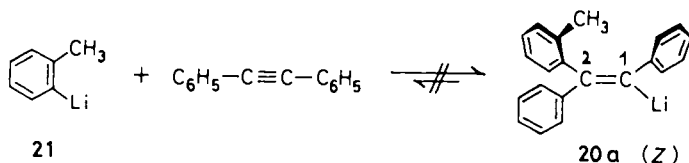
In Ether oder Tetrahydrofuran (THF) statt Hexan lieferte das **5/6**-Gemisch (1 : 1) mit *n*-Butyllithium unter Rotviolett-färbung auch beim Erhitzen wieder bloß **6** ohne Deuteriumeinbau, also ohne nennenswerte Mengen an **17**. Die Bildung von **17** kann jedoch mit Kalium-*tert*-butylat und *n*-Butyllithium in THF oder durch Strukturisomerisierung von **8** sowie durch Etherspaltung von **14** erreicht werden⁷⁾.

Die Konfigurationsstabilität der Vinylolithium-Verbindungen **19** (**7**) und **20** (**8**) im Kohlenwasserstoffsolvans wurde in Abschnitt A synthetisch genutzt. Bei der präparativen Herstellung aus dem Bromolefin-Gemisch **3/4** (3 : 1) mit *n*-Butyllithium in Pentan/Hexan fällt **20** mit 80% Ausbeute (nach 20 h) aus, während ca. 10% **19** in Lösung bleiben, wie die Hydrolyse zu **5** neben **6** zeigte. Der heterogene Gesamtansatz lieferte nach 7 min bei 24°C das Olefingemisch **5/6** im 3 : 1-Verhältnis der Ausgangsbromide, später mit höherem *Z*-Anteil **6**. Die *E/Z*-Isomerisierung tritt also bereits in Pentan langsam ein; stereospezifische Umsetzungen müssen daher rasch vorgenommen werden. Versetzte man die frisch bereitete Pentanlösung von **19/20** mit THF, so war dagegen bereits nach 15 min bei + 25°C nur noch **20** nachweisbar. In THF-Lösung war **20** kurze Zeit bis + 40°C stabil, bevor Umlagerung⁷⁾ eintrat.



C. Diskussion

Die bekannte Solvensabhängigkeit der Diastereoisomerisierung bei Vinylolithiumverbindungen³⁻⁵⁾ wird durch die vorstehenden Experimente auch für **19/20** bestätigt. Für den vorliegenden, speziellen Fall wäre anstelle der Vinylinversion⁵⁾ allerdings auch ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit reversibler Dissoziation von **20a** zu **21** und Tolan denkbar. So addieren *n*-Butyllithium¹⁷⁾, Ethyllithium¹⁸⁾ und Phenyllithium^{17,18)}, nicht aber Methylolithium^{18,19)} in Diethylether an Tolan; bei Methylmagnesiumbromid ist Nickelchlorid-Katalyse¹⁹⁾ erforderlich. Diese Additionen legen ein thermodynamisches Gefälle auch von **21** nach **20a** nahe. Der Kontrollversuch mit **21** und Tolan (s. Exp. Teil) schloß diesen Mechanismus jedoch aus.



Parallel zur Geschwindigkeitssteigerung im besseren Donorsolvens beobachtet man in den Protonenresonanzspektren relativ zum *Z*-Olefin **6** erhebliche Hochfeldverschiebungen der *o*- und *p*-ständigen 1-Phenyl-Wasserstoffatome von **20a**. Die Zuordnung folgt aus Vergleichen mit weiteren 1-Arylvinyllithium-Verbindungen²⁰⁾. Diese Verschiebungen betragen in Pentan mindestens 0.47 ppm, in THF-Lösung mindestens 0.67 (*o*-H) bzw. 0.83 ppm (*p*-H) und beruhen auf erhöhter π -Elektronendichte, hervorgerufen durch solvensabhängige Ladungsverschiebung von der CLi-Bindung in den

1-Phenylrest. Eine derartige Delokalisierung legt nahe, daß die 1-Phenylebene in **20a** nicht koplanar zur 1,2-Doppelbindung eingestellt ist. Bei Kenntnis der empirischen Substituentenparameter λ^d kann man *E/Z*-Gleichgewichte näherungsweise berechnen⁶⁾; für 1-Phenyl könnte λ^d etwa 1.6 betragen. Da die *Z*-Form **20a** im Gleichgewicht (THF) allein vorliegt ($K = E/Z \leq 5:95$ bei NMR-Nachweisgrenze), läßt sich mit Gl. (1)⁶⁾ die relative „Größe“ des Lithiums abschätzen, wenn man neben $\rho_{CC} = 0.95$ und $\ln K \leq -2.94$ noch $\lambda^d = 0.8$ und 3.0 für den *o*-Tolyl- bzw. 2-Phenyl-Substituenten⁶⁾ einsetzt.

$$\lambda^d(1-C_6H_5) - \lambda^d(Li) = \frac{\ln K}{\rho_{CC}} [\lambda^d(o\text{-Tolyl}) - \lambda^d(2-C_6H_5)]^{-1} \leq +1.41 \quad (1)$$

Hier ist Lithium vermutlich also etwa ebenso „groß“ wie Wasserstoff ($\lambda^d = 0$). Das unterschiedliche Verhalten¹⁹⁾ von ähnlichen Vinylolithium-Verbindungen mit *o*-ständiger Donorfunktion im 1-Arylteil ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das *E/Z*-Gleichgewicht nicht in jedem Falle eingestellt war.

Wie **20a** liegen auch die Azomethine **22** – **25**^{6,21–23)} als reine *Z*-Isomere im Gleichgewicht vor. Ein entsprechender konformativer *ortho*-Effekt⁶⁾ tritt bei Hydrazonen²⁴⁾ und vermutlich auch bei der Beckmann-Umlagerung von Oximen²⁵⁾ wie **26** auf. Er wurde also bisher fast nur an CN-Doppelbindungssystemen bemerkt und gelegentlich der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen des orthogonal gestellten *o*-Tolylrestes und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff zugeschrieben²⁶⁾. Die Beobachtung des gleichen Phänomens bei Blockierung des freien Elektronenpaares von **24** durch Protonierung²¹⁾ in **27** oder des carbanionischen Elektronenpaares in **20a** durch Lithium spricht jedoch eher für die ältere Deutung^{24,27)} durch verringerte Resonanzstabilisierung des *E*-Isomeren und geringen Raumbedarf der *o*-substituierten Phenylgruppe. Für die *o*-Tolylstilben-Derivate **6** und **13** berechnet man wie oben⁶⁾ einen maximalen *Z*-Gehalt von 99.8%; sie sind wohl die ersten Olefinverbindungen, bei denen der konformative *ortho*-Effekt gefunden wurde.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten, Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Ausführung der Verbrennungsanalysen, Herrn *H. Huber* für spektroskopische und Herrn *R. Seidl* für massenspektrometrische Messungen.

Experimenteller Teil

Meßgeräte: NMR-Spektrometer A-60, HA-100 und HA-60-IL der Fa. Varian; IR-Gitterspektrograph Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer; IR-Prismengerät IR III der Fa. Leitz; UV-Geräte RPQ 20 und DMR 10 der Fa. C. Zeiss; Massenspektrograph 902 der Fa. AEI.

Lösungsmittel: Pentan wurde über Calciumchlorid, Diethylether über Natriumdraht und THF mit Natrium-benzophenonketyl getrocknet und destilliert. Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff aus einer Trockenapparatur mit Diphosphorpentoxid und BTS-Katalysator der Fa. BASF.

1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethanol (**2**): Das aus 2-Methylphenylmagnesiumbromid und Benzotrinitril (Ausb. 89%) oder aus Phenylmagnesiumbromid und *o*-Tolunitril (84%) in Diethylether hergestellte *o*-Methylbenzophenon (**1**)²⁸ destillierte bei 92–105 °C/0.1 Torr und wurde nach analogen Literaturangaben⁹) mit Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit gesätt. Ammoniumchloridlösung wurde der Eindampfrückstand der etherischen Extrakte aus Ethanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. wäßriger Ammoniaklösung umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 112.5–113.5 °C, Ausb. 75% (Lit.⁸) keine Angaben. – IR (KBr): 3410 (OH); 1605, 1490, 1450, 1440, 1085, 1030, 780, 758, 753, 729, 701 cm⁻¹ (C₆H₅ und *o*-C₆H₄ Wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.50, 7.02, 6.61 (3 mc, arom. H, 1:11:2), 3.48 (s, CH₂), 2.05 (s, OH), 1.95 (s, CH₃).

C₂₁H₂₀O (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99 Gef. C 87.49 H 7.01

1-Brom-2-(2-methylphenyl)-1,2-diphenylethen (**3** und **4**)

a) Das in Eisessig/Chloroform (1:1)⁹) gelöste Carbinol **2** wurde mit der berechneten Menge Brom vereinigt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Eisessigs (HBr-Entwicklung bei 140 °C) isolierte man über die entsäuerte Etherphase 82% Isomerengemisch **3** und **4** (7:3).

b) *Z*-Isomeres **3**: Beim Zutropfen von 33 mmol Brom in 30 ml Chloroform zu 33 mmol *Z*-Olefin **6** in 100 ml Chloroform entwich ständig Bromwasserstoff. Nach 1 h schüttelte man mehrfach mit Wasser aus, trocknete über Magnesiumsulfat und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Methanol: 75% blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 70–72 °C (*Z/E* = 85:15). Zweimaliges Umlösen aus Methanol ergab reines, farbloses **3**, Schmp. 72–73 °C. – IR (KBr): 1485, 1440, 957, 766, 760, 734, 693 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.17 (s und m, 9 arom. H), 6.93 (s, C₆H₅), 2.28 (s, CH₃).

C₂₁H₁₇Br (349.3) Ber. C 72.22 H 4.91 **3**: Gef. C 72.68 H 5.03

4: Gef. C 72.34 H 5.05

c) *E*-Isomeres **4**: Das wie bei a) gewonnene *Z/E*-Gemisch war nach 10 min bei 72 °C teilweise geschmolzen. Man fügte heißes Methanol zu, goß die Lösung rasch ab und kristallisierte den an **4** stark angereicherten Bodenkörper mehrmals aus Methanol um²⁹). Farblose Spieße, Schmp. 117–118 °C. Im IR-Spektrum (KBr) traten die starken Absorptionen mit praktisch gleichen Wellenzahlen und Intensitätsverhältnissen wie bei **3** auf. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.30 und 7.12 (2mc, 2 C₆H₅), 6.90 (s, C₆H₄), 2.06 (s, CH₃).

1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethen (**5** und **6**)

a) *E*-Isomeres **5**: Die wie bei **9** aus *Z*-**3** hergestellte Lithiumverbindung **7** wurde nach 15 min bei Raumtemp. mit Methanol versetzt. Nach Isolierung über die Etherphase und Hochvak.-Destillation erhielt man das mit dem *Z*-Isomeren schwach verunreinigte **5** als fast farbloses Öl. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.12 und 7.07 (2 pseudo-s), 6.58 (s, olefin. H), 2.05 (s, CH₃).

b) *Z*-Isomeres **6**: Wie bei **12** stellte man aus *E*-**4** die Lithiumverbindung **8** her, gab nach 15 min Methanol zu und arbeitete wie vorstehend auf. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.20 und 7.00 (2 mc), 2.01 (s, CH₃).

c) *Z*-Isomeres **6** aus **2**: Die Lösung von 69 mmol **2** in 100 ml 2-Propanol und 5 ml konz. Salzsäure wurde 2 h zum Sieden erhitzt und eingeengt. Die etherische Lösung des Rückstandes wurde neutral gewaschen. Destillation bei 145–160 °C/0.001 Torr (Lit.⁸) 145–150 °C/0.5 Torr lieferte 98% **5/6**-Gemisch (35:65) als gelbliches, langsam erstarrendes Öl. Mehrfaches Umlösen aus Methanol erbrachte reines **Z-6** mit Schmp. 74–75.5 °C (Lit.⁸) 76–77 °C). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 297 nm (4.36, im *Z/E*-Gemisch mit verringerter Intensität). – MS (70 eV): *m/e* = 270 (M⁺, 100%), 255 (12), 192 (10), 179 (38), 178 (13).

Chem. Ber. 114 (1981)

(*Z*)-3-(2-Methylphenyl)-2,3-diphenylpropensäure (**9**): Nach der Zugabe von 8.00 ml *n*-Butyllithium (ca. 1.3 M in Hexan) zu 1.40 g (4.01 mmol) des Bromolefins *Z*-3 unter Stickstoffschutz fiel die gelbe Lithiumverbindung *E*-7 aus. Man rührte 30 min bei 24 °C und carboxylierte mit einer Suspension von festem Kohlendioxid in absol. Ether. Nach kurzem Aufwärmen schüttelte man mit Natronlauge aus, etherte die angesäuerte wäßrige Phase dreimal aus und destillierte aus dem Rückstand der getrockneten Etherphase die Valeriansäure bis 145 °C (Badtemp.)/12 Torr ab. Der Rückstand kristallisierte sehr langsam aus Cyclohexan: 51% farbloses Pulver, Schmp. 152–153 °C. – IR (KBr): 3200–2500 (breit, CO₂H), 1690 (CO), 1492, 1445, 1290, 1279, 723 und 695 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 284 (3.99), 231 nm (4.38). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.70 (s, CO₂H), 7.07 (s, 9 aromat. H), 6.92 (s, C₆H₅), 2.02 (s, CH₃).

C₂₂H₁₈O₂ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 84.29 H 6.00

4-Methyl-2,3-diphenyl-1*H*-inden-1-on (**10**): 290 mg *Z*-Säure **9** übergießt man mit 15 ml eiskalter konz. Schwefelsäure und versetzt nach 5 min Rühren¹⁰⁾ mit Eis. Nach 10 h bei Raumtemp. wurde die Etherlösung mit verd. Natronlauge entsäuert, getrocknet und eingedampft. Rechteckige, rote Plättchen oder verfilzte Nadeln, Ausb. 75%, Schmp. 146–147 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 3055 (CH), 1703 (CO), 770, 702 und 694 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.32 und 7.07 (2 pseudo-s, ca. 5:8), 1.77 (s, CH₃).

C₂₂H₁₆O (296.4) Ber. C 89.16 H 5.44 Gef. C 88.80 H 5.54

(*E*)-3-(2-Methylphenyl)-2,3-diphenylpropensäure (**12**): Das *E*-Bromolefin **4** (0.91 mmol) reagierte im NMR-Rohr mit 2.0 ml *n*-Butyllithium bei 24 °C zu einer zitronengelben Lösung (NMR-Daten s. Abschnitt Diastereoisomerisierungen), aus der die *Z*-Lithiumverbindung **8** langsam auskristallisierte. Nach 30 min wurde wie bei **9** carboxyliert und aufgearbeitet. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan fiel das farblose Pulver **12** mit 42% Reinausbeute und Schmp. 177–179 °C an; aus CCl₄ sargdeckelförmige, durchsichtige Kristalle. – IR (KBr): 3200–2400 (CO₂H), 1688 (CO), 1490, 1442, 1288, 1272, 760 und 700 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 287 (4.05), 233 nm (4.26). – ¹H-NMR (CCl₄, erwärmt): δ = 12.00 (s, CO₂H), 7.18 (s, 6 aromat. H), 7.00 und 6.92 (2 s, 8 aromat. H), 2.00 (s, CH₃).

C₂₂H₁₈O₂ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 84.15 H 5.93

3-(2-Methylphenyl)-2-phenyl-1*H*-inden-1-on (**11**): Wie bei **10** wurden 50 mg *E*-Säure **12** mit Schwefelsäure cyclisiert¹⁰⁾. Nach gleicher Aufarbeitung wurde aus 2-Propanol umkristallisiert. Das mit 55% Reinausbeute erhaltene, orangefarbene Pulver schmolz bei 98–99 °C, im Gemisch mit authentischem Material (s. u.) bei 119–120 °C; die IR- und NMR-Spektren beider Proben stimmten überein. Erneutes Auflösen in heißem 2-Propanol und Impfen mit der Vergleichssubstanz brachte orangefarbene Nadelchen mit Schmp. 120–122 °C. – IR (KBr): 3060 (CH), 1708 (CO), 1453, 750 und 696 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.47 (m, 7-H), 7.20 und 7.13 (s und mc, 11 aromat. H), 6.70 (m, 4-H?), 2.02 (s, CH₃).

Unabhängige Synthese von **11**: Benzyliden-phthalid³⁰⁾ und 2-Methylphenylmagnesiumbromid lieferten ein Rohöl, aus dem man nach Erwärmen in Eisessiglösung ein orangefarbenes Pulver mit Schmp. 120–125 °C isolierte (Lit.¹¹⁾ 123–125 °C).

(*Z*)-1-[2-(Bromomethyl)phenyl]-1,2-diphenylethen (**13**): Die Umsetzung von 62 mmol Olefingemisch **5/6** mit 75 mmol *N*-Bromsuccinimid und 0.15 g Azobis(isobutyronitril) in 100 ml siedendem CCl₄ (30 min) verlief nach nochmaliger Zugabe des Radikalstarters vollständig. Man filtrierte heiß, dampfte ein und kristallisierte aus viel Ethanol: Farblose Nadelchen mit Schmp. 104–106 °C und 76% Reinausbeute. – IR (KBr): 3050, 3020, 1603, 1490, 1445, 1222, 763 und 692 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.20 und 6.98 (pseudo-s und mc, Intens. 15), 4.22 und 4.12 (AB-Spektrum mit ²J = 10.1 Hz, Koaleszenztemperatur ca. +60 °C bei 60 MHz).

C₂₁H₁₇Br (349.3) Ber. C 72.22 H 4.91 Gef. C 71.88 H 4.92

Strukturbeweis: **13** wurde mit der halben Gewichtsmenge Lithiumaluminiumhydrid in absol. THF 3 h zum Sieden erhitzt und lieferte reines, kristallisiertes *Z*-Olefin **6** ohne Beimengung von **5**.

(Z)-1-[2-(Ethoxymethyl)phenyl]-1,2-diphenylethen (**14**): Natriumethylat (41 mmol) und **13** (26 mmol) hatten sich in 150 ml siedendem Ethanol erst nach 17 h vollständig umgesetzt. Man goß in Wasser, arbeitete sauer auf und destillierte den Rückstand der Etherextrakte: Gelbrotes, zähes Öl mit Sdp. 176–179°C/0.05 Torr, Ausb. 78%. – IR (Film): 3060, 3022, 2975, 2862 (CH); 1602, 1493, 1445; 1120, 1085 (CO); 763 und 694 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 297 (4.34), 227 nm (sh 4.25). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.18 und 6.95 (pseudo-*s* und *mc*, Intens. 15), 4.12 (*s*, CH₂), 3.20 (*q*, ³*J* = 7 Hz, OCH₂), 1.00 (*t*, ³*J* = 7 Hz, CH₃).

C₂₃H₂₂O (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 Gef. C 87.77 H 6.97

10-Phenyl-5H-dibenzo[a, d]cyclohepten (15) und 2,3-Diphenyl-1H-inden (16): Der Benzylether **14** wurde in der 50fachen Menge 100proz. Phosphorsäure mindestens 40 h bei 100°C gerührt. Man goß auf Eis, schüttelte dreimal mit Methylenchlorid aus und erhielt aus den gewaschenen und mit Calciumchlorid getrockneten Extrakten das Gemisch der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe (ca. 1 : 1) mit 100% Rohausbeute. Durch Kristallisation aus 1-Propanol oder durch Chromatographie an bas. Al₂O₃ (Akt. I) mit Petrolether ließ sich in den Spitzenfraktionen reines **15** abtrennen; Schmp. 117–118°C (Ethanol). Der Spektrenvergleich bewies die Identität mit dem unten beschriebenen authentischen Material, dessen Konstitution durch mehrere Synthesen^{31–34} gesichert ist. – IR (KBr): 3055, 3020, 2955 (CH); 1490, 1443, 1428, 768, 745, 700 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 295 (4.25), 235 nm (4.34). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.30 (*mc*), 7.17 (schmales *t*), 6.97 (*mc*), 3.72 (*s*, CH₂).

C₂₁H₁₆ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.32 H 5.97

Die an **16** angereicherten Fraktionen wurden bei 210–220°C (Badtemp.)/1 Torr destilliert und mehrfach aus 1-Propanol und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 103–105°C (Lit.³⁵) 108.5–109.5°C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.28 (*s*, 5 arom. H), 7.10 (schmales *m*, 9 arom. H), 3.83 (*s*, CH₂).

Unabhängige Synthese von 15: Aus 9-Benzoylanthracen³⁶ wurde mit rotem Phosphor und Iodwasserstoffsäure in siedendem Eisessig³⁷ 9-Benzoyl-9,10-dihydroanthracen bereitet und mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Diethylether zu 9,10-Dihydro- α -phenyl-9-anthracen-methanol reduziert: Schmp. 154–155°C (Lit.³²) 156–157°C).

Die dehydratisierende Ringerweiterung dieses Alkohols erfolgte mit 2 Moläquivv. Phosphor-pentoxid in siedendem Xylol³²) (5 h) unter Stickstoffschutz und lieferte nach alkalischer Aufarbeitung 50% **15** mit Schmp. 112–114°C; Misch.-Schmp. 114–116°C (Lit.³³) 107°C, Lit.³²) 108°C, Lit.³⁴) 117°C). IR und NMR wie oben.

Diastereoisomerisierungen

5/6-Gleichgewicht: Die Dioxanlösung von 100 mg 5/6-Gemisch (1 : 1) und 5 mg Benzolsulfinsäure¹³) wurde im NMR-Rohr mehrere Tage auf dem Dampfbad erhitzt, bis das NMR-Spektrum reines **6** anzeigte.

100 mg 5/6-Gemisch (ca. 1 : 1) und 5 mg Kalium-*tert*-butylat^{14,15}) verfärbten sich beim Übergießen mit 0.4 ml *n*-Butyllithiumlösung (1.5 M in Hexan) sofort über blauviolett und rotbraun nach schwarz. Nach 1 h bei 24°C war NMR-spektroskopisch neben Butyllithium nur noch **6** nachweisbar. Nach Versetzen mit 1,2-Dibromethan oder mit Deuteriumoxid (Entfärbung) und anschließender Aufarbeitung isolierte man 30 mg kristallisiertes **6**. Nennenswerte Methyl-Deuterierung ließ sich auch nach 1 h Sieden nicht nachweisen.

Bei der Zugabe von Bis(dimethylamino)ethan¹⁶) zu 1.35 g des obigen 5/6-Gemisches in 4 ml *n*-Butyllithiumlösung (1.5 M in Hexan) trat Erwärmung und Schwarzfärbung ein. Während des

100 min Erwärms auf + 60 °C wurde nochmals Butyllithium zugegeben, welches am Ende vollständig verbraucht war. Der mit Deuteriumoxid entfärbte Ansatz wurde wie üblich aufgearbeitet und lieferte 74% reines **6** mit Schmp. 69–70 °C (Methanol), welches laut Massenspektrum ein Deuteriumatom in der Methylgruppe und ein weiteres in einer Phenylgruppe trug (vgl. **18b**). – MS (70 eV): $m/e = 272$ ($[D_2]M^+$, 100%), 271 ($[D]M^+$, 75), 270 (M^+ , 31), 256 ($[D_2]M^+ - CH_2D$, 16), 255 ($C_{20}H_{15}$, 10), 194 (10), 193 (14), 192 (10), 180 ($[D_2]M^+ - C_7H_6D$, 41), 179 (31), 92 (4), 91 (4).

(*E*)-(7, **19**) und (*Z*)-2-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylvinylithium (**8, 20**): Die Lösung der Bromolefine **3** und **4** (15 mmol, *Z*:*E* = 72:28) in 40 ml Pentan wurde mit 16 mmol *n*-Butyllithiumlösung (Hexan) 20 h bei Raumtemp. gerührt. Der unter Stickstoffschutz in der Umkehrfritte abgeseugte Niederschlag wurde mit 20 ml Pentan gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet: 70–80% Ausb. an gelbem kristallisiertem Pulver. – 1H -NMR (Hexan): $\delta = 7.23$ (s), 6.77 (s und mc), 6.53 (mc). – 1H -NMR ($[D_8]THF$ zwischen –40 und +40 °C): $\delta = 7.33$ (mc, ca. 3 arom. H), 6.80 (mc, ca. 8 arom. H), 6.33 (dt, $^3J = 7$ Hz, 2 *o*-H), 6.17 (verdecktes t, $^3J = 7$ Hz, *p*-H), 2.05 (s, CH_3).

19/20-Gleichgewicht: Das 3/4-Gemisch (*Z*:*E* = 72:28) wurde mit *n*-Butyllithium in Hexan/Pentan bei 25 °C gerührt. Zu nachstehenden Zeitpunkten entnahm man Proben und bestimmte nach Hydrolyse das 5/6-Verhältnis NMR-spektroskopisch: 7 min (71:29), 15 (65:35), 70 (62:38), 100 (53:47). **7** (**19**) verwandelte sich also langsam in **8** (**20**). Gab man zur Pentanlösung von **19/20** THF oder löste man das Pulver **20** bei –70 °C in THF, so entstand bei der Hydrolyse nur das *Z*-Olefin **6**.

2-Methylphenyllithium (**21**) und Tolan: Die Lösung von 0.83 mmol 2-Bromtoluol in 0.5 ml abs. Diethylether versetzte man bei –70 °C im NMR-Probenröhrchen mit 0.60 ml Butyllithium (1.4 M in Hexan). Schon nach 10 min bei Raumtemp. hatte sich **21** quantitativ gebildet. 1H -NMR (Ether/Hexan): $\delta = 7.83$ (m, *o*-H), 6.87 (schmales m, 3 arom. H), 2.48 (s, CH_3).

Nach der Zugabe von 0.85 mmol Diphenylacetylen verschwanden die **21**-Signale im Verlauf von 67 h. Die anschließende Aufarbeitung lieferte reines Diphenylacetylen, ohne daß sich 5/6 (mit Wasser) oder 3/4 (mit 1,2-Dibromethan) nachweisen ließen.

¹⁾ *E/Z*-Gleichgewichte, VII.

²⁾ VI. Mittel.: R. Knorr und P. Löw, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3241 (1980); V. Mittel.: R. Knorr, A. Weiß, P. Löw und E. Röppe, Chem. Ber. **113**, 2462 (1980).

³⁾ D. Y. Curtin und W. J. Koehl, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1967 (1962).

⁴⁾ E. J. Panek, B. L. Neff, H. Chu und M. G. Panek, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3996 (1975).

⁵⁾ I. Mittel.: R. Knorr und E. Lattke, Tetrahedron Lett. **1977**, 3969.

⁶⁾ IV. Mittel.: R. Knorr, Chem. Ber. **113**, 2441 (1980).

⁷⁾ R. Knorr, E. Lattke, F. Ruf und H. U. Reißig, Chem. Ber. **114**, 1592 (1981), nachstehend.

⁸⁾ V. F. Raaen und C. J. Collins, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1409 (1958).

⁹⁾ C. F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2487 (1932).

¹⁰⁾ J. E. Mulvaney und D. J. Newton, J. Org. Chem. **34**, 1936 (1969); L. M. Jackman und J. W. Lown, J. Chem. Soc. **1962**, 3776.

¹¹⁾ R. Weiß und R. Sauer mann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2736 (1925); E. D. Bergmann, J. Org. Chem. **21**, 461 (1956).

¹²⁾ G. A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, S. 788, Wiley-Interscience, New York 1973.

¹³⁾ T. W. Gibson und P. Strassburger, J. Org. Chem. **41**, 791 (1976).

¹⁴⁾ L. Lochmann, J. Pospišil und D. Lim, Tetrahedron Lett. **1966**, 257.

¹⁵⁾ M. Schlosser und J. Hartmann, Angew. Chem. **85**, 544 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 508 (1973).

¹⁶⁾ G. Eberhardt und W. A. Butte, J. Org. Chem. **29**, 2928 (1964).

¹⁷⁾ J. E. Mulvaney, Z. G. Gardlund und S. L. Gardlund, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3897 (1963).

- 18) *J. E. Mulvaney, Z. G. Gardlund, S. L. Gardlung und D. J. Newton*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 476 (1966).
- 19) *R. W. M. Ten Hoedt, G. van Koten und J. G. Noltes*, *J. Organomet. Chem.* **170**, 131 (1979).
- 20) *E. Lattke*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 21) *R. van der Linde, J. W. Dornseiffen, J. U. Veenland und Th. J. De Boer*, *Spectrochim. Acta, Sect. A* **25**, 375 (1969).
- 22) *J. Bjorgo, D. R. Boyd, C. G. Watson und W. B. Jennings*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 757.
- 23) *H. Böhme und A. Ingendoh*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 381.
- 24) *G. R. Newkome und N. S. Bhacca*, *J. Org. Chem.* **36**, 1719 (1971).
- 25) *P. A. S. Smith und E. P. Antoniadis*, *Tetrahedron* **9**, 210 (1960).
- 26) *J. Bjorgo, D. R. Boyd, C. G. Watson, W. B. Jennings und D. M. Jerina*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1081.
- 27) *E. P. Kyba*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5117.
- 28) *M. S. Newman und C. D. McCleary*, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1537 (1941).
- 29) Herrn *R. Imbuhl* sei für diese Trennung bestens gedankt.
- 30) *R. Weiss*, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, 61 (1943).
- 31) *E. D. Bergmann, M. Rabinowitz und S. Glily*, *Tetrahedron* **22**, Suppl. **8**, 141 (1966).
- 32) *T. Billé-Samé und E. D. Bergmann*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4209.
- 33) *J. Colonge, J. Sibeud und P. Boisdé*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1953**, 767.
- 34) *P. Tardieu*, *Ann. Chim. (Paris)* **6**, 1445 (1961), und zwar S. 1473.
- 35) *C. F. Koelsch und P. R. Johnson*, *J. Org. Chem.* **6**, 534 (1941); *J. Thiele und P. Ruggli*, *Liebigs Ann. Chem.* **393**, 61 (1912), und zwar S. 77.
- 36) *E. Lippmann und P. Keppich*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 3086 (1900).
- 37) *J. W. Cook*, *J. Chem. Soc.* **1926**, 1677.

[299/80]