

Carbanionen-Umlagerungen durch intramolekulare
1, ω -Protonverschiebung, III¹⁾

Zur Reaktionsweise von 2-, 3-, 4- und 5-Phenylalkyllithium- verbindungen

Adalbert Maercker* und Michael Passlack

Universität-Gesamthochschule-Siegen, Organische Chemie,
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen 21

Eingegangen am 14. Mai 1981

Bei Zugabe von THF zu einer etherischen Lösung von 4-Phenylbutyllithium (**2**) erfolgt eine rasche intramolekulare 1,4-Protonverschiebung unter Bildung von 1-Phenylbutyllithium (**5**). Analog, jedoch etwas langsamer, lagert 5-Phenylpentyllithium (**82**) unter 1,5-Protonverschiebung in 1-Phenylpentyllithium (**83**) um. Entsprechende Umlagerungen unter 1,2- oder 1,3-Wasserstoffverschiebung ausgehend vom 2-Phenylethyllithium (**1**) oder 3-Phenylpropyllithium (**54**) konnten dagegen nicht nachgewiesen werden. Beim 3-Phenylpropyllithium (**54**) beobachtet man statt dessen eine langsame intramolekulare 1,5-Verschiebung eines *ortho*-Protons unter Bildung von *o*-Propylphenyllithium (**100**). Die entsprechende 1,6-Verschiebung konnte in untergeordnetem Maße auch beim 4-Phenyllithium (**2**) neben der bereits erwähnten 1,4-Protonverschiebung nachgewiesen werden. Für eine 1,4-Verschiebung eines *ortho*-Protons im 2-Phenylethyllithium (**1**) gibt es dagegen keine Hinweise. Die Reaktionsprodukte sind hier ausschließlich mit intermolekularen Ummetallierungen zu erklären. Alle untersuchten ω -Phenylalkyllithiumverbindungen zeigen interessante Neben- und Folgereaktionen, die sich in deuterierten Lösungsmitteln wegen der Isotopeneffekte stark unterscheiden von denen in undeuterierten Lösungsmitteln. Die Analyse der Produkte erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch und nach Derivatisierung mit Hilfe einer GC-MS-Kombination. Für das Ausbleiben der intramolekularen 1,2- und 1,3-Protonverschiebung in diesen Systemen werden stereoelektronische Gründe verantwortlich gemacht.

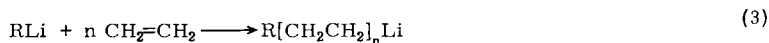
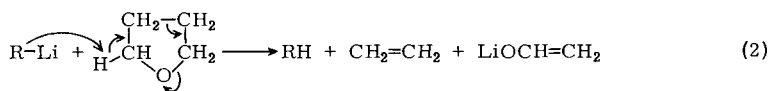
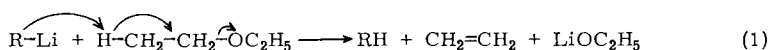
Carbanion Rearrangements by Intramolecular 1, ω Proton Shifts, III¹⁾

The Reaction of 2-, 3-, 4-, and 5-Phenylalkyllithium Compounds

Upon addition of THF to a solution of 4-phenylbutyllithium (**2**) in diethyl ether a rapid intramolecular 1,4 proton shift takes place with the formation of 1-phenylbutyllithium (**5**). Similarly, although somewhat more slowly, 5-phenylpentyllithium (**82**) rearranges to 1-phenylpentyllithium (**83**) via 1,5 proton transfer. The corresponding rearrangements by 1,2 or 1,3 hydrogen shifts, however, starting with 2-phenylethyllithium (**1**) and 3-phenylpropyllithium (**54**), respectively, were not detected. With 3-phenylpropyllithium (**54**) a slow intramolecular 1,5 transfer of an *ortho* proton is observed instead, yielding *o*-propylphenyllithium (**100**). The corresponding 1,6 shift with 4-phenylbutyllithium (**2**) was also detected in a minor amount in addition to the 1,4 proton shift already mentioned. There is no indication, however, for a 1,4 transfer of an *ortho* proton in 2-phenylethyllithium (**1**). The reaction products in this case can be exclusively explained by intermolecular transmetallation reactions. All ω -phenylalkyllithium compounds under investigation show interesting side and secondary reactions being rather different in deuterated solvents and in

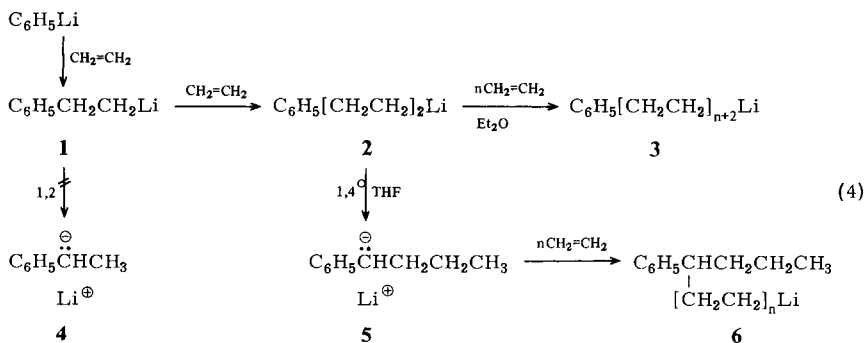
deuteriumfree solvents, respectively, due to the isotope effects. The analysis of the products is accomplished by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy and, after derivatization, with the help of a GC-MS-combination. Stereoelectronic reasons are made responsible for the failure of the intramolecular 1,2 and 1,3 proton shift in these systems.

Erste Hinweise auf das Auftreten intramolekularer 1,ω-Protonverschiebungen bei Carbanionen lieferte die Beobachtung³⁾, daß Benzyl- und Phenyllithium sich bei der Zersetzung in Tetrahydrofuran (THF) völlig anders verhalten als Alkylolithiumverbindungen. Lithiumorganische Verbindungen zersetzen sich in Diethylether und THF bekanntlich relativ rasch, wobei in beiden Fällen Ethylen und der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff RH gebildet wird (Gl. (1) und (2)):



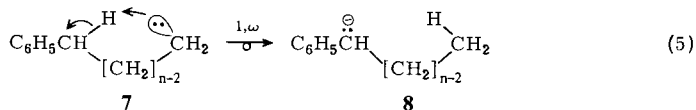
Wir haben schon vor einigen Jahren festgestellt, daß sich für R = Alkyl an diese Reaktionen Sekundärreaktionen anschließen⁴⁾. So schiebt sich das primär entstandene Ethylen teilweise in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung von noch unverbrauchter lithiumorganischer Verbindung ein, so daß schon nach kurzer Zeit in der Lösung höhere Alkylolithiumverbindungen enthalten sind (Gl. (3)).

Beim Übergang zu Phenyllithium haben wir dann eine weitere interessante Beobachtung gemacht³⁾. Während sich in Diethylether die gleiche Reaktion abspielt wie mit Butyllithium, nämlich eine carbanionisch initiierte Ethylen-Oligomerisierung, kommt es in THF nach zweimaliger Einschlebung von Ethylen in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung zu einer 1,4-Wasserstoffverschiebung unter Bildung von 1-Phenylbutyllithium (5). Treibende Kraft für diese Umlagerung ist die durch Mesomerie erhöhte Stabilität



der entstehenden Benzylolithium-Verbindung **5**. Interessanterweise bildet sich das 1-Phenylethyllithium (**4**) nur in Spuren, obwohl es mindestens ebenso stabil sein dürfte. Dies spricht für eine *intramolekulare* Protonverschiebung $2 \rightarrow 5$, da *intermolekular* auch eine 1,2-Verschiebung $1 \rightarrow 4$ möglich wäre (Gl. (4)).

Während bei Carbeniumionen die intramolekulare Wanderung von Wasserstoff zum Nachbaratom – die sogenannte 1,2-Hydridverschiebung – weit verbreitet und auch gut untersucht ist, konnte eine entsprechende Umlagerung bei Carbanionen bisher nicht beobachtet werden. Dies hat stereoelektronische Ursachen. Im Anion kann der Wasserstoff nämlich nur als Proton wandern, d. h. das Elektronenpaar des Anions muß das leere antibindende σ^* -Orbital der C–H-Bindung von hinten angreifen, was erst über drei oder mehr Kohlenstoffatome möglich sein sollte (Gl. (5)).



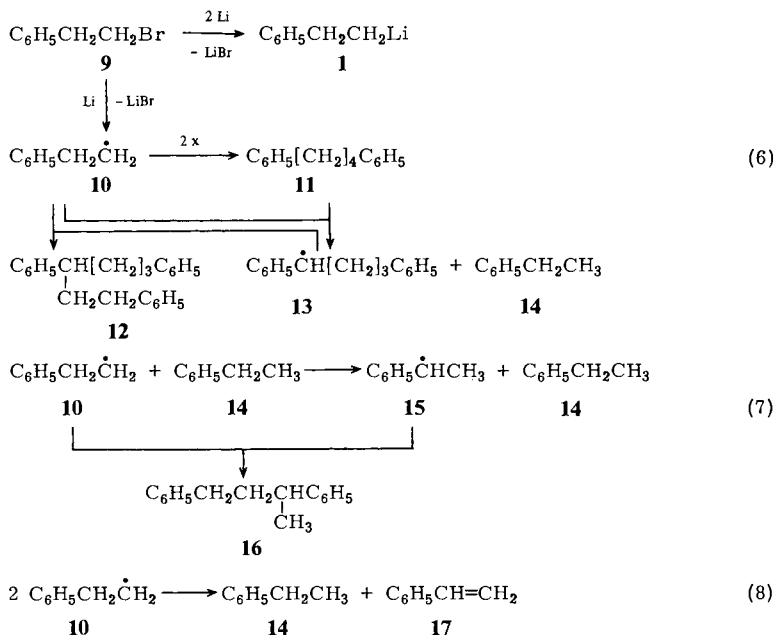
Um die Voraussetzungen für eine intramolekulare Protonwanderung genauer studieren zu können, haben wir nun solche ω -Phenylalkyl-Anionen **7** verschiedener Kettenlänge ($n = 2 - 5$) auf unabhängigem Weg synthetisiert und deren Tendenz zur Umlagerung gründlich untersucht. Als Gegenion diente ausschließlich Lithium, da lithiumorganische Verbindungen im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der höheren Alkalimetalle in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind, so daß der Ablauf der Reaktionen kernresonanzspektroskopisch verfolgt werden konnte. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die metallorganischen Verbindungen zunächst in Perdeuteriodiethylether direkt im NMR-Röhrchen in unserer Mikroapparatur⁵⁾ unter Argon darzustellen und dann erst die Reaktion durch Zugabe von Perdeuteriotetrahydrofuran einzuleiten. Die Reaktionsprodukte wurden nach der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan kapillar-gaschromatographisch mit Hilfe einer GC-MS-Kombination identifiziert.

2-Phenylethyllithium

Für das Studium der 1, ω -Protonverschiebung durch *intramolekulare* Ummetallierung ist es wichtig, zuvor die Bedingungen für mögliche *intermolekulare* Metallierungsreaktionen zu kennen. Als Modells substanz hierzu diente 2-Phenylethyllithium (**1**), das unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht wurde wie später die höheren Homologen, bei denen intramolekulare Umlagerungen erwartet wurden. Charakteristisch für die rein intermolekulare Reaktionsweise des 2-Phenylethyllithiums (**1**) ist eine extrem langsame Ummetallierung und der hohe Anteil kernmetallierter Produkte wie er auch in der Literatur⁶⁾ für die Metallierung von Ethylbenzol mit Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) beschrieben wird.

Es wurden zwei Ansätze unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Im ersten, präparativen Ansatz setzte man 0.25 mol 2-Phenylethylbromid (**9**) mit einem Überschuß Lithium in 100 ml trockenem, argongesättigten Diethylether bei -30°C um. Die Ausbeute an 2-Phenylethyllithium (**1**) betrug nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwa 70%,

wobei man die Intensität der beiden carbanionischen Methylenprotonen bei $\delta = -0.57$ mit der Gesamtheit der Phenylprotonen ins Verhältnis setzte. Die Lösung wurde mit 25 ml THF versetzt und 20 Stunden später mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet. Zu diesem Zeitpunkt lagen noch etwa 40% der Ausgangsverbindung **1** vor.



Der zweite Ansatz sollte Aufschluß über die Langzeitreaktion von 2-Phenylethyllithium (**1**) geben. Dazu wurden in unserer Mikroapparatur⁵⁾ 1.5 mmol 2-Phenylethylbromid (**9**) in 600 μl $[\text{D}_8]\text{THF}$ direkt im NMR-Röhrchen unter Argon bei -70°C mit Lithium umgesetzt. Aus der Integration der ^1H -NMR-Signale ergab sich eine Ausbeute von etwa 78%. Wegen der fehlenden Lösungsmittelsignale waren hier schon direkt nach der Darstellung im Spektrum 12% Ethylbenzol (**14**) zu erkennen. Das Triplet der carbanionischen Methylengruppe bei $\delta = -0.60$ verschwand im Verlauf von 12 Tagen vollständig, ohne daß die charakteristischen Aromatensignale einer Benzyllithiumverbindung⁷⁾ auftraten. Nach 15 Tagen wurde auch dieser Ansatz silyliert.

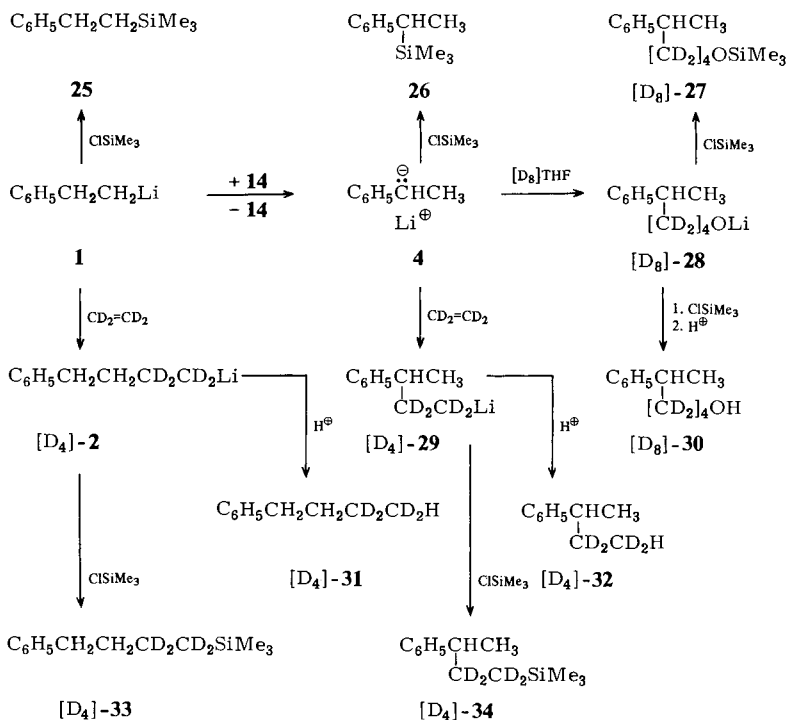
Die Reaktionsgemische wurden jeweils auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen gaschromatographisch analysiert, wobei man zunächst mit Hilfe einer GC-MS-Kombination von jedem Peak ein Massenspektrum aufnahm. In den meisten Fällen wurden die Reaktionsprodukte dann eindeutig identifiziert, indem man ein Vergleichspräparat herstellte, das beim Zuspritzen zum Reaktionsgemisch Peakerrhöhung und ein identisches Massenspektrum zeigte.

Getrennt von den carbanionischen Produkten sollen die Produkte aus Radikalnebenreaktionen diskutiert werden, die während der Darstellung des 2-Phenylethyllithiums (**1**) entstanden sind. Diese sind zusammen mit deren Folgeprodukten in Tab. 1 zusam-

d. h. als Silylverbindungen, vorliegen, lagern die in Benzylstellung metallierten Produkte sofort Ethylen bzw. Perdeuterioethylen ein. Etwaige Folgeprodukte des trimeren Kopplungsproduktes **12** können dagegen wegen der geringen Flüchtigkeit nicht mehr gaschromatographisch erfaßt werden. Andererseits sind im Gaschromatogramm noch Spuren anderer, nicht identifizierter Substanzen zu erkennen.

Die Reaktionen des einmal gebildeten 2-Phenylethyllithiums (**1**) bestehen in der Hauptsache aus Ummetallierungen sowie Zersetzung der Lösungsmittel, an die sich Folgereaktionen anschließen. Ein Teil dieser Reaktionen ist aus Schema 1 ersichtlich. Dabei stellte man erhebliche Unterschiede fest zwischen dem Ansatz in undeuterten Lösungsmitteln und dem in $[D_8]$ THF. Die Ergebnisse der GC-MS-Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Schema 1



Im ersten Ansatz ist die Entstehung von Ethylbenzol (**14**) durch protophile Spaltung der Lösungsmittel nach Gleichung (1) und (2) eindeutig die Hauptreaktion. Nur knapp 3% der Produkte entstehen durch Metallierung oder durch Einlagerung des bei der Lösungsmittelzersetzung entstandenen Ethylens. Interessanterweise findet man neben den Monometallierungsprodukten auch noch Spuren von dimetallierten Produkten und selbst ein dreifach metalliertes Produkt, dessen Konstitution mangels Vergleichspräparates jedoch nicht eindeutig festgestellt werden konnte.

Tab. 2. Folgeprodukte von 2-Phenylethyllithium (1) nach Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan

	Produkt	1. Ansatz (Et ₂ O/THF) [mol-%]	2. Ansatz ([D ₈]THF) [mol-%]
a	14	28.67	35.06
	25	38.45	0.04
	36	0.35	7.86
	37	0.16	3.74
	38	0.05	1.37
	26	0.05	0.04
b	32/[D ₄]-32	0.01	12.07
	34/[D ₄]-34	0.51	0.55
	[D ₄]-39	—	0.54
	40/[D ₄]-40	0.03	0.60
	31/[D ₄]-31	0.09	0.62
	33	1.06	—
	41	0.04	—
c	42	0.06	—
	43	0.03	—
	44	0.06	—
	45	0.07	—
	46	0.02	—
d	[D ₈]-30	—	15.67
	[D ₈]-27	—	0.90
	[D ₈]-47	—	0.55
	[D ₁₂]-35	—	0.32
e	49	0.29	0.18
	Summe	70.00	80.11

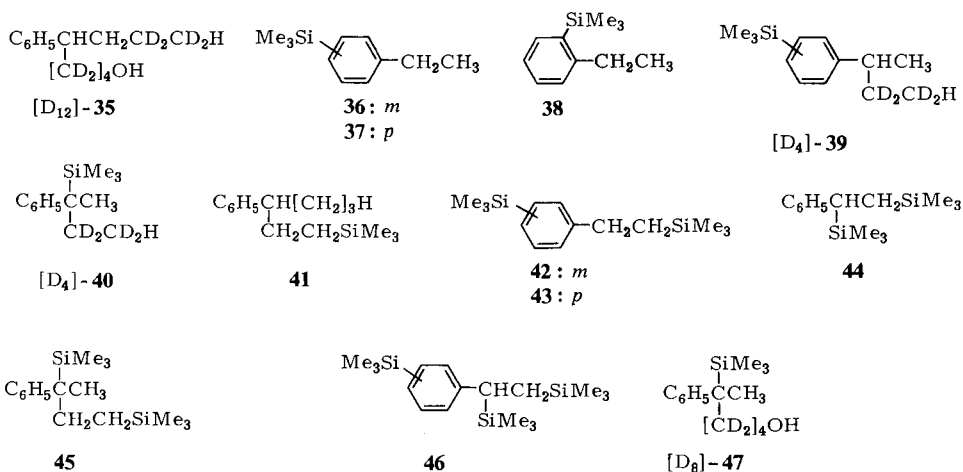
a = Produkte mit Ethylbenzol als Grundgerüst

b = Produkte aus Ethyleneinlagerungen

c = mehrfach silylierte Produkte

d = nucleophile THF-Spaltungsprodukte

e = Schliffettreaktionsprodukt.



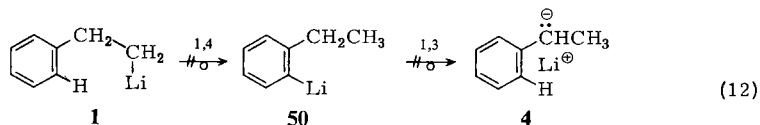
Werte ergeben, während die Konzentration des Metallierungsproduktes in Benzylstellung **4** zusammen mit dessen Folgeprodukten vergleichsweise hoch ist. In Tab. 3 sind diese Verhältnisse einander gegenübergestellt. Als Bezugswert dient hier jeweils die garantiert intermolekulare Metallierung in *para*-Stellung, die gleich 1.0 gesetzt wird.

Tab. 3. Vergleich der Metallierungsverhältnisse von Ethylbenzol (**14**)

Stellung der Metallierung	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>ortho</i>	Benzyl
Literaturansatz ⁶⁾ :				
14 + BuLi/TMEDA (in Hexan)	1.0	2.1	0.5	2.2
1. Ansatz: 1 in Et ₂ O/THF (nach 20 h)	1.0	2.2	0.3	3.8
2. Ansatz: 1 in [D ₈]THF (nach 15 d)	1.0	2.1	0.4	8.3

Die Tatsache, daß der Anteil an Metallierung in Benzylstellung mit der Reaktionszeit zunimmt, erklärt sich damit, daß die Benzylolithiumverbindung **4** Folgereaktionen eingeht und als solche erkennbar bleibt, während die Kernmetallierungsprodukte im Laufe der Zeit nach Gleichung (1) und (2) langsam zu Ethylbenzol (**14**) zersetzt werden. Dadurch wird der Anteil an Kernmetallierung scheinbar reduziert.

Eine mögliche Reaktionsfolge, die zusätzliches 1-Phenylethyllithium (**4**) durch zweimalige intramolekulare Protonenverschiebung über die *ortho*-Lithioverbindung **50** liefern würde (Gleichung (12)), kann ausgeschlossen werden, da das Verhältnis von *ortho*-Metallierung zu *para*-Metallierung in beiden Ansätzen mit stark unterschiedlichen Reaktionszeiten fast gleich ist. Hinweise auf derartige 1,4- bzw. 1,3-Protonverschiebungen gibt es in der Literatur⁹⁻¹¹⁾.



Ein weiteres wichtiges Ergebnis aus den Ansätzen mit 2-Phenylethyllithium (**1**) ist schließlich die Erkenntnis, daß in Benzylstellung metallierte Verbindungen – trotz höherer thermodynamischer Stabilität – sehr viel schneller Ethylen einlagern als Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen, wobei letztere wiederum sehr viel langsamer mit Ethylen reagieren als Alkylolithiumverbindungen. Das steht im Einklang mit dem HSAB-Prinzip von *Pearson*¹²⁾, da Ethylen als weiche Säure bevorzugt mit dem weichsten Lithiumorganyl reagiert. Die noch langsamere nucleophile THF-Spaltung erfolgt dagegen ausschließlich durch Benzylolithiumverbindungen und spielt nur bei längerer Reaktionszeit eine wesentliche Rolle. Der Befund¹³⁾, daß auch Alkylolithiumverbindungen diese Reaktion zeigen, konnte von uns nicht bestätigt werden^{3,14)}.

Die protophile Spaltung des Lösungsmittels oder intermolekulare Metallierungen unter Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs erfolgen dagegen vor allem durch Alkylolithiumverbindungen. Da die Aryllithiumverbindungen weder sonstige Folgereaktionen eingehen noch in besonderem Maße zu Metallierungen oder Lösungs-

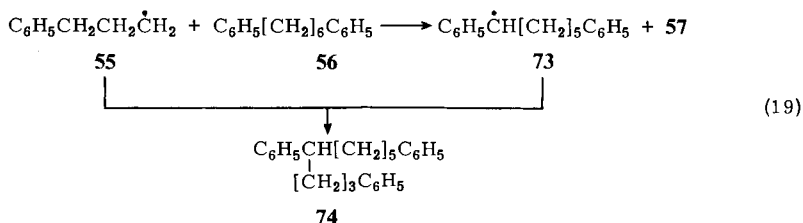
Bei den ersten Ansätzen ist argongesättigter Diethylether das Lösungsmittel. Während das NMR-Röhrchen mit der ersten Probe sofort nach der Herstellung abgeschmolzen wurde, gab man zur zweiten Probe vorher auf 1.2 mmol 3-Phenylpropyllithium (**54**) 2.5 mmol trockenes, argongesättigtes THF. Die dritte Probe wurde bei -40°C in reinem THF angesetzt, und beim vierten Ansatz verwendete man deuterierten Diethylether, wobei die lithiumorganische Verbindung – wiederum 1.2 mmol – anschließend mit 2.5 mmol TMEDA komplexiert wurde.

Setzt man jeweils die fünf aromatischen Wasserstoffatome bei $\delta = 7.15$ (von **54**) und 7.20 (von Neutralsubstanzen) gleich 100%, dann läßt sich aus der Integration des carbanionischen Methylentriplets bei $\delta = -0.95$ (-1.10 in Gegenwart von TMEDA) die Ausbeute an **54** berechnen. Im dritten Ansatz (THF) lassen sich direkt nach der Darstellung bereits 11% *n*-Propylbenzol (**57**) NMR-spektroskopisch nachweisen. Dieses und die anderen Radikalnebenprodukte, die sich nach Hydrolyse einer Probe gaschromatographisch nachweisen ließen, dürften nach den Gleichungen (14) bis (18) entstanden sein. Sie sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Gaschromatographische Analyse der Produkte aus Radikalnebenreaktionen bei einer nach 10 min hydrolysierten Probe von 3-Phenylpropyllithium (**54**) in THF (3. Ansatz)

Produkt	Konz. [mol-%]	Produkt	Konz. [mol-%]
56	22.22	20	0.02
57	11.00	11	0.02
62	0.94	68	0.57
63	0.25	69	0.04
64	0.07	71	0.96
Gesamtsumme 36.09			

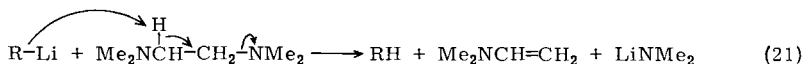
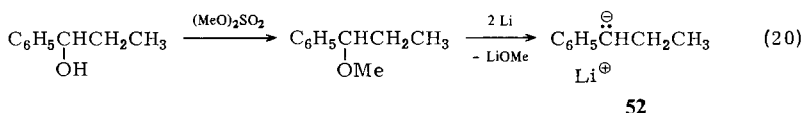
Das nach Gleichung (19) zu erwartende trimere Kopplungsprodukt **74** konnte wegen der geringen Flüchtigkeit nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die Konzentration betrug etwa 8%¹⁵⁾.



Sämtliche Veränderungen in den ^1H -NMR-Spektren der ersten drei Ansätze lassen sich mit Lösungsmittelreaktionen nach den Gleichungen (1) und (2) erklären. Das carbanionische Triplet bei $\delta = -0.95$ nimmt – abhängig vom Lösungsmittel – mit unterschiedlicher Halbwertszeit ab (vgl. Tab. 4). Gleichzeitig wächst das neue Aromaten-Signal vom *n*-Propylbenzol (**57**) bei $\delta = 7.20$ und ersetzt langsam das ursprüngliche

Signal bei $\delta = 7.15$. Die Zunahme des Methyltripletts von **57** bei $\delta = 0.91$ ($J = 7.1$ Hz) ist dagegen wegen der Lösungsmittel-Signale nur im 3. Ansatz zu erkennen. Zusätzlich zum Ethylen-Signal bei $\delta = 5.34$ tritt in den THF-haltigen Ansätzen ein Doppeldublett bei $\delta = 6.85$ auf ($J_{cis} = 6$ Hz; $J_{trans} = 14$ Hz), das dem α -Proton des Lithiumenolats vom Acetaldehyd zuzuordnen ist⁴⁾ (vgl. Gleichung (2)).

Die charakteristischen Aromatensignale des 1-Phenylpropyllithiums (**52**), das nach Gleichung (20) auf unabhängigem Weg dargestellt wurde, konnten dagegen nur im 4. Ansatz nach TMEDA-Zugabe nachgewiesen werden. In weit größerem Maße waren in diesem Ansatz jedoch zusätzliche Aromaten-Signale von Kernmetallierungsprodukten¹⁶⁾ aufgetreten und zwar zentriert bei $\delta = 6.85$ und 7.87 . Darüber hinaus sind im Spektrum noch Signale von *N,N*-Dimethylvinylamin¹⁷⁾ zu erkennen, das aus TMEDA nach Gleichung (21) entsteht¹⁸⁾.

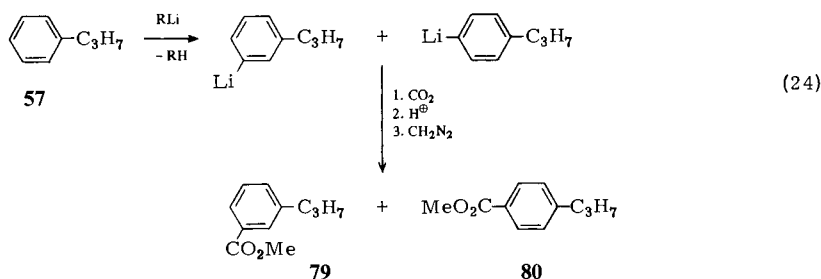
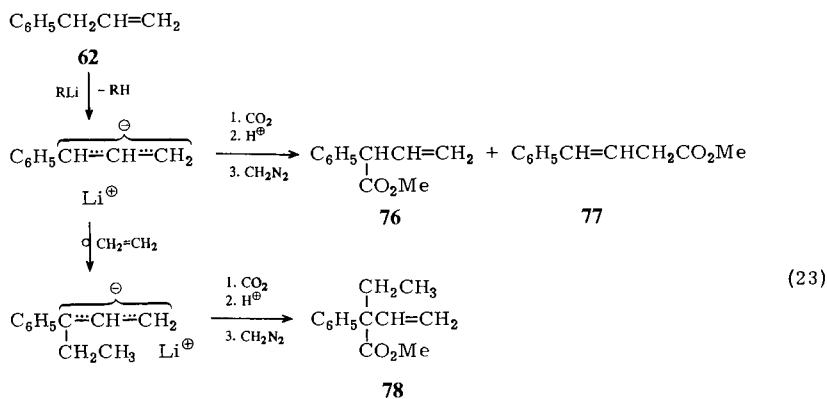
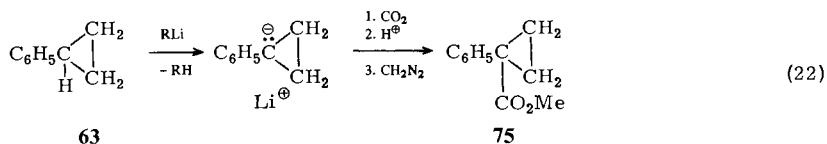


Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse wurden durch die GC-MS-Analyse nicht nur bestätigt sondern auch ganz wesentlich ergänzt. Den 1. Ansatz in Diethylether hydrolysierte man nach einer Woche, als nach dem ¹H-NMR-Spektrum noch 45% primäre lithiumorganische Verbindung vorlag. Das Gaschromatogramm zeigt eine homologe Reihe von *n*-Alkylbenzolen, deren erstes Glied *n*-Propylbenzol (**57**) ist. Die weiteren Glieder der Reihe wie *n*-Pentylbenzol (**58**), *n*-Heptylbenzol (**59**), *n*-Nonylbenzol (**60**) etc. lassen sich durch Ethyleneinlagerung nach Gleichung (13) erklären.

Ein analoges Ergebnis lieferte die gaschromatographische Analyse des zweiten Ansatzes in Diethylether/THF. Die Zugabe der zweimolaren Menge an THF reicht demnach nicht aus, um die 1,3-Protonverschiebung bei 3-Phenylpropyllithium **54** \leftrightarrow **52** zu katalysieren.

Besonders sorgfältig wurde der dritte Ansatz in reinem THF ausgewertet, da die ersten Hinweise auf intramolekulare 1,3-Protonverschiebungen in diesem Lösungsmittel erhalten worden waren³⁾. Nachdem bei der direkten Synthese von **54** in Diethylether durch Zugabe von THF die Umlagerung nicht erreicht werden kann, kam als mögliche Ursache für das Ausbleiben der 1,3-Wasserstoffverschiebung die Assoziation der lithiumorganischen Verbindung **54** in Frage. Reines THF als Lösungsmittel beeinflusst das Gleichgewicht der Assoziation nun aber so stark, daß die Konzentration an Monomeren bereits meßbar ist¹⁹⁾. Schon aus den Kernresonanzspektren ging hervor, daß bereits nach 50 Minuten die Hälfte der primären lithiumorganischen Verbindung abreagiert hat, ohne daß Signale einer neuen lithiumorganischen Verbindung sichtbar werden. Um herauszufinden, welche metallorganischen Substanzen nach zwei Tagen noch im Ansatz enthalten waren, carboxylierte man einen Teil der Reaktionsmischung mit festem Kohlendioxid. Die Säurefraktion, die weniger als ein Prozent der Neutralfraktion ausmachte, wurde mit Diazomethan verestert und gaschromatographisch

analysiert. Es zeigte sich, daß nach zwei Tagen weder Ausgangsmaterial **54** noch Umlagerungsprodukt **52** vorlagen. Die Ester der Tab. 6 leiten sich vielmehr ausschließlich von metallierten Radikalnebenprodukten bzw. kernmetalliertem *n*-Propylbenzol (**57**) ab und dürften nach den Gleichungen (22) bis (24) entstanden sein.

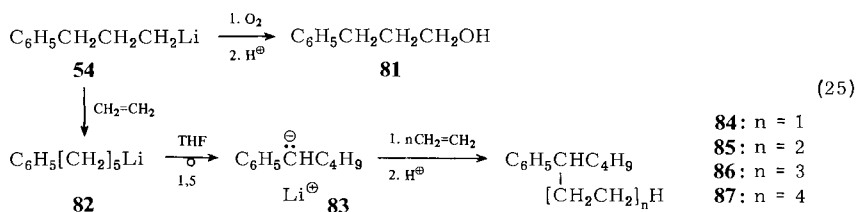


Tab. 6. Carboxylierungsprodukte der nach zwei Tagen im Ansatz von **54** in THF noch enthaltenen Lithiumorganyle

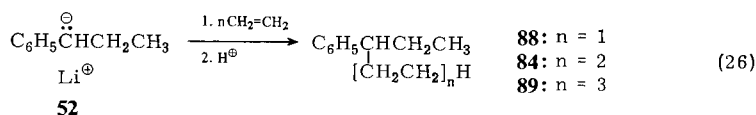
Produkt	Konz. [%]	Produkt	Konz. [%]
75	83.1	78	9.0
76	4.2	79	2.4
77	0.2	80	1.1

Der Rest der Reaktionsmischung wurde – ebenfalls nach zwei Tagen – hydrolysiert und GC-MS-spektroskopisch analysiert. Nachdem die durch Radikalnebenreaktionen

entstandenen Produkte bereits abgehandelt wurden (vgl. Tab. 5), sind in die Tab. 7 nur die Folgeprodukte von 3-Phenylpropyllithium (**54**) aufgenommen. Es zeigte sich, daß außer geringen Mengen des Oxidationsproduktes 3-Phenylpropanol (**81**), das durch eindringenden Sauerstoff entstanden ist, und Spuren an Toluol (**91**) nur Ethyleneinlagerungsprodukte zu finden sind. Selbstverständlich findet man auch hier die homologe Reihe der unverzweigten Produkte **58**, **59**, **60**, **61** etc. aus dem 1. Ansatz, die sich alle von **54** durch Ethyleneinlagerung ableiten (Gleichung (13)). Zusätzlich ist jedoch eine zweite homologe Reihe von verzweigten Einlagerungsprodukten in vergleichbarer Konzentration vorhanden. Sie leitet sich vom 1-Phenylpentyllithium (**83**) ab, das durch 1,5-Wasserstoffverschiebung aus 5-Phenylpentyllithium (**82**) entstanden sein muß (Gleichung (25)).



Die dritte homologe Reihe (Gleichung (26)), die sich vom 1-Phenylpropyllithium (**52**) ableitet, ist jedoch in so geringem Maße vertreten, daß für die Entstehung von **52** nur

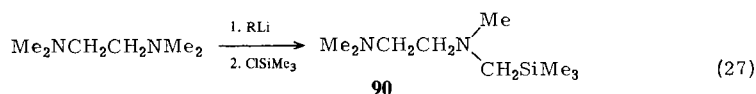


Tab. 7. Gaschromatographische Analyse der Folgeprodukte von 3-Phenylpropyllithium (**54**) in THF nach der Hydrolyse (3. Ansatz)

Produkt	Konz. [mol-%]	
a 57	35.13	a = unverzweigte Produkte
58	8.36	
59	3.12	
60	0.90	
61	0.27	
b 84	3.14	b = verzweigte Produkte, die sich von 83 ableiten
85	0.74	
86	0.27	
87	0.02	
c 88	1.03	c = verzweigte Produkte, die sich von 52 ableiten
89	0.07	
d 81	2.63	d = Oxidationsprodukt
e 91	0.07	e = Toluol
Summe	55.75	

eine *intermolekulare* Metallierung von Propylbenzol (**57**) in Frage kommt. Dabei ist zu beachten, daß **84** aus dieser Reihe mit **84** aus Gleichung (25) identisch ist. Auf die Bildungsweise von Toluol (**91**) wird beim 4. Ansatz eingegangen.

Der letzte Ansatz wurde nach fünf Tagen mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet, da auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums nach dieser Zeit noch über ein Drittel aller Verbindungen in metallierter Form vorlagen. Dies liegt an der geringen Neigung zur Lösungsmittelzersetzung bei Verwendung von deuteriertem Diethylether⁴⁾ in Verbindung mit dem nur zweimolaren Zusatz an TMEDA. Tab. 8 zeigt die Ergebnisse der GC-MS-Analyse. Es sind nur die durch Vergleichssubstanzen identifizierten Komponenten aufgeführt. Mehrere unbekannte Peaks (<1%) – insgesamt etwa 8% der Gesamtpeakfläche – blieben unberücksichtigt. TMEDA sowie dessen basische Zersetzungsprodukte (Gleichung (21)) sind zuvor durch Ausschütteln mit wäßriger Säure abgetrennt worden. In der Aminphase ließ sich auch das Silylderivat **90** des metallierten TMEDA²⁰ nachweisen (Gleichung (27)).



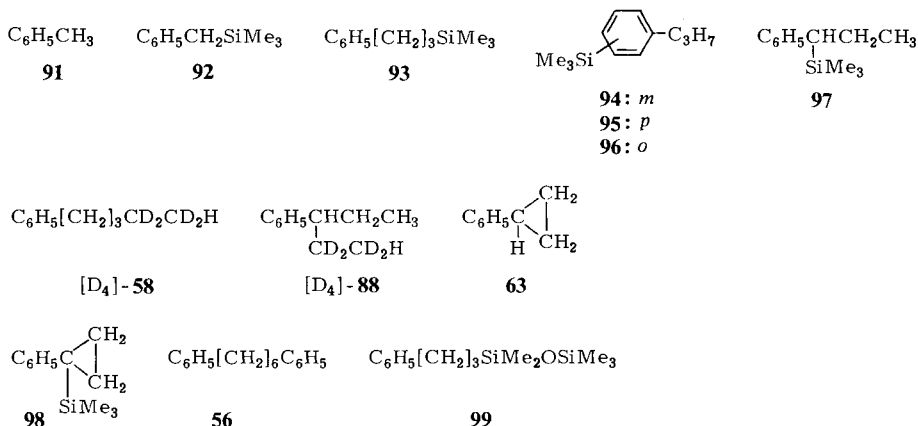
Tab. 8. Gaschromatographische Analyse des nach 5 Tagen silylierten Ansatzes von 3-Phenylpropyllithium (**54**) in [D₁₀]Et₂O/TMEDA

Produkt	Konz. [mol-%]	
a 91	0.21	a = Produkte mit Toluol (91) als Grundgerüst
92	0.32	
b 57	60.18	b = Produkte mit Propylbenzol (57) als Grundgerüst
93	0.83	
94	13.38	
95	6.42	
96	8.35	
97	6.19	
c [D ₄]- 58	0.91	c = Ethyleneinlagerungsprodukte
[D ₄]- 88	1.47	
d 63	0.10	d = durch Radikalnebenreaktionen entstandene Produkte
98	0.82	
56	0.21	
e 99	0.62	e = Schliffettreaktionsprodukt
Summe	100.01	

Der Restgehalt an Ausgangsverbindung **54** nach 5 Tagen von etwa 0.8% – angezeigt durch die Silylverbindung **93** – ist in guter Übereinstimmung mit der kernresonanzspektroskopisch ermittelten Halbwertszeit von 18 Stunden (Tab. 4).

Auf Grund der Produktverteilung der metallierten Verbindungen ist nunmehr sicher, daß die intramolekulare 1,3-Wasserstoffverschiebung des 3-Phenylpropyllithiums **54** → **52** auch durch TMEDA-Aktivierung nicht zu erreichen ist. In Tab. 9 sind die Konzentrationsverhältnisse der lithiumorganischen Verbindungen aus Tab. 8 noch ein-

mal mit denen der Metallierung von Ethylbenzol aus der Literatur⁶⁾ verglichen, wobei die Metallierung in *para*-Stellung wieder jeweils gleich 1.0 gesetzt wird (vgl. Tab. 3). Es zeigt sich, daß der Anteil der Metallierung in Benzylstellung (Produkte **97** und [D₄]-**88**) noch geringer ist als beim Ethylbenzol.



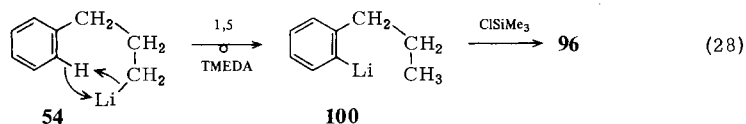
Tab. 9. Vergleich der metallierten Produkte aus dem 4. Ansatz mit 3-Phenylpropyllithium (**54**) mit denen aus der Metallierung von Ethylbenzol⁶⁾

Stellung der Metallierung	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>ortho</i>	Benzyl
Ethylbenzol mit BuLi/TMEDA	1.0	2.1	0.5	2.2
54 in [D ₁₀]Et ₂ O/TMEDA	1.0	2.1	1.3	1.2

Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Benzylgruppe im Propylbenzol sterisch stärker abgeschirmt wird als im Ethylbenzol, ein Effekt, der sich nur bei intermolekularer Metallierung auswirkt.

Die Silylderivate **94** und **95** zeigen den Gehalt an *meta*- und *para*-metalliertem Propylbenzol an (Gleichung (24)). Das *m/p*-Verhältnis stimmt exakt mit dem aus der Literatur⁶⁾ und aus den Ansätzen mit 2-Phenylethyllithium (**1**) überein (Tab. 3).

Die Metallierung in *ortho*-Stellung – belegt durch das Silylderivat **96** – hat dagegen in diesem Ansatz einen ungewöhnlich hohen Anteil, der selbst höher liegt als beim Toluol (0.7), bei dem die *ortho*-Stellung sterisch am wenigsten behindert ist^{6,21)}. Dies spricht für eine intramolekulare 1,5-Protonverschiebung nach Gleichung (28).



Die Produkte aus radikalischen Zwischenstufen wie das Kopplungsprodukt **56** oder die Produkte aus der Disproportionierung, z. B. Cyclopropylbenzol (**63**) bzw. **98**, haben hier nur wenig Bedeutung.

Wählt man undeutertes THF als Lösungsmittel, so kommt es wegen der raschen Lösungsmittelzerstörung hauptsächlich zu Ethyleneinlagerungen, wobei ganz überwiegend zwei homologe Reihen von Einlagerungsprodukten gebildet werden.

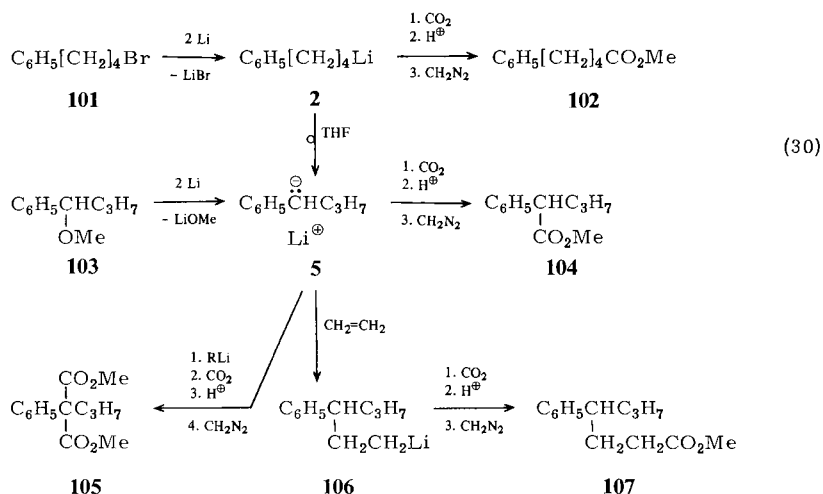
Einmal gibt es die unverzweigten *n*-Alkylbenzole, die in Diethylether die einzigen Produkte darstellen. Zusätzlich tritt in THF jedoch eine homologe Reihe von Verbindungen mit etwa gleicher Konzentration auf, die sich aus Ethyleneinlagerungen in das benzyliche 1-Phenyl-*n*-pentyllithium (**83**) ergibt. Hier hat also nach einer Ethyleneinlagerung in 3-Phenylpropyllithium (**54**) eine 1,5-Protonenverschiebung zu **83** stattgefunden (Gleichung 25).

Die dritte homologe Reihe, die sich vom 1-Phenylpropyllithium (**52**) ableitet, ist dagegen nur in sehr geringer Konzentration vorhanden und läßt sich durch intermolekulare Metallierung erklären. In Abb. 1 sind die Verhältnisse schematisch dargestellt.

4-Phenylbutyllithium

Nachdem sich die indirekten Hinweise³⁾ auf eine 1,3-Wasserstoffverschiebung beim 3-Phenylpropyllithium (**54**) nicht bestätigt haben, ist es um so wichtiger, durch die direkte Synthese des 4-Phenylbutyllithiums (**2**) die vermutete 1,4-Protonverschiebung **2** \leftrightarrow **5** aus Gleichung (4) zu sichern.

Es wurden zwei verschiedene Ansätze durchgeführt. Im ersten, präparativen Ansatz stellte man das 4-Phenylbutyllithium (**2**) aus 0.15 mol 4-Phenylbutylbromid (**101**) und Lithiumpulver in 50 ml absolutem Diethylether bei -30°C her und gab dann 0.3 mol absolutes THF zu (Gleichung (30)).



Die Lösung nahm beim Auftauen auf Raumtemperatur eine tiefrote Färbung an, im ^1H -NMR-Spektrum waren aber innerhalb der ersten 10 Minuten noch keine Veränderungen gegenüber der Lösung in Diethylether festzustellen. Daß die tiefrote Farbe tatsächlich auf das mesomeriestabilisierte 1-Phenylbutyllithium (**5**) zurückzuführen ist, zeigte das Kernresonanzspektrum jedoch eine Stunde nach der THF-Zugabe. Hier tra-

ten bereits die für die aromatischen Protonen von Benzylolithiumverbindungen charakteristischen Signale zwischen $\delta = 5.0$ und 6.5 auf. Ein Vergleichsspektrum wurde auf unabhängigem Wege durch Spaltung des Ethers **103** erhalten. Die Konzentration des 1-Phenylbutyllithiums (**5**) nahm bis dreieinhalb Stunden nach der THF-Zugabe noch zu, um dann allmählich wieder abzunehmen. Abb. 2 beschreibt die Veränderungen der Konzentration im Laufe der Zeit, wie sie sich aus der Integration der Signale ergibt.

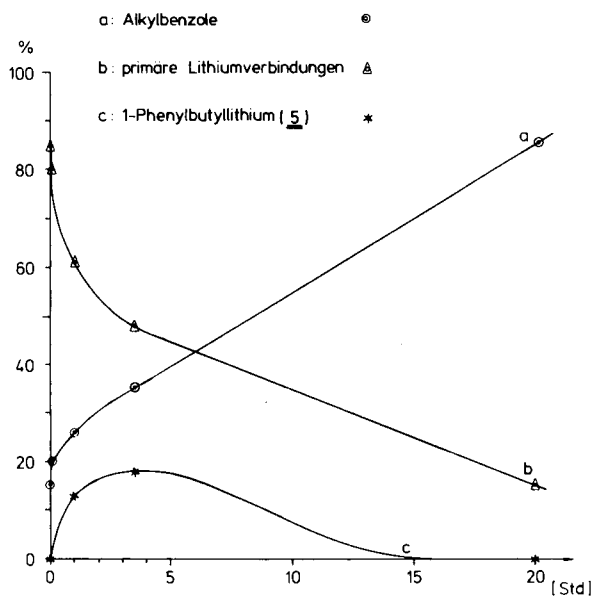
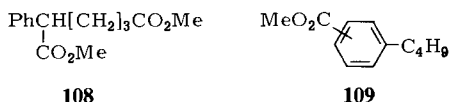


Abb. 2. Zeitliche Veränderungen des Ansatzes von 4-Phenylbutyllithium (**2**) in Et₂O/THF

Um die Umlagerung auch gaschromatographisch verfolgen zu können, wurde jeweils vor, drei Minuten nach und drei Stunden nach THF-Zugabe eine Probe carboxyliert und das jeweilige Säuregemisch nach Abtrennung der Neutralfraktion mit Diazomethan verestert. In Tab. 10 sind die Ergebnisse der drei Analysen zusammengefaßt.

Tab. 10. Carboxylierungsprodukte aus 4-Phenylbutyllithium (**2**) in Diethylether vor und nach Zugabe von THF

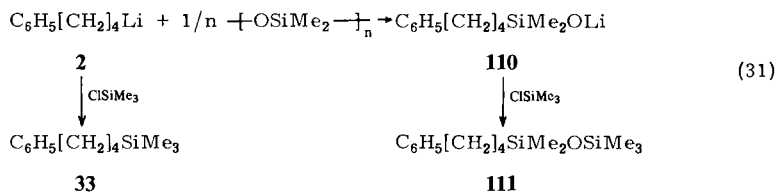
Produkt	Konzentration [%]		
	vor THF-Zugabe	3 min nach THF-Zugabe	3 h nach THF-Zugabe
102	99.02	96.88	69.37
104	—	0.69	24.24
105	—	—	1.62
107	—	—	0.72
108	0.43	1.89	3.42
109	0.55	0.54	0.64



Der Gehalt an **102** bringt den jeweiligen Anteil der Ausgangsverbindung **2** an der Gesamtkonzentration aller Lithiumorganyle zum Ausdruck. Die Abnahme von **2** beruht vor allem auf der 1,4-Protonverschiebung zu **5**, wie der Gehalt an 2-Phenylvaleriansäure-methylester (**104**) von über 24% nach drei Stunden beweist. Auch der Ester **107** ist als Ethyleneinlagerungsprodukt ein Folgeprodukt der Umlagerung.

Dagegen spielen Kernmetallierungsprodukte von *n*-Butylbenzol kaum eine Rolle. Als Methoxycarbonylderivat eines kernmetallierten Produktes kommt nur die Substanz **109** in Frage. Da diese jedoch schon direkt nach der Herstellung vorhanden ist und im Laufe der Zeit praktisch nicht zunimmt, ist eine radikalische Entstehung der entsprechenden lithiumorganischen Verbindung wahrscheinlich. Der Ort der Metallierung ist unklar; bisher konnte nur die *ortho*-Verbindung mit Hilfe eines Vergleichspräparates ausgeschlossen werden. Auch die Konstitution des Diesters **108** ist nicht bewiesen, dagegen liegt vom Phenyl-propyl-malonsäure-dimethylester (**105**) ein authentisches Vergleichspräparat vor.

Der zweite Ansatz wurde mit deuterierten Lösungsmitteln direkt im Kernresonanzröhrchen durchgeführt, wobei man ausgehend von nur 40 mg (0.188 mmol) **101** eine sehr viel verdünntere Lösung von **2** in 600 μl deuteriertem Diethylether herstellte. Dennoch lag die Ausbeute nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 78%. Nach Zugabe von 350 μl (4.27 mmol) $[\text{D}_8]\text{THF}$ erfolgte die Umlagerung hier sehr viel rascher als im ersten Ansatz, so daß bereits nach 40 Minuten von den carbanionischen Methylenprotonen der Ausgangsverbindung **2** bei $\delta = 0.95$ keine Spur mehr zu sehen war. Statt dessen entstanden sehr schnell die Signale der Benzylolithiumverbindung **5**. Ein zunächst unerklärliches Singulett bei $\delta = -0.10$ konnte auf das Reaktionsprodukt **110** von **2** mit Schlifffett – analog Gleichung (10) – zurückgeführt werden (Gleichung (31)).



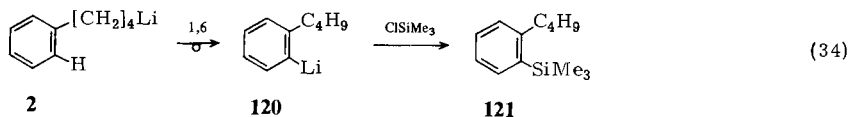
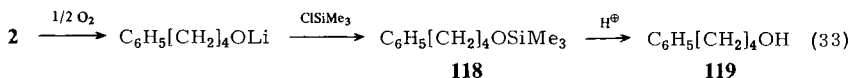
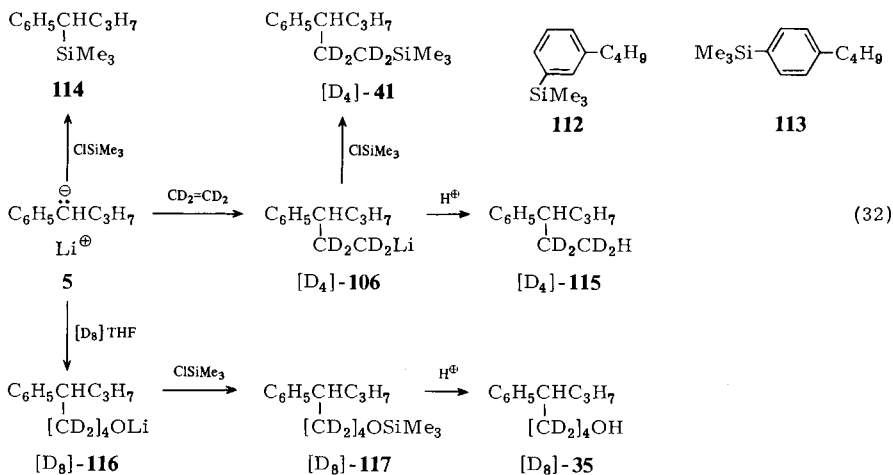
Bereits eine Stunde nach Zugabe von $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet. Der Vorteil dieser Aufarbeitungsmethode liegt darin, daß sich das Konzentrationsverhältnis von lithiumorganischen Verbindungen zu Neutralprodukten besser angeben läßt. Tab. 11 zeigt die Ergebnisse der GC-MS-Analyse.

Innerhalb einer Stunde hatten sich demnach über 50% der Ausgangsverbindung **2** umgelagert (angezeigt durch **114**).

Von der Ausgangsverbindung **2** sind dagegen nur noch etwa 0.2% vorhanden (angezeigt durch **33**). Das durch 1,4-Protonverschiebung entstandene 1-Phenylbutyllithium

(5) geht die von den bisherigen Ansätzen bekannten Folgereaktionen der Benzyl-lithiumverbindungen ein (Gleichung (32)).

Aber auch die Ausgangsverbindung **2** geht einige Nebenreaktionen ein, so z. B. die Oxidation nach Gleichung (33) und die Reaktion mit Schliffett nach Gleichung (31).



Es fällt auf, daß eine Metallierung in *meta*- oder *para*-Stellung des immerhin zu 12% entstandenen *n*-Butylbenzols (**31**) praktisch nicht stattfindet. Da das entsprechende *ortho*-metallierte Produkt dennoch fast mit einem halben Prozent vertreten ist (angezeigt durch **121**), muß man annehmen, daß hier – ähnlich wie beim 3-Phenylpropyllithium (**54**) (Gleichung (28)) – eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung nach Gleichung (34) stattfindet.

Die noch verbleibenden Substanzen aus Tab. 11 sind bei der Herstellung von **2** auf radikalischem Wege entstanden (Gleichung (35))²²⁾.

Im Gegensatz zu den Ansätzen mit 2-Phenylethyllithium (**1**) und 3-Phenylpropyllithium (**54**) besteht die Hauptreaktion beim 4-Phenylbutyllithium (**2**) demnach in der Bildung der entsprechenden Benzyl-lithiumverbindung **5**, die sich erstmalig bereits im ¹H-NMR-Spektrum durch ihre charakteristischen Signale zu erkennen gibt. Diese relativ schnelle Umlagerung zu **5** ohne die bei einer intermolekularen Metallierung in starkem Maße auftretenden Kernmetallierungsprodukte läßt sich nur mit einer intramolekularen 1,4-Protonverschiebung erklären.

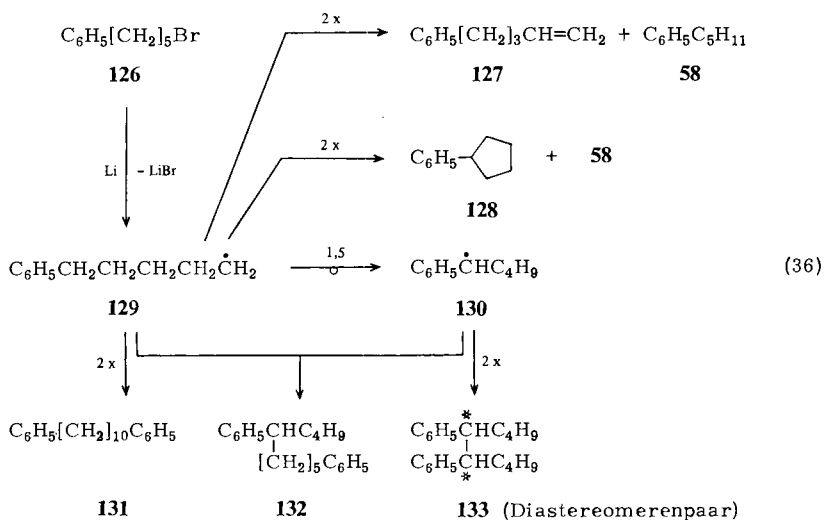
gegen in keinem der Ansätze eine Rolle, weil die metallierende Ausgangsverbindung **2** über die intramolekularen Protonverschiebungen schneller abreagiert.

5-Phenylpentyllithium

Schon die Versuche mit 3-Phenylpropyllithium (**54**) hatten ergeben, daß nach einmaler Ethyleneinlagerung eine 1,5-Protonverschiebung nach Gleichung (25) stattgefunden haben mußte. Diese Umlagerung sollte nun auf unabhängigem Wege untersucht werden und zwar ausgehend vom 5-Phenylpentylbromid (**126**), das wiederum sowohl im präparativen als auch im Mikromaßstab mit Lithium zur Reaktion gebracht wurde. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der beiden Ansätze sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Tab. 12. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Ansätze mit 5-Phenylpentyllithium (**82**)

	präparativer Ansatz	Ansatz im NMR-Röhrchen
Lösungsmittel	60 ml Et ₂ O	600 µl [D ₁₀]Et ₂ O
5-Phenylpentylbromid (126)	30 g (132 mmol)	227 mg (1 mmol)
Lithium	2.1 g (300 mmol)	ca. 30 mg (4 mmol)
Reaktionstemperatur	-30 °C	-30 °C
Ausbeute an 82	83%	95%
Aktivierungsmittel	21.4 ml (264 mmol) THF	165 µl (2 mmol) [D ₈]THF
Konzentration an 82	ca. 1.2 mol/l	ca. 1 mol/l
Halbwertszeit von 82	ca. 29 h	ca. 29 h



Die Halbwertszeit liegt zwar in derselben Größenordnung wie beim 3-Phenylpropyllithium (**54**) unter vergleichbaren Bedingungen, sie ist jedoch deutlich kürzer (vgl. Tab. 4, Ansatz 2). Beide Proben nahmen schon wenige Minuten nach THF-Zugabe die rote

Farbe der Benzylolithiumverbindungen an, die charakteristischen Signale des 1-Phenylpentyllithiums (**83**) waren jedoch nur im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der zweiten Probe zu erkennen. Die Intensität der Signale hatte hier nach fünf Stunden mit etwa 10% ihren Maximalwert erreicht, um dann langsam wieder abzunehmen. Das im undeuterten

Tab. 13. Gaschromatographische Analyse der Ansätze mit 5-Phenylpentyllithium (**82**)

Produkt	1. Ansatz [mol-%]			2. Ansatz nach 2 d silyliert	
	nach 4 d hydrolysiert	nach 4 d silyliert	nach 11 d silyliert		
a	57	0.27	0.22	0.29	0.15
	93	—	0.06	—	0.62
b	58	56.63	46.91	52.48	17.72
	134	—	5.23	0.03	34.22
	135	—	1.83	—	1.57
	136	—	0.73	—	0.76
	137	—	0.29	—	0.38
	150	—	0.07	—	4.07
c	84 /[D ₄]- 84	12.64	6.93	15.83	0.41
	151 /[D ₄]- 151	—	5.76	—	4.36
	59	11.46	6.80	13.42	—
	138	—	4.98	—	—
d	85	3.09	1.72	3.26	—
	139	—	1.29	—	—
	89	0.05	0.04	0.11	—
	60	3.00	1.61	3.27	—
	140	—	1.39	—	—
e	86	0.73	0.33	0.86	—
	141	—	0.41	—	—
	61	0.60	0.31	0.86	—
	142	—	0.33	—	—
f	143	—	—	—	2.63
	144	—	—	—	1.66
	[D ₄]- 145	—	—	—	0.18
g	155 /[D ₈]- 155	0.56	0.52	0.54	25.20
	[D ₈]- 154	—	—	—	2.98
h	146	0.36	0.41	0.41	0.76
	147	2.25	—	—	—
	148	—	3.65	0.37	0.55
i	127	1.12	0.94	1.11	0.10
	128	0.56	0.46	0.41	0.09
	131	4.03	4.10	4.11	1.10
	133	0.56/0.56	0.56/0.57	0.54/0.56	0.06/0.06
	132	1.27	1.30	1.28	0.32
	149	0.26	0.25	0.26	0.04
Summe		100.00	100.00	100.00	99.99

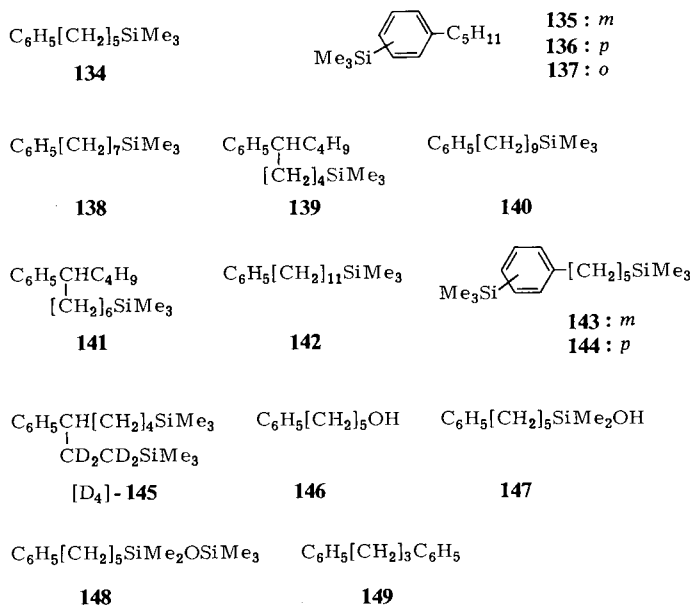
a = Produkte mit Propylbenzol (**57**) als Grundgerüst
 b = Produkte mit Pentylbenzol (**58**) als Grundgerüst
 c = Produkte mit Heptylbenzol (**59**) als Grundgerüst
 d = Produkte mit Nonylbenzol (**60**) als Grundgerüst
 e = Produkte mit Undecylbenzol (**61**) als Grundgerüst

f = zweifach silylierte Verbindungen
 g = nucleophile THF-Spaltungsprodukte
 h = Oxidations- und Schliffretaktionsprodukte
 i = Produkte aus Radikalnebenreaktionen

Lösungsmittel reichlich vorhandene Ethylen schiebt sich dagegen so rasch in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung ein, daß die Konzentration an **83** im ersten Ansatz von vornherein minimal bleibt (vgl. Gleichung (25)).

Die Unterschiede im Verhalten der beiden Ansätze zeigten sich auch nach der Aufarbeitung bei der GC-MS-Analyse der zahlreichen Reaktionsprodukte. Dazu wurde nach 4 Tagen jeweils eine Probe des ersten Ansatzes hydrolysiert und silyliert, der Rest wurde nach 11 Tagen silyliert. Den zweiten Ansatz versetzte man bereits nach zwei Tagen mit Chlortrimethylsilan, als im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch 4% des Umlagerungsproduktes **83** zu erkennen waren. In Tab. 13 sind die Ergebnisse aus der Analyse der verschiedenen Proben zusammengefaßt.

Die Radikalnebenprodukte dürften jeweils nach Gleichung (36) entstanden sein. Es fällt auf, daß außer dem üblichen Kopplungsprodukt **131** in beträchtlichem Maß auch die verzweigten Produkte **132** und **133** auftreten. Hier hat vor der Kopplung eine radikalische 1,5-Wasserstoffverschiebung stattgefunden, für die es in der Literatur²³⁻²⁵⁾ bereits mehrere Beispiele gibt. Analog der Disproportionierung des 3-Phenylpropylradikals (**55**) zum Cyclopropylbenzol (**63**) (Gleichung (14)) bildet sich auch hier neben dem üblichen Disproportionierungsprodukt **127** durch Cyclisierung das Cyclopentylbenzol (**128**).

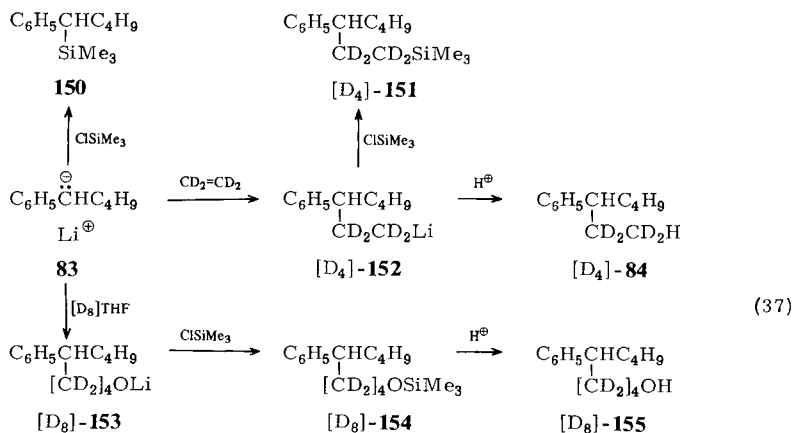


Das Hydrolysat enthält die beiden homologen Reihen von Ethyleneinlagerungsprodukten, die schon beim Ansatz von 3-Phenylpropyllithium (**54**) in THF auftraten und die in Abb. 1 graphisch dargestellt sind. Beide homologe Reihen, die bereits über 88% der Reaktionsprodukte ausmachen, haben etwa die gleiche Konzentration, woraus folgt, daß die 1,5-Protonverschiebung wiederum mit etwa gleicher Geschwindigkeit vor sich geht wie die Ethyleneinlagerung.

Die Ergebnisse der Silylierung zeigen, daß im ersten Ansatz nach vier Tagen noch etwas über fünf Prozent der Ausgangsverbindung (**82**) – angezeigt durch die Silylverbindung **134** – vorhanden sind. Die umgelagerte Benzyl lithiumverbindung **83** lagert dagegen sofort Ethylen ein; dadurch ist das entsprechende Silylderivat **150** praktisch nicht vorhanden, und auch das Produkt der nucleophilen THF-Spaltung **155** entsteht nur in Spuren.

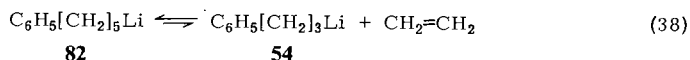
Im zweiten Ansatz ist dagegen die Zersetzung der Lösungsmittel infolge der Deuterierung stark verzögert⁴⁾. Dies zeigt sich schon an dem deutlich reduzierten Anteil an *n*-Pentylbenzol (**58**). Wegen der dadurch stark verminderten Konzentration des deuterierten Ethylens kann hier nur noch die durch die 1,5-Protonverschiebung entstehende, besonders reaktive Benzyl lithiumverbindung **83** langsam [D_4]Ethylen zu [D_4]-**152** einlagern (Gleichung (37)). Die übrigen Glieder der beiden homologen Reihen von Ethyleneinlagerungsprodukten lassen sich nicht mehr nachweisen.

Aber auch die Ethyleneinlagerung in **83** verläuft so langsam, daß bei der Aufarbeitung noch etwa vier Prozent **83** vorliegen (angezeigt durch die Silylverbindung **150**). Hauptfolgereaktion ist die nucleophile Spaltung des [D_8]THF – ganz im Gegensatz zum Ansatz mit undeuterierten Lösungsmitteln, wo diese Reaktion wegen der schnellen Ethyleneinlagerung kaum zum Zuge kam.



Die Kernmetallierungsprodukte (angezeigt durch die Silylderivate **135**, **136** und **137**) spielen mit insgesamt nicht einmal drei Prozent in keinem der Ansätze eine Rolle, und das Verhältnis der drei Produkte untereinander entspricht einer rein intermolekularen Metallierung.

Interessant ist dagegen das Auftreten von *n*-Propylbenzol (**57**) und dessen Lithiumderivat 3-Phenylpropyllithium (**54**) – angezeigt durch die Silylverbindung **93** – das für eine partielle Umkehrung der Ethyleneinlagerung nach Gleichgewicht (38) spricht (vgl. Gleichung (29)).



Wegen der sehr viel langsameren Reaktion mit den deuterierten Lösungsmitteln findet man im zweiten Ansatz zusätzlich einige zweifach metallierte Produkte – angezeigt durch die Silylverbindungen **143**, **144** und $[D_4]$ -**145** –, deren Konstitution jedoch nicht durch Vergleichssubstanzen abgesichert wurde.

Die restlichen Substanzen aus Tab. 13, z. B. das Oxidationsprodukt 5-Phenylpentanol (**146**) sowie die Schlifftreaktionsprodukte **147** und **148** entsprechen denen der früheren Ansätze.

Die gesuchte 1,5-Protonverschiebung hat also in jedem Falle stattgefunden, wenn auch deutlich langsamer als die 1,4-Verschiebung im 4-Phenylbutyllithium (**2**). Da im Ansatz mit undeuterierten Lösungsmitteln wegen der relativ raschen Lösungsmittelzersetzung die Ethylenkonzentration sehr hoch ist, reagiert das Umlagerungsprodukt **83** jedoch sofort unter Ethyleneinlagerung weiter, so daß als Folgeprodukte hier fast ausschließlich die verzweigten Ethyleneinlagerungsprodukte gefunden werden. In deuterierten Lösungsmitteln bildete sich dagegen eine Gleichgewichtskonzentration an **83** aus, die nach etwa 5 Stunden ihr Maximum mit 10 Prozent erreicht hatte. Neben der stark reduzierten Ethyleneinlagerung findet hier als Folgereaktion vor allem die nucleophile THF-Spaltung statt.

Ansätze mit Gemischen verschiedener ω -Phenylalkyllithiumverbindungen

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die Kettenlänge n der lithiumorganischen Ausgangsverbindungen einen entscheidenden Einfluß auf die intramolekulare Protonverschiebung nach Gleichung (5) hat. Um diesen Einfluß gut vergleichen zu können, sollten die Reaktionen unter exakt den gleichen Bedingungen ablaufen. Deswegen wurden die vier bisher getrennt untersuchten Verbindungen 2-Phenylethyllithium (**1**), 3-Phenylpropyllithium (**54**), 4-Phenylbutyllithium (**2**) und 5-Phenylpentyllithium (**82**) gemeinsam aus dem äquimolaren Gemisch der vier Bromide hergestellt.

Um möglichst optimale Bedingungen für die Umlagerung zu schaffen, wurde wieder im NMR-Röhrchen mit deuterierten Lösungsmitteln gearbeitet⁵⁾. Es wurden zwei Proben bereitet, wobei man jeweils 2 mmol des Bromidgemisches (je 0.5 mmol) mit etwa 5 mmol Lithiumpulver in 700 μ l $[D_{10}]Et_2O$ bei $-30^\circ C$ umsetzte. Dann wurden beide Proben zur Aktivierung mit 4 mmol $[D_8]THF$ versetzt. Die kernresonanzspektroskopisch bestimmten Ausbeuten betragen im ersten Ansatz 90% im zweiten sogar 98%. Die erste Probe wurde nach einer Stunde mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet, die zweite erst nach fünf Tagen.

Die gaschromatographische Analyse der silylierten Ansätze erwies sich als sehr schwierig, da sich infolge der vier Ausgangsverbindungen über 70 Reaktionsprodukte gebildet hatten, die selbst auf einer Kapillarsäule nicht mehr alle aufgetrennt wurden. Um dennoch die Konzentration aller Reaktionsprodukte angeben zu können, wurden die Gemische auf drei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Eine große Hilfe bei der Zuordnung der einzelnen Substanzen waren die bereits analysierten Gemische, ausgehend von einer einzigen lithiumorganischen Verbindung.

Um die intramolekulare *ortho*-Metallierung beim 3-Phenylpropyllithium (**54**) zu bestätigen, die im Gegensatz zum 2-Phenylethyllithium (**1**) vor allem nach Zusatz von TMEDA beobachtet worden war, wurde in einem weiteren Ansatz ein 1:1-Gemisch

von **1** und **54** in deuteriertem Diethylether hergestellt und mit TMEDA aktiviert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine Überlagerung der beiden Einzelspektren mit einer Konzentration von jeweils 45%, die Gesamtausbeute lag demnach bei 90%. Der Ansatz wurde bereits nach einem Tag silyliert, als noch knapp ein Viertel von jeder Ausgangsverbindung unzersetzt vorhanden war.

Ohne auf die Analysenergebnisse im einzelnen einzugehen¹⁵⁾, sind in Tab. 14 die Verhältnisse der verschiedenen Metallierungsprodukte in Abhängigkeit von der Kettenlänge zusammengestellt, wie sie sich aus den Konzentrationen der Silylderivate ergeben. Dabei ist die Konzentration des *para*-metallierten Produktes jeweils gleich 1.0 gesetzt.

Tab. 14. Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen monometallierten Produkte in Abhängigkeit von der Kettenlänge n der Ausgangsverbindungen **7**

Stellung der Metallierung		<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>ortho</i>	Benzyl
mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ aktiviert ^{a)}	$n = 2$	1.0	2.0	0.4	9.6
	3	1.0	2.0	3.6	4.0
	4	1.0	2.0	0.7	70.7
	5	1.0	2.2	0.2	40.4
mit TMEDA aktiviert ^{b)}	$n = 2$	1.0	2.2	0.7	1.9
	3	1.0	2.1	2.7	1.0

a) Nach 5 Tagen silyliert. – b) Nach 1 Tag silyliert.

Die Ergebnisse der Einzelansätze wurden danach vollauf bestätigt. Während das *m/p*-Verhältnis mit etwa 2:1 stets der Erwartung für eine intermolekulare Metallierung entspricht, sollte der Anteil der Metallierung in *ortho*- und Benzyl-Stellung mit steigender Kettenlänge kontinuierlich abnehmen, falls sich keine intramolekularen Vorgänge abspielen. Wie man Tab. 14 entnehmen kann, trifft dies jedoch nur für die *ortho*-Metallierung bei $n = 2$ und 5 zu, sowie für die Metallierung in Benzyl-Stellung bei $n = 2$ und 3. Der verhältnismäßig geringe Anteil an Benzylprodukt bei Metallierungen in Gegenwart von TMEDA ist aus der Literatur²⁶⁾ bekannt. Für den hohen Anteil an Benzylmetallierung mit $n = 4$ und 5 muß dagegen eine intramolekulare Umlagerung verantwortlich gemacht werden, wobei die 1,4-Protonverschiebung ($n = 4$) deutlich rascher abläuft als die 1,5-Verschiebung ($n = 5$). Auch der erhöhte Anteil an *ortho*-Produkt bei $n = 3$ und 4 kann mit einer intramolekularen Protonverschiebung nach Gleichung (28) und (34) erklärt werden, die allerdings wegen der im Vergleich zu Benzyllithiumverbindungen sehr viel geringeren thermodynamischen Stabilität von Aryllithiumverbindungen nur als Nebenreaktion auftritt.

Diskussion

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß Alkyllithiumverbindungen nach Aktivierung mit THF eine 1,4- oder eine 1,5-Wasserstoffverschiebung über eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette eingehen, wenn dabei eine thermodynamisch stabilere Benzyllithium-

verbindung entstehen kann. Die 1,4-Protonverschiebung läuft offensichtlich sehr viel schneller ab als die 1,5-Verschiebung, wie auch schon aus der unterschiedlichen Abnahme der jeweiligen Carbanionensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ausgangsverbindungen hervorgeht (Abb. 3).

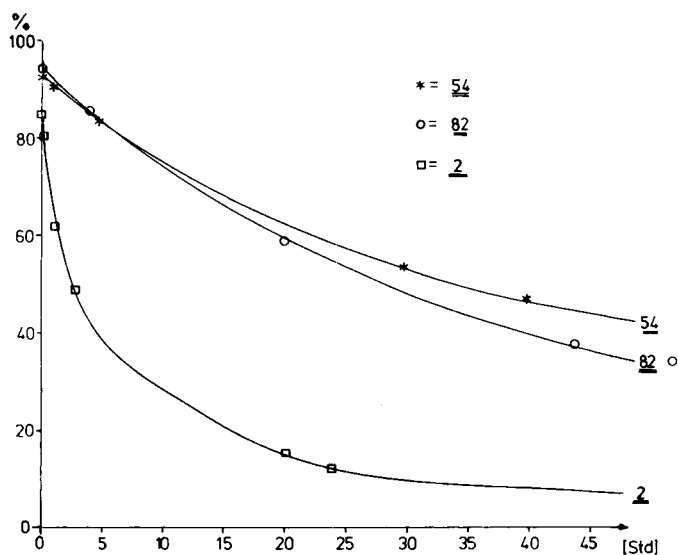


Abb. 3. Kernresonanzspektroskopisch verfolgte zeitliche Abnahme der Ausgangsverbindungen 3-Phenylpropyllithium (54), 4-Phenylbutyllithium (2) und 5-Phenylpentyllithium (82) jeweils nach THF-Zugabe

Dabei erfolgt die Abnahme von 3-Phenylpropyllithium (54) praktisch ausschließlich durch intermolekulare Reaktionen, jede schnellere zeitliche Abnahme erklärt sich durch eine intramolekulare Protonverschiebung. Leider war die direkte kernresonanzspektroskopische Verfolgung der Umlagerung nur im Falle der relativ schnellen 1,4-Protonverschiebung $2 \rightarrow 5$ gut möglich, da die entstehenden Benzylolithiumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln schnelle Folgereaktionen unter Einschubung von Ethylen eingehen. Durch Verwendung deuterierter Lösungsmittel läßt sich die Reaktion zwar stark zurückdrängen, es bleibt jedoch die langsame nucleophile Spaltung von THF als Folgereaktion.

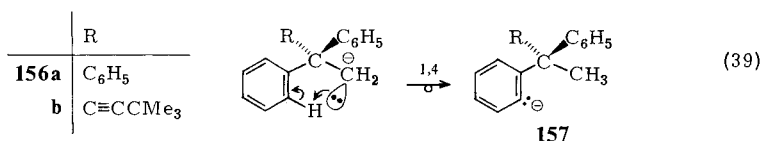
Um diese Folgereaktionen und andere Nebenreaktionen aufklären zu können, wurde meist mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet und eine gründliche gaschromatographische Produktanalyse vorgenommen. So ließen sich auch die verschiedenen Kernmetallierungsprodukte erfassen. Setzt man nun die durch intermolekulare Metallierung entstandenen Kernmetallierungsprodukte mit den Benzylolithiumverbindungen und deren Folgeprodukte in Beziehung, so erhält man eine gute interne Vergleichsmöglichkeit. Die Metallierung in Benzylstellung erfolgt nämlich mit *n*-Alkylbenzolen bei konstanten Bedingungen in einem festen Verhältnis zu den Kernmetallierungsprodukten, so daß ein deutlich höherer Anteil an Benzylverbindung eine zusätzliche intramolekulare Re-

aktion anzeigt. Allerdings muß man bei Langzeitversuchen berücksichtigen, daß der Anteil an Kernmetallierungsprodukten durch Protolyse langsam abnimmt, während die Konzentration der aus den Benzylolithiumverbindungen entstandenen Folgeprodukte weiterhin erkennbar bleibt.

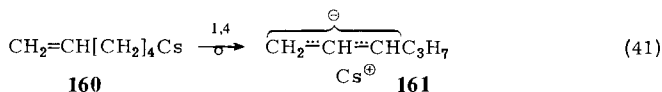
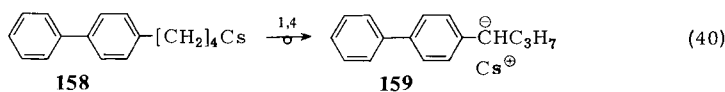
Es zeigt sich, daß das *m/p*-Verhältnis bei allen Ansätzen unabhängig von den Reaktionsbedingungen konstant bei etwa 2.1 liegt. Die hohen Konzentrationsverhältnisse der benzylsubstituierten Verbindung mit *n* gleich 4 oder 5 (Tab. 14) demonstriert das Vorliegen der intramolekularen 1,4- und 1,5-Protonverschiebung sehr deutlich. Je schneller die Protonverschiebung abläuft, desto weniger kommt die intermolekulare Metallierung zum Zuge.

Außer bei den benzyl-metallierten Produkten gibt es auch bei den *ortho*-metallierten Produkten in Abhängigkeit von der Kettenlänge *n* Abweichungen von den bei intermolekularer Metallierung zu erwartenden Werten. Bei einer Kettenlänge von 3 oder 4 zeigt die Tab. 14 z. B. für die *ortho*-metallierten Verbindungen einen deutlich zu hohen Anteil, der mit einer intramolekularen 1,5- oder 1,6-Wasserstoffverschiebung erklärt werden kann.

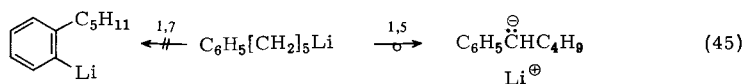
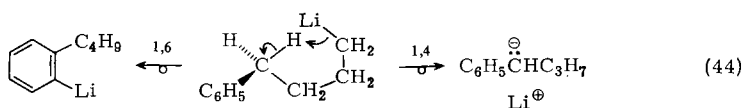
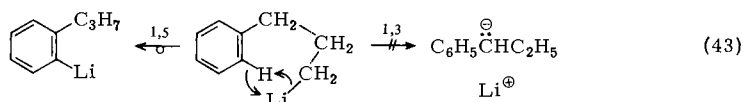
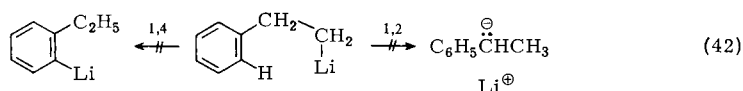
Auffällig ist, daß bei einer 1,ω-Protonumlagerung über eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette die Verschiebung über vier Methylgruppen optimal ist, während für die Verschiebung des arylischen *ortho*-Protons fünf dazwischenliegende Kohlenstoffe nötig sind. Dies liegt vermutlich an den beteiligten aromatischen sp²-Kohlenstoffatomen, die wegen der beiden 120°-Winkel für den Angriff des carbanionischen Zentrums am *ortho*-Proton ein weiteres Kettenatom erforderlich machen. Interessanterweise wird dieser Effekt offenbar durch die Einführung zweier Substituenten in die Benzylstellung kompensiert, wie die Umlagerung der Anionen **156a**⁹⁾ und **156b**¹⁰⁾ beweist, die möglicherweise auf die Verkleinerung des Winkels an dieser Stelle auf Grund der geminalen Gruppen zurückzuführen ist (Gleichung (39)).



Im Einklang mit unseren Ergebnissen stehen dagegen die 1,4-Protonverschiebungen in den cäsiumorganischen Verbindungen **158**²⁷⁾ und **160**²⁸⁾, die ebenfalls intramolekular verlaufen dürften. Man sollte erwarten, daß bei entsprechender Aktivierung – zumindest die Umlagerung nach Gleichung (40) – auch mit Lithium als Gegenion zu erreichen ist.



In den Gleichungen (42) bis (45) sind noch einmal die untersuchten Systeme und deren Möglichkeiten zur Carbanionen-Umlagerung durch intramolekulare Protonverschiebung zusammengestellt.



Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Siedepunkte sind unkorrigiert. – Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99.996%, Messer Griesheim) durchgeführt, das an BTS-Katalysator (BASF), Silicagel und Molekularsieb 4 Å (Merck) nachgereinigt worden war. – Etherische Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration an basischem Aluminiumoxid (Merck) von Peroxiden und Verunreinigungen befreit²⁹⁾, über Natriumalanat unter Argonatmosphäre aufbewahrt und vor der Verwendung frisch destilliert. – ¹H-NMR-Spektren: Gerät WP 80 (Bruker Physik, Karlsruhe). – Massenspektren: Gerät MAT 112 (Varian MAT, Bremen), für GC-MS-Analysen in Verbindung mit einem Gaschromatographen für Kapillarsäulen in offener Kopplung.

Quantitative gaschromatographische Analytik

Der Gaschromatograph L 350 (Siemens, Karlsruhe) mit FID war mit einem elektronischen Rechnerintegrator AUTOLAB I (Spectra Physics, Santa Clara, USA) verbunden. Folgende Glaskapillaren (WCOT Säulen; WGA, Griesheim) wurden eingesetzt: SILICON (OV 101, 30 m), UCON (75 H 90000, 25 m) und WG 11 (30 m). Meist wählte man ein Temperaturprogramm mit 4 min isothermer Vorheizzeit bei 80–180 °C und anschließender Erhöhung der Säulentemp. auf 220 °C (OV 101: 250 °C) mit einem Gradienten von 8 °C/min. Die Peakflächen der Substanzen, für die ein Vergleichspräparat vorlag, wurden mit den ermittelten stoffspezifischen Korrekturfaktoren³⁰⁾ multipliziert (Benzol als Vergleichssubstanz) und auf Molprozent umgerechnet. Die

Korrekturfaktoren der Verbindungen, von denen kein Vergleichspräparat existiert, wurden mit Hilfe ähnlicher Substanzen abgeschätzt. Bei den meisten Ansätzen wurden alle Verbindungen mit einer Konzentration von mehr als 0.1 Flächenprozent berücksichtigt und aufgeklärt. Peaks von mehr als einem Prozent wurden jedoch grundsätzlich nicht unterschlagen. Die Auswertung³⁰ der bei der quantitativen Gaschromatographie auftretenden Abweichungen zu verschiedenen Zeiten ergab für die meisten Peaks einen möglichen Fehler zwischen 1 und 2%. Bei sehr kleinen Peaks oder bei Peaks mit starkem Tailing kann der Fehler jedoch über 20% ausmachen. Dazu kommen noch die Fehler bei den Korrekturfaktoren, die bei einer Abschätzung ebenfalls 20% leicht erreichen können. Die ermittelten stoffspezifischen Korrekturfaktoren zeigten jedoch nur eine Standardabweichung zwischen 1 und 5%.

Ausgangssubstanzen

2-Phenylethylbromid (9) (EGA) und *3-Phenylpropylbromid (53)* (Merck) sind im Handel erhältlich und konnten nach der Destillation eingesetzt werden.

4-Phenylbutylbromid (101): 28.0 g (170 mmol) 4-Phenylbuttersäure (Aldrich) wurden zunächst nach einem Standardverfahren mit 6.6 g (172 mmol) Lithiumalanat reduziert. Man erhielt 20.1 g (79%) 4-Phenylbutanol (**119**) vom Sdp. 136–137°C/13 Torr (Lit.³¹) 134–135°C/12 Torr). Reinheit: 99.9% (GC). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.55 (m, CH₂-β und CH₂-γ), 2.53 (t, J = 6.7 Hz, ArCH₂), 3.46 (t, J = 5.7 Hz, OCH₂), 4.18 (s, OH), 7.07 (m, C₆H₅). – 19.0 g (127 mmol) **119** setzte man dann – ebenfalls nach einer Standardmethode – mit 13.8 g (51 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 21.0 g (61%) 4-Phenylbutylbromid (**101**) vom Sdp. 133–134°C/12 Torr (Lit.³²) 132–134°C/12 Torr). Reinheit: 99.9% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74 (m, CH₂-β und CH₂-γ), 2.56 (t, J = 6.7 Hz, ArCH₂), 3.30 (t, J = 6.6 Hz, BrCH₂), 7.15 (m, C₆H₅).

5-Phenylpentylbromid (126): Analog erhielt man aus 40.0 g (244 mmol) 5-Phenylpentanol (**146**) (Fluka) und 26.3 g (97 mmol) Phosphortribromid 36.5 g (66%) **126** vom Sdp. 87–88°C/0.05 Torr (Lit.³³) 83–84°C/0.01 Torr). Reinheit: 99.9% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04–1.20 (m, C(CH₂)₃C), 2.58 (t, J = 7.1 Hz, ArCH₂), 3.31 (t, J = 6.5 Hz, BrCH₂), 7.27 (m, C₆H₅).

Reaktionsansätze

Allgemeine Vorschrift: In das sorgfältig getrocknete und mit Argon gespülte Reaktionsgefäß, das mit Magnetrührer, Rückflußkühler, Tropftrichter, Argonanschluß und Quecksilberüberdruckventil versehen ist, wird unter leichtem Argongegenstrom das Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main) gegeben. Durch Zurückwägen des Vorratsgefäßes wird die eingesetzte Menge bestimmt. Nun gibt man soviel trockenen, argongesättigten Diethylether zu, daß das Lithiumpulver vollständig benetzt ist und ein Umrühren möglich ist. In den Tropftrichter füllt man dann unter Argongegenstrom eine etherische Lösung der berechneten Menge an Ausgangsbromid und tropft etwa 3% davon in den Reaktionskolben. Erst dann wird mit Hilfe eines Kühlbades auf –25°C bis –30°C gekühlt und die Lösung des Bromids unter starkem Rühren langsam zugetropft. Vor Zugabe des Aktivierungsmittels (THF oder TMEDA) rührt man die Reaktionslösung noch 10 min bei Raumtemperatur.

Bei den Ansätzen im Kernresonanzröhrchen, die in der Mikroapparatur⁵) durchgeführt werden, verfährt man analog. Dabei wird die Lösung des Bromides in deuteriertem Diethylether mit Hilfe einer gasdichten Hamilton-Spritze durch ein Septum zugegeben. Die Zugabe von TMS empfiehlt sich bei Alkylolithiumverbindungen nicht, da diese das TMS langsam metallieren⁴). Als Bezugssignale bieten sich hier die Restprotonensignale des deuterierten Diethylethers bei δ = 1.15 und 3.46 an oder die CH₃-Signale der jeweils entstehenden *n*-Alkylbenzole, die in unabhängigen

Messungen in Diethylether mit TMS korreliert werden können. Gut aufgelöste $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhält man oft erst nach dem Zuschmelzen und Zentrifugieren des Röhrchens³⁴).

Aufarbeitung durch Carboxylierung: In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten Kolben mit Magnetrührer werden etwa 200 ml absol. Diethylether vorgelegt. Durch den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben wird nun sorgfältig getrocknetes (Molekularsieb 4 Å) Kohlendioxid geleitet, das rasch in den Ether kondensiert. Man hält die gallertige Masse mit einem Kühlbad auf -70°C und tropft die zu carboxylierende Lösung unter heftigem Rühren durch einen Teflonschlauch zügig zu. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. und Entweichen des überschüssigen Kohlendioxids durch ein Quecksilberüberdruckventil wird aufgearbeitet und die Säurefraktion zur gaschromatographischen Analyse mit Diazomethan verestert. Diese Methode ist der Carboxylierung mit Trockeneis vorzuziehen, da man mit Trockeneis stets Feuchtigkeit in die Lösung einschleppt. Dennoch bleibt der Nachteil, daß manche lithiumorganischen Verbindungen nicht quantitativ mit Kohlendioxid reagieren, so daß die quantitative Auswertung der Ansätze relativ ungenau wird.

Aufarbeitung durch Silylierung: Man tropft bei Raumtemp. unter Argon langsam ein Moläquiv. frisch destilliertes Chlortrimethylsilan in die heftig gerührte Reaktionslösung, wobei die Lösung zum schwachen Sieden kommt. Nach 15 min. Rühren wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumchloridlösung hydrolysiert, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

2-Phenylethyllithium (1)

1. *Ansatz* (im Kolben): 46.3 g (0.25 mol) 2-Phenylethylbromid (9), 4.1 g (0.59 mol) Lithium in 100 ml Diethylether. Die Aufarbeitung erfolgte 20 h nach Zugabe von 25 ml THF durch Silylierung.

2. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 258 mg (1.5 mmol) 9, 26 mg (3.7 mmol) Lithium in 600 μl $[\text{D}_8]\text{THF}$. Die Probe wurde nach 15 Tagen silyliert. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -0.60$ (t, $J = 9.1$ Hz, LiCH_2), 2.90 (t, $J = 9.1$ Hz, ArCH_2), 7.26 (m, C_6H_5). Das *Silylierungsprodukt* 1-Trimethylsilyl-2-phenylethan (25) wurde auch getrennt dargestellt aus 18.5 g (100 mmol) 9, 1.5 g (220 mmol) Lithium und 9.3 g (101 mmol) Chlortrimethylsilan. Ausb. 15.2 g (85%) 25 vom Sdp. $94^\circ\text{C}/14$ Torr (Lit. ³⁵) $101^\circ\text{C}/20$ Torr. – Reinheit: 99.7% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.03$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.83 (m, SiCH_2), 2.58 (m, ArCH_2), 7.08 (m, C_6H_5).

3-Phenylpropyllithium (54)

1. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 247 mg (1.2 mmol) 3-Phenylpropylbromid (53), 24 mg (3.4 mmol) Lithium in 500 μl Diethylether, nach 1 Woche hydrolysiert.

2. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 235 mg (1.2 mmol) 53, 27 mg (3.8 mmol) Lithium in 400 μl Diethylether, mit 200 μl (2.5 mmol) THF aktiviert. Das NMR-Röhrchen wurde sofort nach der Zugabe von THF abgeschmolzen und die Probe 2 Wochen später hydrolysiert.

3. *Ansatz* (im Kolben): 20.0 g (0.10 mol) 53, 1.7 g (0.24 mol) Lithium in 200 ml THF. Nach 10 min wurden 50 ml hydrolysiert, nach 2 d jeweils 50 ml hydrolysiert und carboxyliert.

4. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 260 mg (1.3 mmol) 53, 22 mg (3.1 mmol) Lithium in 500 μl $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = -0.95$ (t, $J = 8.9$ Hz, LiCH_2), 1.73 (m, $\text{CH}_2\text{-}\beta$), 2.57 (t, $J = 7.5$ Hz, ArCH_2), 7.15 (m, C_6H_5).

Das NMR-Röhrchen wurde nach Zugabe von 400 μl (2.9 mmol) TMEDA abgeschmolzen und die Probe 5 d später mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet.

Das *Silylierungsprodukt* 3-Phenyl-1-trimethylsilylpropan (**93**) wurde wiederum getrennt dargestellt aus 8.0 g (40 mmol) **53**, 0.7 g (100 mmol) Lithium und 4.8 g (44 mmol) Chlortrimethylsilan. Ausb. 5.0 g (65%) **93** vom Sdp. 99.5 °C/14 Torr (Lit.³⁶ 119 °C/36 Torr). – Reinheit: 98.7% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.03 (s, Si(CH₃)₃), 0.48 (m, SiCH₂), 1.71 (m, CH₂-β), 2.56 (t, *J* = 7.7 Hz, ArCH₂), 7.06 (m, C₆H₅).

4-Phenylbutyllithium (2)

1. *Ansatz* (im Kolben): 31.0 g (0.15 mol) 4-Phenylbutylbromid (**101**), 2.2 g (0.31 mol) Lithium in 50 ml Diethylether, mit 24.4 ml (0.3 mol) THF aktiviert. Dem Ansatz wurden jeweils vor, 3 min nach und 3 h nach THF-Zugabe 20 ml entnommen und carboxyliert.

2. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 40 mg (0.188 mmol) **101**, 10 mg (1.4 mmol) Lithium in 600 µl [D₁₀]Et₂O, mit 350 µl (4.27 mmol) [D₈]THF aktiviert. Die Probe wurde 1 h nach Zugabe von [D₈]THF silyliert. – ¹H-NMR ([D₁₀]Et₂O/[D₈]THF): δ = -0.95 (t, *J* = 8.5 Hz, LiCH₂), 1.33–1.83 (m, CH₂-β und CH₂-γ), 2.63 (t, *J* = 7.1 Hz, ArCH₂), 7.20 (m, C₆H₅).

Das *Silylierungsprodukt* 4-Phenyl-1-trimethylsilylbutan (**33**) wurde getrennt dargestellt aus 3.0 g (14 mmol) **101**, 0.3 g (42 mmol) Lithium und 1.5 g (14 mmol) Chlortrimethylsilan. Ausb. 1.5 g (50%) **33** vom Sdp. 127 °C/14 Torr (Lit.³⁶ 146 °C/30 Torr). – Reinheit: 98.3% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.03 (s, Si(CH₃)₃), 0.49 (m, SiCH₂), 1.51 (m, CH₂-β und CH₂-γ), 2.54 (t, *J* = 7.7 Hz, ArCH₂), 7.05 (m, C₆H₅).

5-Phenylpentyllithium (82)

Reaktionsbedingungen: vgl. Tab. 12. – ¹H-NMR ([D₁₀]Et₂O): δ = -0.95 (t, *J* = 8.5 Hz, LiCH₂), 1.20–1.93 (m, C[CH₂]₃C), 2.65 (t, *J* = 7.2 Hz, ArCH₂), 7.25 (m, C₆H₅).

Das *Silylierungsprodukt* 5-Phenyl-1-trimethylsilylpentan (**134**) wurde getrennt dargestellt aus 5.0 g (22 mmol) 5-Phenylpentylbromid (**126**), 0.4 g (57 mmol) Lithium und 2.5 g (23 mmol) Chlortrimethylsilan. Ausb. 3.0 g (62%) vom Sdp. 139 °C/15 Torr. – Reinheit: 99.2% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.03 (s, Si(CH₃)₃), 0.49 (m, SiCH₂), 1.32–1.96 (m, C[CH₂]₃C), 2.54 (t, *J* = 7.7 Hz, ArCH₂), 7.05 (m, C₆H₅).

Gemische verschiedener ω-Phenylalkyllithiumverbindungen (jeweils im NMR-Röhrchen)

1. *Ansatz*: 422 mg (2.05 mmol) eines äquimolaren Gemisches aus **9**, **53**, **101** und **126**, 36 mg (5.1 mmol) Lithium in 700 µl [D₁₀]Et₂O, mit 330 µl (4.0 mmol) [D₈]THF aktiviert. Der Ansatz wurde 1 h nach THF-Zugabe silyliert.

2. *Ansatz*: 403 mg (1.95 mmol) des Bromidgemisches, 39 mg (5.6 mmol) Lithium in 650 µl [D₁₀]Et₂O, mit 320 µl (3.9 mmol) [D₈]THF aktiviert. Der Ansatz wurde 5 d nach THF-Zugabe silyliert.

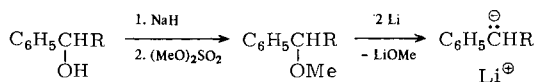
3. *Ansatz*: 185 mg (1.0 mmol) **9**, 199 mg (1.0 mmol) **53**, 38 mg (5.4 mmol) Lithium in 600 µl [D₁₀]Et₂O, mit 300 µl (2.4 mmol) TMEDA aktiviert. Die Probe wurde 1 d nach Zugabe von TMEDA mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet.

Vergleichspräparate

Es wird aus jeder Verbindungsklasse jeweils nur ein Vertreter beschrieben. Die homologen und isomeren (*o*, *m*, *p*) Verbindungen werden analog dargestellt.

Benzyllithiumverbindungen

Die 1-Phenylalkyllithiumverbindungen wurden durch Spaltung³⁷⁾ der entsprechenden Benzylmethyl-ether mit Lithium hergestellt, nach dem Schema:

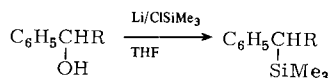


1-Phenylpropyllithium (52): Nach einer Standardmethode bereite man zunächst aus 40.0 g (294 mmol) 1-Phenylpropanol (EGA), 7.2 g (300 mmol) Natriumhydrid und 40.1 g (318 mmol) Dimethylsulfat 23.0 g (52%) 1-Methoxy-1-phenylpropan vom Sdp. 74°C/18 Torr (Lit.³⁸) 76–77°C/14 Torr). – Reinheit: 98.9% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, CH₃), 1.50–1.92 (m, CH₂), 3.20 (s, OCH₃), 4.03 (t, *J* = 7.0 Hz, CH), 7.29 (m, C₆H₅). Die Zieglerische Etherspaltung³⁷ zu **52** wurde dann in [D₁₀]Et₂O bei Rückflußtemp. vorgenommen. – ¹H-NMR ([D₁₀]Et₂O): δ = 0.92 (t, *J* = 7.1 Hz, CH₃), 1.87 (m, *J* = 5.7/7.1, CH₂), 2.17 (t, *J* = 5.7 Hz, ArCHLi), 5.40 (t, *J* = 7.0 Hz, *p*-H), 5.85 (d, *J* = 8.3 Hz, *o*-H), 6.53 (dd, *J* = 8.3/7.0, *m*-H).

1-Phenylbutyllithium (5): Diese Benzylithiumverbindung wurde entsprechend aus 1-Phenylbutanol (Fluka) über 1-Methoxy-1-phenylbutan (**103**) dargestellt. – ¹H-NMR ([D₁₀]Et₂O): δ = 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.16–1.66 (m, CH₂-γ), 1.71–2.03 (m, CH₂-β), 2.32 (t, *J* = 5.7 Hz, ArCHLi), 5.40 (t, *J* = 7.0 Hz, *p*-H), 5.86 (d, *J* = 8.0 Hz, *o*-H), 6.53 (dd, *J* = 8.0/7.0, *m*-H).

Benzylische Silylverbindungen

Die Silylderivate der Benzylithiumverbindungen wurden auf unabhängigem Weg in Anlehnung an eine Literaturvorschrift³⁹ aus dem entsprechenden Benzylalkohol dargestellt. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das dort verwendete Magnesium in HMPT durch Lithium in THF zu ersetzen:



In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer werden 0.3 mol des entsprechenden Benzylalkohols unter Argon in eine heftig gerührte Mischung von 1 mol Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main) und 300 ml THF relativ rasch eingetragen. Dann werden 0.6 mol Chlortrimethylsilan langsam zugetropft, wobei die Farbe der Lösung zwischen Tiefrot und Hellgrün wechselt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht und schließlich unter Kühlung vorsichtig hydrolysiert. Nach dem Ansäuern trennt man die etherische Phase ab, ethert die wäßrige zweimal aus und wäscht die vereinigten etherischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Destillation gereinigt. Man erhielt jeweils farblose Flüssigkeiten.

1-Phenyl-1-trimethylsilylethan (26): Aus 30.0 g (246 mmol) 1-Phenylethanol, 5.7 g (820 mmol) Lithium und 54.2 g (500 mmol) Chlortrimethylsilan erhielt man 23.4 g (87%) **26** vom Sdp. 88°C/16 Torr (Lit.⁴⁰) 103–104.5°C/32 Torr). – Reinheit: 98.7% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (s, Si(CH₃)₃), 1.33 (d, *J* = 7.6 Hz, CH₃), 2.15 (q, *J* = 7.6 Hz, CH), 7.02–7.50 (m, C₆H₅).

1-Phenyl-1-trimethylsilylpropan (97): Aus 10.0 g (73 mmol) 1-Phenylpropanol (EGA), 1.7 g (245 mmol) Lithium und 16.3 g (150 mmol) Chlortrimethylsilan erhielt man 11.5 g (82%) **97** vom Sdp. 92°C/14 Torr (Lit.³⁶) 112°C/35 Torr). – Reinheit: 98.2% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (s, Si(CH₃)₃), 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, CH₃), 1.89–2.13 (m, CHCH₂), 7.04–7.48 (m, C₆H₅).

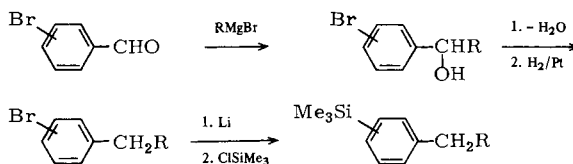
1-Phenyl-1-trimethylsilylbutan (114): Aus 15.0 g (100 mmol) 1-Phenylbutanol (Fluka), 2.4 g (343 mmol) Lithium und 22.8 g (210 mmol) Chlortrimethylsilan erhielt man 12.0 g (59%) **114** vom

Sdp. 112 °C/14 Torr (Lit. ³⁶) 129 °C/30 Torr). – Reinheit: 98.4% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (s, Si(CH₃)₃), 0.85 (m, CH₃), 1.09–1.37 (m, CH₂-γ), 1.72–2.20 (m, CHCH₂), 7.02–7.51 (m, C₆H₅).

1-Phenyl-1-trimethylsilylpentan (**150**): Aus 5.0 g (30 mmol) 1-Phenylpentanol, 0.7 g (100 mmol) Lithium und 7.1 g (65 mmol) Chlortrimethylsilan erhielt man 2.8 g (44%) **150** vom Sdp. 123 °C/14 Torr. – Reinheit: 97.8% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 (s, Si(CH₃)₃), 1.84 (m, CH₃), 1.04–1.42 (m, CH₂-γ und CH₂-δ), 1.61–2.11 (m, CHCH₂), 7.03–7.50 (m, C₆H₅).

Silylderivate von Kernmetallierungsprodukten

Diese Silylierungsprodukte wurden auf unabhängigem Weg nach Literaturvorschriften^{41,42} synthetisiert und zwar nach dem Schema:



1-Ethyl-3-trimethylsilylbenzol (**36**): Zunächst bereitete man aus 8.0 g (43 mmol) *m*-Brombenzaldehyd, 5.0 g (53 mmol) Methylbromid und 1.4 g (58 mmol) Magnesium 5.0 g (62%) 1-(3-Bromphenyl)ethanol vom Sdp. 97 °C/0.4 Torr (Lit. ⁴¹) 105–110 °C/2–3 Torr). 4.0 g (21 mmol) davon wurden dehydratisiert und anschließend hydriert. Man erhielt 1.8 g (46%) 3-Brom-1-ethylbenzol vom Sdp. 85–86 °C/20 Torr (Lit. ⁴³) 200–208 °C). Davon setzte man 1.5 g (8 mmol) mit 200 mg (28 mmol) Lithium und 1.3 ml (10 mmol) Chlortrimethylsilan um und erhielt 1.1 g (75%) **36** vom Sdp. 87 °C/14 Torr (Lit. ⁴⁴) 202 °C). – Reinheit: 98.6% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.22 (s, Si(CH₃)₃), 1.20 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₃), 2.58 (q, *J* = 7.5 Hz, ArCH₂), 7.07–7.38 (m, C₆H₄).

Die anderen *o*-, *m*- und *p*-Trimethylsilyl-alkylbenzole wurden analog erhalten.

- 1) Auszugsweise vorgetragen auf der "IXth International Conference on Organometallic Chemistry" in Dijon 1979; vgl. Abstracts of Papers S. A 60. Teil II siehe Lit. ²).
- 2) A. Maercker, M. Eckers und M. Passlack, *J. Organomet. Chem.* **186**, 193 (1980).
- 3) A. Maercker und J. Troesch, *J. Organomet. Chem.* **102**, C 1 (1975).
- 4) A. Maercker und W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **747**, 70 (1971).
- 5) A. Maercker und K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **756**, 43 (1972); vgl. Information Nr. 25 der Fa. Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, D-6238 Hofheim (Taunus).
- 6) C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.* **35**, 10 (1970).
- 7) V. R. Sandel und H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2328 (1963).
- 8) F. Freije, G. Schat, R. Mierop, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, *Heterocycles* **7**, 237 (1977).
- 9) H. E. Zimmerman und A. Zweig, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1196 (1961).
- 10) E. Grovenstein jr., K.-W. Chiu und B. B. Patil, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5848 (1980).
- 11) W. N. Smith in A. W. Langer, (Ed.), *Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds*, S. 33, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 1974.
- 12) R. G. Pearson und J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967).
- 13) A. Rembaum, S.-P. Siao und N. Indictor, *J. Polymer Sci.* **56**, S 17 (1962).
- 14) J. Troesch, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1974.
- 15) Einzelheiten: M. Passlack, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1979.
- 16) J. A. Ladd, *Spectrochim. Acta* **22**, 1157 (1966); J. A. Ladd und J. Parker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 930.
- 17) P. L.-F. Chang und D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.* **34**, 2791 (1969).
- 18) G. G. Eberhardt und W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **29**, 2928 (1964).
- 19) T. Holm, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **32**, 162 (1978).

- 20) A. W. Langer jr., *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **27**, 741 (1965).
- 21) A. J. Chalk und T. J. Hoogeboom, *J. Organomet. Chem.* **11**, 615 (1968).
- 22) Vgl. D. F. DeTar und C. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4296 (1956).
- 23) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller und M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4076 (1961).
- 24) H. Itzel und H. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 563.
- 25) N. A. Kuz'mina, E. C. Chukovskaya und R. K. Freidlina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 315.
- 26) C. G. Screttas, J. F. Eastham und C. W. Kamienski, *Chimia* **24**, 109 (1970).
- 27) E. Grovenstein jr. und S. Akabori, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4620 (1975).
- 28) J. F. Garst, J. A. Pacifici, C. C. Felix und A. Nigam, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5974 (1978).
- 29) G. Hesse, *Chromatographisches Praktikum*, S. 55, Akad. Verlagsges., Frankfurt am Main 1968.
- 30) R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., Bd. IV, S. 2, Quantitative Auswertung, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
- 31) H. Normant, *C. R. Acad. Sci.* **226**, 733 (1948).
- 32) H. E. Carter, *J. Biol. Chem.* **108**, 619 (1935).
- 33) R. Wild und M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **57**, 452 (1974).
- 34) A. Maercker, *Chem.-Ztg.* **97**, 361 (1973).
- 35) J. L. Speier, J. A. Webster und G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 974 (1957).
- 36) M. C. Musolf und J. L. Speier, *J. Org. Chem.* **29**, 2519 (1964).
- 37) Vgl. H. Gilman und H. A. McNinch, *J. Org. Chem.* **26**, 3723 (1961).
- 38) F. Straus und A. Berkow, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 152 (1913).
- 39) C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès und R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **91**, 279 (1975).
- 40) S. Nozakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **29**, 784 (1956).
- 41) C. G. Overberger, J. H. Saunders, R. E. Allen und R. Gander, *Org. Synth., Coll. Vol. 3*, 200 (1955).
- 42) C. G. Overberger und J. H. Saunders, *Org. Synth., Coll. Vol. 3*, 204 (1955).
- 43) J. H. Brown und C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1176 (1937).
- 44) R. G. Severson und R. J. Rosscup, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4552 (1954).

[195/81]