

1-Phenyl-2,2-di(*o*-tolyl)vinylolithium

E/Z-Topomerisierung, Vinyl-Benzyl-Isomerisierung und Elektrocyclisierungen^{1,2)}

Ernst Lattke und Rudolf Knorr*

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

Eingegangen am 17. September 1980

Die Diastereotopomerisierung der Methylgruppen durch Carbanion-Inversion in der Titelverbindung **5** erfolgt in siedendem Diethylether langsam, in tiefgekühltem THF rasch (NMR-Koaleszenz bei -28°C). Bei ca. 0°C isomerisiert **5** in THF irreversibel zum Benzylolithium-Derivat *E*-**8**. In kinetisch gesteuerter Reaktion bildet sich aus **8** in THF bei Raumtemperatur langsam das Anion **13** mit siebengliedrigem Ring, das Koaleszenzerscheinungen im Protonenresonanzspektrum zeigt. Der thermodynamisch kontrollierte Reaktionsabschluß bei $+60^{\circ}\text{C}$ führt zum Anion **16** mit fünfgliedrigem Ring.

1-Phenyl-2,2-di(*o*-tolyl)vinylolithium

E/Z-Topomerization, Vinyl-to-Benzyl Isomerization, and Electrocyclization Reactions^{1,2)}

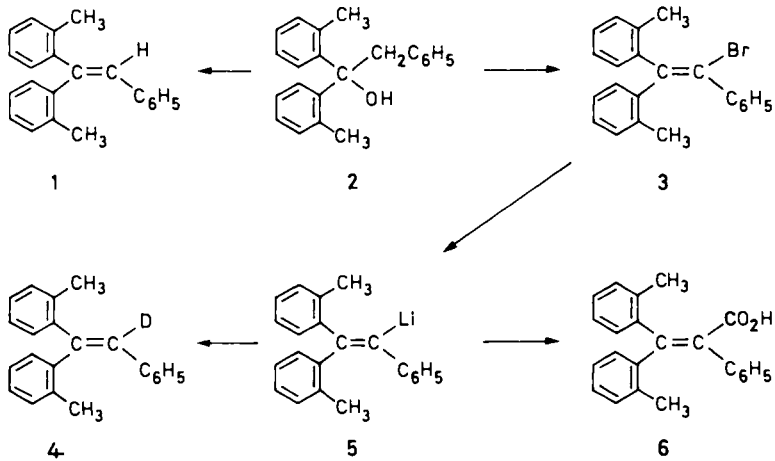
Diastereotopomerization of the methyl groups by carbanion inversion in the title compound **5** occurs slowly in boiling diethyl ether and rapidly in cooled THF solutions (NMR coalescence at -28°C). **5** in THF undergoes irreversible isomerization at ca. 0°C to give the benzylolithium derivative *E*-**8**. The seven-membered ring anion **13**, exhibiting ^1H NMR coalescence phenomena, is slowly formed from **8** in THF at room temperature in a kinetically controlled reaction. The thermodynamically controlled termination reaction at $+60^{\circ}\text{C}$ produces the anion **16** by five-membered ring closure.

1,2-Diphenyl-2-(*o*-tolyl)vinylolithium ist in Pentan und in Diethylether stabil, reagiert jedoch in Tetrahydrofuran (THF) zur entsprechenden Benzylolithium-Verbindung³⁾. Dieser erste langsame Isomerisierungsschritt entzog sich der direkten Beobachtung, da das Benzyl-Derivat schon bei tiefer Temperatur rasch zum siebengliedrigen Ring cyclisierte und anschließend noch ein weiteres Mal zum Fünfring isomerisierte³⁾. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß die einleitende Vinyl-Benzyl-Isomerisierung am 1-Phenyl-2,2-di-(*o*-tolyl)vinylolithium (**5**) viel rascher eintritt und deshalb getrennt von den nachfolgenden Cyclisierungen untersucht werden kann.

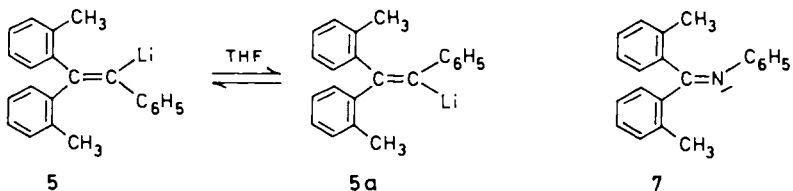
A. Synthese und *E/Z*-Topomerisierung des 2,2-Bis(2-methylphenyl)-1-phenylvinylolithiums (**5**)

Im Triarylethen **1**, das aus dem Carbinol **2** leicht erhältlich war, befindet sich das olefinische Proton in ähnlicher Umgebung wie bei (*E*)- α -(2-Methylphenyl)stilben³⁾ und erscheint deshalb im Protonenresonanzspektrum bei der gleichen Feldstärke oberhalb der Aromatenabsorption. Das aus **2** durch dehydratisierende Bromierung⁴⁾ zugängliche Bromolefin **3** vereinigt die Strukturmerkmale der entsprechenden *Z*- und *E*-Monotolyl-

Derivate³⁾; wegen der Ähnlichkeit der ¹H-NMR-Verschiebungen ordnen wir die zum Phenylring in **3** *cis*-ständige Methylgruppe dem Hochfeldsignal zu und nehmen an, daß analog dazu auch im Olefin **1** die *cis*-Methylgruppe ($\delta = 2.00$) stärker abgeschirmt ist als die zum Phenylrest *trans*-ständige ($\delta = 2.25$).



Die Vinylolithiumverbindung **5** ließ sich aus **3** mit der berechneten Menge metallischen Lithiums in Diethylether (nicht aber in THF), mit etherischer Phenyllithium-Lösung oder mit *n*-Butyllithium in Hexan herstellen; Deuteriolyse zu **4** bzw. Carboxylierung zu **6** bewiesen die unveränderte Struktur. Nur wenn man das blaßgelbe Kristallpulver **5** bei tiefer Temperatur löste und spektroskopierte, konnte man die charakteristischen ¹H-NMR-Signale in THF über längere Zeit beobachten. Im Vergleich zum Olefin **1** absorbieren ein *p*- und zwei *o*-Protonen stark hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 0.78$ bzw. 0.63 ppm); daß sie dem 1-Phenylrest angehören, geht aus den vergleichbaren Verschiebungsänderungen anderer 1-Phenylvinylolithium-Verbindungen⁵⁾ hervor. Die für diese starke Abschirmung verantwortliche Ladungsdelokalisierung²⁾ von der CLi-Bindung in den 1-Phenylring ist in Diethylether als Solvens wesentlich geringer.



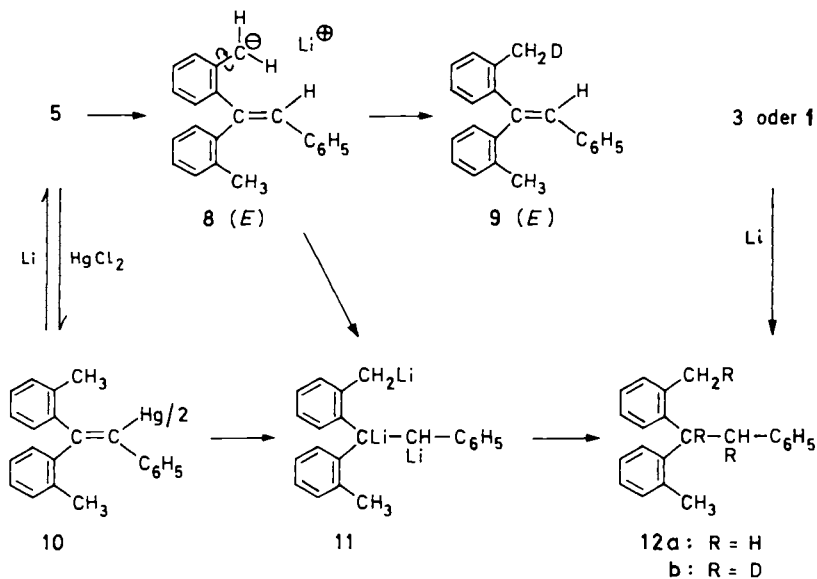
Die Diethylether-Lösung von **5** zeigte bis $+40^\circ\text{C}$ zwei scharfe Methylsignale; **5** ist in diesem Solvens also konfigurationsstabil im Sinne der NMR-Zeitskala. In der THF-Lösung koaleszierten die Methylsignale jedoch bereits bei -28°C ; die mit $\Delta\nu = 3.35$ Hz (60 MHz) berechnete⁶⁾ Geschwindigkeitskonstante der *E/Z*-Diastereotopomerisierung beträgt 7.4 s^{-1} , die freie Aktivierungsenthalpie also 13.3 kcal/mol bei -28°C . Im Vergleich mit 1-Phenylvinylolithium⁷⁾ ist diese in **5/5a** illustrierte Topomerisierung somit

um den Faktor 820 rascher, während im analogen Anil **7** keine derartige Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit durch die β -ständigen *o*-Tolyl-Reste beobachtet wurde⁶⁾.

B. Vinyl-Benzyl-Isomerisierung von **5**

Schon bei 0°C lagerte sich **5** in THF mit einer Halbwertszeit von 17 min rasch und irreversibel in **8** um. Da beim Zusatz des Mutterolefins **1** keine Geschwindigkeitsänderung eintrat, katalysierte **1** diese Umlagerung nicht. Im Gegensatz zur Vinyl-Allyl-Ummetallierung⁸⁾ erfolgt die Protonenwanderung aus der Methyl- in die Vinylstellung also nicht bimolekular. In Diethylether trat diese Umlagerung nicht ein, während in 1,2-Dimethoxyethan unmittelbar nach dem Auflösen von **5** nur noch **8** beobachtet wurde.

Das Protonenresonanzspektrum von **8** zeigte neben dem Multipllett des stark abgeschirmten, mit nur drei Protonen koppelnden *p*-Wasserstoffatoms ein breites CH₂-Signal auf der Tieffeldseite der scharfen Methyl-Resonanz. Die beiden erstgenannten Signale erfuhren bei Temperatursenkung die für zunehmende Ionisierung typischen Verschiebungsänderungen; die geminale Kopplungskonstante der dabei in zwei gleich intensive, breite Singulettis aufspaltenden CH₂-Absorption mußte aus der Linienbreite zu weniger als 3 Hz abgeschätzt werden, was mit Literaturdaten^{9,10)} übereinstimmt. Bei der Koaleszenztemperatur errechnete man k ca. 75 s^{-1} für die CH₂-Topomerisierungs-konstante und $\Delta G^* = 13.0 \text{ kcal/mol}$ (-12°C) in enger Analogie zur Methylen-Rotation in 1-(Lithiomethyl)naphthalin¹⁰⁾. Die *E*-Konfiguration von **8** wurde durch Deuteriolyse zu **9** mit alleiniger Markierung der Tieffeld-Methylgruppe bestätigt.

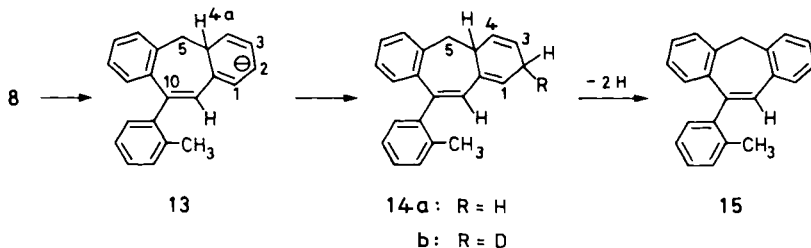


In der Absicht, die Vinylolithiumverbindung **5** aus einer bromfreien Vorstufe zu erzeugen, wurde die Quecksilberverbindung **10** hergestellt. Deren reduktive Spaltung mit Lithium in THF erfolgte jedoch nur sehr langsam und unter gleichzeitiger Absättigung

der CC-Doppelbindung nach Hydrolyse zu **12a** mit äquivalenten Tolygruppen. Die Bildung der gleichen Verbindung aus dem Olefin **1** sicherte die Struktur. Auch das Bromolefin **3** reagierte in Ether mit einer höheren als der berechneten Menge an metallischem Lithium (vgl. Abschnitt A) zu **12a**. Die Deuteriolyse der tiefgefärbten Lösungen zeigte, daß in THF das Trilithio-Derivat **11** entstanden war. In diesem Solvens ging nämlich aus der Reduktion des Bromolefins **3** das Trideuterio-Olefin **12b** hervor, das sich auch aus **10** bildete. Da in der ehemaligen Position des Broms bzw. Quecksilbers stets ein Wasserstoffatom erschien, muß entweder das Lösungsmittel oder eine Methylgruppe als Protonenquelle gedient haben. Vermutlich bildete sich aus **3** über **5** bzw. aus **10** über **5** die Benzylverbindung **8** und wurde dann reduziert. Zur Darstellung von **5** oder **8** in THF sind die Reaktionen mit metallischem Lithium also ungeeignet.

C. Cyclisierung zum siebengliedrigen Ring

Das in THF bei 0°C gebildete Benzyllithium-Derivat **8** war bei Raumtemperatur nur kurze Zeit haltbar und ging langsam, bei Zusatz des Olefins **1** wesentlich rascher, in **13** über. Die Konstitution dieses Anions folgte aus der Ähnlichkeit seines Protonenresonanzspektrums mit demjenigen der vorstehend³⁾ beschriebenen, analogen Lithiumverbindung ohne Methylgruppe; auch die Koaleszenzerscheinungen waren die gleichen.

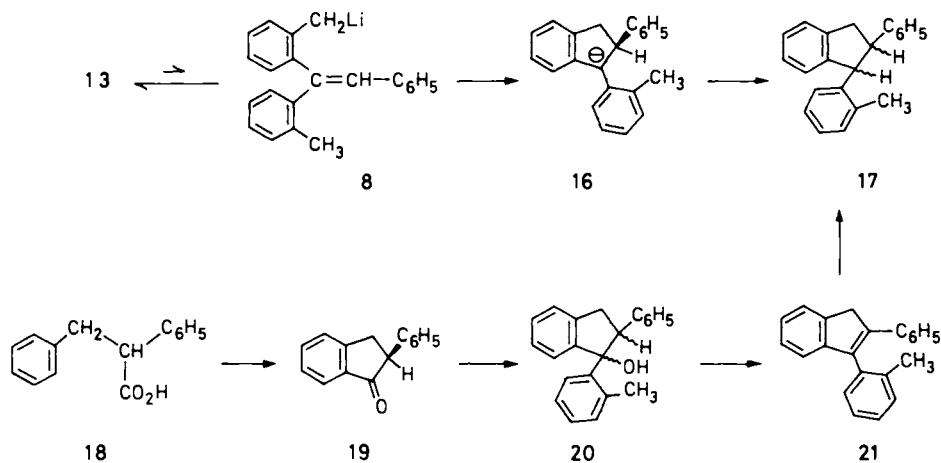


Die Hydrolyse von **13** lieferte **14a** mit einem ¹H-NMR-Spektrum, das bis auf das zusätzliche Methylsignal dem Spektrum der methylfreien Verbindung³⁾ zum Verwechseln ähnlich sah. Das wegen starker Entartungen täuschend einfache Erscheinungsbild zeigte olefinische und aliphatische Absorptionen in Intensitätsverhältnis 4:8, nach Deuteriolyse von **13** zu **14b** im Verhältnis 4:7. Infolge von Autoxidation konnte **14a** nicht analytisch rein erhalten werden; das dabei entstandene Dibenzocyclohepten-Derivat **15** kristallisierte und diente zur Sicherung der Bruttoformel. Wegen der erwähnten spektroskopischen Ähnlichkeiten mit der analogen Verbindungsreihe³⁾ konnten wir hier auf den chemischen Strukturbeweis verzichten.

D. Cyclisierung zum fünfgliedrigen Ring

Da die NMR-Koaleszenzphänomene von **13** denen des methylfreien Analogens³⁾ gleichen, war zu vermuten, daß auch der Ringschluß zu **13** reversibel ist. Bei Rückbildung von **8** müßte dann entsprechend dem Vorbild³⁾ das Fünfring-Anion **16** als thermodynamisch stabiles Endprodukt entstehen. Tatsächlich führte 20stdg. Sieden der THF-Lö-

sung von **13** mit anschließender Hydrolyse zum *cis/trans*-Gemisch der noch nicht beschriebenen Indane **17**. Da das Protonenresonanzspektrum wieder demjenigen der methylfreien, strukturell gut charakterisierten Analogen³⁾ gleich, wurde auf die Auftrennung der öligen Mischung verzichtet. Die unabhängige Synthese gelang aus α -Phenylhydrozimtsäure (**18**) über das Indanon **19**, dessen Grignard-Reaktion **20** und daraus durch Dehydratisierung das noch unbekannte Inden-Derivat **21** lieferte. Die Reduktion von **21** führte zum Isomergemisch **17** (NMR-Vergleich).

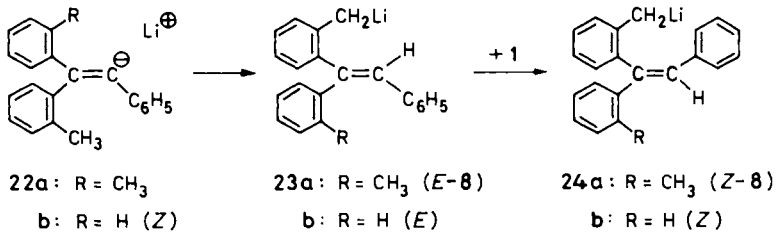


E. Diskussion

Bei der Diastereotopomerisierung von **5** zu **5a** tauschen die beiden Methylgruppen ihre chemische Umgebung aus. Da dies nur in THF, nicht aber in schlechter ionisierenden Lösungsmitteln rasch (auf der NMR-Zeitskala) erfolgt, dürften wie bei anderen 1-Phenylvinylolithium-Verbindungen⁷⁾ Ionisierungsvorgänge hierzu notwendige Voraussetzung sein. Durch die beiden TolyI-Gruppen in der 2-Stellung von **5** wird die Topomerisierung 820fach beschleunigt⁷⁾. Da dies beim Azomethin **7** nicht der Fall war⁶⁾, wird wohl nicht eine raschere Inversion des Anions im Ionenpaar **22a** von **5** die Bruttogeschwindigkeit erhöhen, sondern entweder ein günstiger liegendes Ionisierungsgleichgewicht oder eine schwächere Aggregation des Grundzustandes von **5**. Wegen der bald einsetzenden Isomerisierung zu **8** konnten wir keine Molmassenbestimmung in THF durchführen und verzichteten auch auf die Untersuchung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Topomerisierungskonstanten und somit auf die Erkennung vorgelagerter Deaggregationsvorgänge⁷⁾.

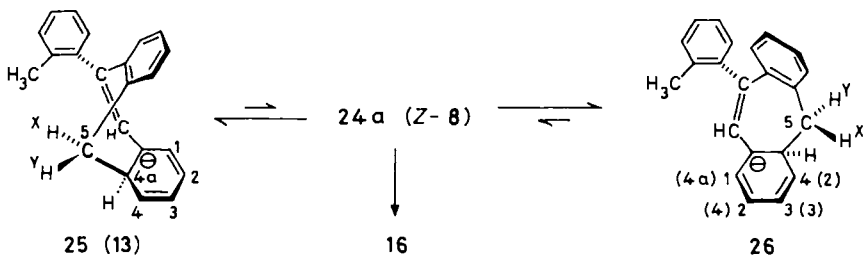
Die Bildung der Benzylverbindung **8** aus **5** erfolgte ohne die Mitwirkung des stets in Spuren vorhandenen Mutterolefins **1** (Abschnitt B). Verliefe sie bimolekular durch wechselseitigen Protonenaustausch zweier Vinyl-Anionen **22**, so sollte sie durch stärkere Aggregation gefördert werden. Gegen diese Möglichkeit spricht die Beobachtung, daß die Isomerisierung in Diethylether unterbleibt, obwohl der Aggregationsgrad in Ether mindestens ebenso hoch sein sollte wie in THF. Die langsame Cyclisierung in THF zu **13** gestattete keine Molmassenbestimmung von **8**.

Eine intramolekulare Protonenwanderung zum anionischen Elektronenpaar in **22a** ist somit wahrscheinlich. Sie könnte sowohl von der *syn*-Methylgruppe aus unter Retention am Vinylkohlenstoff als auch aus der *anti*-Methylfunktion unter Inversion erfolgen; auf beiden Wegen sollte das beobachtete Produkt **23a** entstehen. Die wesentlich höhere Stabilität von **22b** könnte darauf zurückgehen, daß diese Vinyllithiumverbindung ganz überwiegend in der gezeigten *Z*-Konfiguration vorliegt³⁾ und deswegen den vermutlich schwierigeren Inversionsweg der Protonenverschiebung zu **23b** einschlagen muß; wahrscheinlicher ist jedoch die Protonenwanderung zu **23b** mit Retention über eine geringe Gleichgewichtskonzentration des *E*-Isomeren von **22b**.



23a ist ebensowenig wie **23b** für die Siebenring-Cyclisierung zu **13** geeignet, erst die entsprechenden *Z*-Isomeren **24a** und **b** besitzen die günstige geometrische Anordnung. Für die naheliegende Vermutung, daß die erforderliche *E/Z*-Isomerisierung spontan nur langsam eintritt, aber durch Spuren des Mutterolefins **1** der Verbindungen **22a**, **23a** und **24a** katalysiert wird, hatte sich ein Anhaltspunkt in Abschnitt C ergeben. Die mit zugesetztem **1** gefundene Steigerung der Cyclisierungsgeschwindigkeit von **23a** zu **13** läßt sich nämlich als Katalyse des Schrittes **23a** → **24a** deuten; eine formal entsprechende Olefinkatalyse hatten wir bei der Vinyl-Allyl-Isomerisierung⁸⁾ entdeckt. Daß sich **24a** nicht beobachten läßt, ist dann eine Folge des anschließend diskutierten, rascheren und vollständigen Ringschlusses zu **13**; auch **24b** cyclisierte in THF und sogar in Diethylether rasch³⁾.

In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen schloß die Vinyllithium-Verbindung **22b** den siebengliedrigen Ring, ohne daß sich die Zwischenprodukte **23b** und **24b** beobachten ließen³⁾. Wegen der bereits oben erklärten ungünstigen *Z*-Konformation von **22b** ist der erste Schritt zu **23b** nämlich viel langsamer ($t_{1/2}$ ca. 15 h bei Raumtemperatur) als die anschließenden zu **24b** und zum Siebenring-Anion.



Wie das methylnfreie Analogon zeigte auch **13** im Protonenresonanzspektrum eigen-tümliche dynamische Phänomene. Knapp oberhalb Raumtemperatur koaleszierten die Signale der Benzylprotonen H^x und H^y in **25**; erst unterhalb von ca. +10°C waren die Absorptionen von 2- und 4-H getrennt sichtbar, während sich das 3-H-Signal nicht ver-änderte. Die im vorliegenden Fall teilweise beobachtbaren Kopplungsaufspaltungen stützen diese schon früher³⁾ diskutierten Zuordnungen. Die dem anionisierten Sechs-ring somit zuzuschreibende effektive C_s-Symmetrie wird durch zeitliche Mittelung der Strukturen **25** und **26** hervorgerufen. Die Annahme eines mobilen electrocyclicischen Gleichgewichts mit der geöffneten Z-Form **24a** bietet eine zwanglose Deutung, die auch mit den obigen Überlegungen zur stereochemischen Abhängigkeit des Ringschlusses übereinstimmt; sie erklärt außerdem die anschließende Electrocyclusierung zu **16** und bestätigt die Diskussion³⁾ im Falle der methylnfreien Derivate.

Die Titelverbindung **5** stellt somit ein besonders geeignetes Objekt zum Studium dieser insgesamt fünf Topomerisierungs- und Isomerisierungsschritte dar.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* sei für die Bereitstellung eines Kernresonanzspektrometers HA-60-IL, Herrn *H. Schulz* für die Ausführung der Mikroanalysen gedankt.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel, Meßgeräte und Arbeitsmethodik wie vorstehend^{2,3)}.

1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethanol (2): 2-Methylphenylmagnesiumbromid, welches mit Phenyllessigester nicht zum gewünschten **2** reagierte, wurde mit 2-Methylbenzoesäure-methylester zu 2,2'-Dimethylbenzophenon umgesetzt (Schmp. 67–68°C, Lit.¹¹⁾ 72°C). Dieses Keton addier-te Benzylmagnesiumchlorid in Diethylether zu 66% **2**, farblose Würfel, Schmp. 112–113°C (Ethanol). – IR (KBr): 3400 (OH), 1495, 1455, 1085, 1033, 777, 747, 732 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.30, 7.00 und 6.60 (3 m, 2 bzw. 9 bzw. 2 arom. H), 3.50 (s, CH₂), 2.02 (s, OH), 1.83 (s, 2 CH₃).

C₂₂H₂₂O (302.4) Ber. C 87.38 H 7.33 Gef. C 87.62 H 7.45

1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethen (1): Die Lösung von 450 mg **2** wurde in 10 ml 2-Propanol mit einigen Tropfen konz. Salzsäure 20 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugte man 94% farblose Kristalle ab. Schmp. 69–70°C (2-Propanol). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 290 nm (4.22). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.07 und 6.98 (s und schmales m, 13 arom. H), 6.63 (s, olefin. H), 2.25 und 2.00 (2 s, 2 CH₃).
nm (4.22). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.07 und 6.98 (s und schmales m, 13 arom. H), 6.63 (s, olefin. H), 2.25 und 2.00 (2 s, 2 CH₃).

C₂₂H₂₀ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.83 H 7.12

1-Brom-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethen (3): Das in Eisessig/Chloroform (1:1)⁴⁾ gelöste Carbinol **2** (0.165 mol) wurde mit 0.17 mol Brom versetzt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Eisessigs (HBr-Entwicklung bis 140°C) fällte man mit Wasser 91% farblose Kristalle, Schmp. 101.5–102°C (Ethanol). – IR (KBr): 1490, 1445, 752, 740 und 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.10 und 6.93 (s und m, 9 bzw. 4 arom. H), 2.42 und 2.00 (2 s, 2 CH₃).

C₂₂H₁₉Br (363.3) Ber. C 72.73 H 5.27 Gef. C 73.05 H 5.22

1-Deuterio-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethen (4): 10 mmol **3** wurden mit 20 mmol Lithiumband in 40 ml Diethylether 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfärbung der roten Lösung mit

0.5 ml Deuteriumoxid schüttelte man zweimal mit Wasser aus und destillierte bei 150–160°C (Badtemp.)/0.001 Torr. Aus 2-Propanol kristallisierten 73% **4** mit Schmp. 63–65°C; Deuterierungsgrad > 90% (NMR). – IR (KBr): 3050, 3010, 2910 (CH); 1598, 1490, 1442, 778, 761, 750, 735, 698 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): Wie bei **1** ohne olefin. s.

C₂₂H₁₉D (285.4) Ber. C 92.59 H 7.41 Gef. C 92.66 H 7.17

1-Lithio-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethen (5): Zu 10 mmol **3** gab man bei Raumtemp. 6 ml *n*-Butyllithium (2 M in Hexan), wobei sich **3** auflöste. Nach 1 h Rühren begann die Kristallisation und war nach 3 h beendet. Unter Stickstoffschutz saugte man in der Umkehrfritte ab, wusch mit wasserfreiem Pentan und trocknete im Ölpumpenvakuum. Nach Belüften mit Stickstoff erhielt man 69% **5** als blaßgelbes, bei Feuchtigkeitsausschluß haltbares Kristallpulver. – ¹H-NMR (in [D₈]THF aufgelöst bei –50°C): δ = 7.50, 7.0 und 6.7 (3 m, Intens. ca. 2:5:4), 6.37 (d, *J* ca. 7 Hz, 2 *o*-H), 6.22 (teilweise verdecktes t, *J* ca. 7 Hz, *p*-H), 1.98 und 1.93 (2 s, 2 CH₃). Bei –28°C koaleszierten die beiden Methylsignale mit Δ*v* = 3.35 bei 60 MHz. – ¹H-NMR (Diethylether): δ = 7.57, 7.05, 6.75 und 6.50 (4 m, arom. H), 1.92 und 1.86 (2 s, 2 CH₃); keine Koaleszenz bis +40°C, gleiches Spektrum aus **3** mit Lithiumband.

3,3-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylpropensäure (6): Wie vorstehend wurden 10 mmol **3** mit *n*-Butyllithium in Hexan umgesetzt und ohne Reinigung von **5** in eine Suspension von Trockeneis in Diethylether gegossen. Nach Abtrennung der neutralen Begleitsubstanzen gewann man 54% **6**, Schmp. 162–164°C (Hexan/Cyclohexan). – IR (KBr): 3200–2500 (breite OH), 1685 (CO), 754, 729 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 11.4 (s, CO₂H), 7.15, 7.07 und 6.97 (3 pseudo-s, 13 arom. H), 2.15 und 1.93 (2 s, 2 CH₃).

C₂₃H₂₀O (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 Gef. C 84.18 H 6.24

2-[1-(2-Methylphenyl)-2-phenylethenyl]benzylolithium (8): Eine bei –40°C hergestellte [D₈]THF-Lösung von 400 mg **5** war nach 14stdg. Aufbewahren im Kühlschrank bei +4°C vollständig zu **8** umgelagert. – ¹H-NMR ([D₈]THF): Bei +25°C δ = 7.02 (s, C₆H₅), 6.70 (mc, *o*-Tolyl und olefin. H), 6.17 (mc, *o*-H und 2 *m*-H der Benzylgruppe), 5.20 (td, ³*J* = 6.5 und ⁴*J* = 1.7 Hz, *p*-H), 2.63 (breites s, CH₂), 2.03 (s, CH₃); bei –42°C δ = 5.10 (*p*-H), 3.12 und 2.53 (2 breite s, diastereotope CH₂), 2.02 (s, CH₃); CH₂-Koaleszenz bei –12(±1)°C mit Δ*v* = 34 Hz (60 MHz). – ¹H-NMR (1,2-Dimethoxyethan bei +25°C): δ = 6.05 (mc, *o*-H und *m*-H), 5.00 (*p*-H), 2.08 (CH₃).

Geschwindigkeitsmessung: Von einer bei –70°C hergestellten und geteilten Lösung von **5** in [D₈]THF wurde die eine Hälfte mit 1 Äquiv. Olefin **1** versetzt. Man ließ beide Ansätze im gleichen Eisbad reagieren und verfolgte das rasche Anwachsen der **8**-Signale. Da man oberhalb der Koaleszenztemperatur von **5** arbeitete, waren die Methyl-Singulets von **5** und **8** deutlich getrennt; mit Erreichen der ersten Halbwertszeit (17 min in beiden Proben) betrug das Höhenverhältnis 6:3.

1-(2-Deuteriomethylphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2-phenylethen (9): Die Deuteriolyse des vorstehenden **8** lieferte 51% **9**. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.23 (t, ²*J*_{HD} = 2.2 Hz, CH₂D), 2.00 (s, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 285 ([D₁]M⁺, 100%), 284 (M⁺, 10), 270 (M – CH₃, 13), 269 (M – CH₂D, 13).

Bis[2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethenyl]quecksilber(II) (10): Zu 5 mmol **3** in 30 ml Diethylether gab man bei –40°C 6.5 mmol *n*-Butyllithium (1.8 M in Hexan), tropfte zum entstandenen **5** die Lösung von 3.1 mmol Quecksilber(II)-chlorid in 25 ml wasserfreiem Ether¹²⁾ und rührte noch weitere 50 min bei –40°C. Die auf Raumtemp. erwärmte Lösung wurde mit 10 ml 5proz. Salzsäure versetzt und die etherische Phase von der wäßrigen und von unlöslichen Begleitstoffen abgetrennt. Nach Trocknen wurde eingedampft und aus Ethanol/Benzol (2:1) umkristallisiert; Schwach gelbes Kristallpulver mit Schmp. 224–226°C. – IR (KBr): 1485, 1440, 750, 739,

692 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CS₂ oder CCl₄): δ = 7.13, 6.80 und 6.37 (m, s und m, Intensität 6:5:2), 1.95 und 1.75 (2 s, 2 CH₃).

C₄₄H₃₈Hg (767.4) Molmasse 781 (osmometr. in Benzol)

1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethan (12)

a) **12a**: Die mit Lithiumband in THF bei Raumtemp. gerührten Lösungen der Quecksilberverbindung **10** oder des Olefins **1** verfärbten sich während 2–4 h von Rot über Braun nach Violett. Nach der Hydrolyse fand sich in den Ether-Extrakten als einziges Reaktionsprodukt **12a**, das aus Methanol umkristallisiert und dann durch Sublimation bei 100–110 °C (Badtemp.)/11 Torr analysenrein erhalten wurde; farblose Quader mit Schmp. 108–110 °C. – IR (KBr): 3060, 3010, 2920, 2850 (CH); 1602, 1485, 1450, 752, 737, 702 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.05 (mc, 13 arom. H), 4.47 (t, ³J = 7.5 Hz, tert. H), 3.23 (d, ³J = 7.5 Hz, CH₂), 1.97 (s, 2 CH₃).

C₂₂H₂₂ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.31 H 8.06 Molmasse 286 (osmometr. in Benzol)

Zum gleichen Produkt führte die Umsetzung des Bromolefins **3** mit überschüssigem Lithium (vgl. **4**) in Diethylether bei Raumtemperatur.

b) **12b**: Mit Deuteriumoxid statt Wasser lieferte der vorstehende Ansatz aus **10** das Trideuterio-Derivat **12b**. – Alternativ wurden 5 mmol Bromolefin **3** in 30 ml THF mit Lithiumband 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit Deuteriumoxid versetzt. Nach Chromatographie (bas. Al₂O₃ mit Petroether) isolierte man 72% **12b** mit Rohschmp. 100–103 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.05 (mc, 13 arom. H), 3.22 (breites s, CHD), 1.97 (s, CH₃ und CH₂D, Intensität 5).

Lithium-4a,5-dihydro-10-(2-methylphenyl)-2H-dibenzo[a,d]cyclohepten-2-id (13): Eine wie vorstehend bei 0 °C zu **8** umgelagerte Probe von 75 mg **5** in 0.5 ml [D₈]THF wurde bei +25 °C ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Mit einer Halbwertszeit von ca. 10 h cyclisierte **8** zum Anion **13**. – ¹H-NMR ([D₈]THF): Bei +25 °C δ = 6.85 und 6.38 (2 mc, 8 arom. H), 6.03 (s, 11-H), 5.72 (t mit breitem Untergrund, ³J = 7 Hz, 3- und 1-H), 4.60 (breit, 2- und 4-H, bei +48 °C mit t-Struktur), 2.83 und 2.38 (CH₂-5 kurz vor der Koaleszenz, bei +48 °C koalesziert mit δ = 2.63), 1.90 (s, CH₃); bei –14 °C und –43 °C: δ = 5.00 (breites pseudo-d, ³J ca. 7 Hz, 4-H), 4.22 (breites pseudo-t, ³J ca. 6 Hz, 2-H), 3.10 (breit, 4a-H?), 3.00 (d, ²J = 12 Hz, CH₂-5), 2.23 (breites pseudo-d, CH₂-5), 1.82 (s, CH₃).

In Gegenwart von 0.5 Äquivv. **1** verkürzte sich die Halbwertszeit bei +25 °C auf ca. 3 h. Die Hydrolyse oder Deuteriolyse der entstandenen viskosen **13**-Lösungen lieferte in jedem Falle **14a** bzw. **b**.

4a,5-Dihydro-10-(2-methylphenyl)-2H-dibenzo[a,d]cyclohepten (14): Wie vorstehend wurden 1.16 g kristallisiertes **5** in absol. THF zu **8** isomerisiert und dieses in 2 Tagen bei Raumtemp. zum Anion **13** cyclisiert. Nach Hydrolyse und Isolierung über die Etherphase fielen 64% **14a** als Rohöl an, das bei der Chromatographie und bei der Destillation mit Sdp. 160–180 °C (Badtemp.)/0.005 Torr langsam autoxydierte. – MS (70 eV): *m/e* = 284 (M⁺, 95%), 269 (M⁺ – CH₃, 8), 196 (77), 193 (M⁺ – C₇H₇, 79), 192 (38), 181 (62), 104 (100). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.85 (mc, 2 C₆H₄), 6.13 (s, 11-H), 5.62 (verbreitertes s, 1-, 3- und 4-H), 2.85 und 2.68 (m, 4a-H, CH₂-5 und CH₂-2), 1.88 (s, CH₃). Nach Deuteriolyse fehlte im erhaltenen **14b** die Hochfeldflanke bei δ = 2.68. – Entkopplungsversuch: Einstrahlen bei δ = 2.79 verschärfte das breite s bei δ = 5.62.

10-(2-Methylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (15): Nach beendeter Autoxydation von **14a** wurde das als einziges Produkt gebildete **15** bei 180–190 °C (Badtemp.)/0.02 Torr destilliert und aus Ethanol umkristallisiert: Farbloses Kristallpulver mit Schmp. 116–117 °C. – IR (KBr): 3055, 2955, 2870, 2822, 1489, 772, 747, 729 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 289 nm

(4.16). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.15$ und 6.97 (s und m, 12 arom. H und 11-H), 3.73 (s, CH_2), 1.98 (s, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.4) Ber. C 93.58 H 6.42 Gef. C 93.73 H 6.67

1-(2-Methylphenyl)-2-phenylindan (17): Die THF-Lösung des Anions **13** wurde 20 h auf $50 - 70^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Hydrolyse wurde der Rückstand der getrockneten Etherextrakte an bas. Al_2O_3 adsorbiert. Nach Elution von Begleitstoffen mit Cyclohexan lief **17** mit Cyclohexan/Benzol aus der Säule; es blieb auch nach Destillation bei $180 - 190^\circ\text{C}$ (Badtemp.)/0.04 Torr ein gelbliches, analytisch noch nicht ganz reines Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.9$ (mc, 12 arom. H), 6.30 (m, 1 arom. H), 4.87 (pseudo-d, $^3J = 8$ Hz, 1-H), 4.60 (pseudo-d, ca. 15% Isomeres), 3.93 (m, 2-H), 3.25 (pseudo-d, $^3J = 8$ Hz, CH_2 -3), 1.97 (s, CH_3), 1.88 (s, 15% Isomeres).

3-(2-Methylphenyl)-2-phenylinden (21): α -Phenylzimtsäure wurde während 12 d mit Raney-Nickel in 0.5 N NaOH zu 2,3-Diphenylpropionsäure¹³⁾ (**18**) hydriert. Das mit Phosphorpentachlorid bereitete Säurechlorid¹³⁾ von **18** cycloacylierte man ohne Reinigung mit Aluminiumchlorid und isolierte durch Destillation bei $124 - 144^\circ\text{C}/0.2$ Torr (Lit.¹³⁾ $210 - 215^\circ\text{C}/20$ Torr) 71% 2-Phenyl-1-indanon (**19**) mit Schmp. $62 - 64^\circ\text{C}$ (Ethanol; Lit.¹³⁾ $74 - 76$ und $77 - 78^\circ\text{C}$).

Zur Lösung von 76 mmol 2-Methylphenylmagnesiumbromid in 70 ml absol. Diethylether tropfte man die Lösung von 72 mmol **19** in 80 ml absol. THF und erhitzte 5.5 h zum Sieden. Da das durch Aufarbeitung mit Wasser und Ether gewonnene Rohprodukt (22.3 g) noch Ausgangsketon enthält, wurde **20** ohne Reinigung mit 5 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Eisessig 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man goß in Wasser, etherte mehrmals aus und adsorbierte den Rückstand der gewaschenen und getrockneten Etherphasen an bas. Aluminiumoxid (Merck, Akt. I). Benzol eluierte 12.3 g (60%) fast reines **21**, das aus Hexan-Lösung in farblosen Kristallen mit Schmp. $106 - 107^\circ\text{C}$ anfiel. – IR (KBr): 3050, 3010, 1592, 1440, 758, 725, 685 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.17$ und 7.08 (s und mc, 13 arom. H), 3.85 (s, CH_2), 2.04 (s, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.4) Ber. C 93.58 H 6.42 Gef. C 93.59 H 6.34

Unabhängige Synthese von 17: Die Lösung von 7.1 mmol **21** in 30 ml Pentanol wurde bis zur vollständigen Auflösung von zugesetzten 2.0 g Natrium zum Sieden erhitzt. Das nach Wasserzusatz über die Etherphase in quantitativer Ausb. isolierte gelbe Rohöl ließ sich durch Chromatographie (bas. Al_2O_3 , Akt. I, Eluens Benzol) und mehrfache Destillation bei $150 - 170^\circ\text{C}$ (Badtemp.)/0.005 Torr nicht völlig reinigen. Laut NMR-Spektrum, das mit demjenigen des oben beschriebenen **17** nahezu deckungsgleich war, lagen die *cis/trans*-Isomeren in fast gleichen Anteilen vor.

¹⁾ *E/Z*-Gleichgewichte, VIII.

²⁾ VII. Mitteil.: R. Knorr, E. Lattke und E. Rappke, Chem. Ber. **114**, 1581 (1981).

³⁾ R. Knorr, E. Lattke, F. Ruf und H. U. Reißig, Chem. Ber. **114**, 1592 (1981), vorstehend.

⁴⁾ C. F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2487 (1932).

⁵⁾ E. Lattke, Dissertation, Univ. München 1976.

⁶⁾ R. Knorr und A. Schnegg, Chem. Ber. **112**, 3515 (1979), dort angegebene Lit.-Zitate.

⁷⁾ R. Knorr und E. Lattke, Tetrahedron Lett. **1977**, 3969.

⁸⁾ R. Knorr und E. Lattke, Tetrahedron Lett. **1977**, 4655.

⁹⁾ K. Takahashi, K. Konishi, M. Uschio, M. Takaki und R. Asami, J. Organomet. Chem. **50**, 1 (1973).

¹⁰⁾ F. J. Kronzer und V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5750 (1972).

¹¹⁾ J. Coops, W. Th. Nauta, M. J. E. Ernsting und A. C. Faber, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **59**, 1109 (1940).

¹²⁾ D. Y. Curtin und W. J. Koehl, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1967 (1962).

¹³⁾ C. F. Koelsch und P. R. Johnson, J. Org. Chem. **6**, 534 (1941); vgl. K. v. Auwers und E. Aufsenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 92 (1919), und zwar S. 108.