

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

Zur Reaktionsweise von ω,ω -Diphenylalkyllithiumverbindungen: Beweis für eine intramolekulare Ummetallierung durch Kreuzungsversuche mit isotopenmarkiertem Ausgangsmaterial

Adalbert Maercker* und Michael Passlack

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

Eingegangen am 2. Juni 1982

3,3-Diphenylpropyllithium (2) und 2-(9-Fluorenyl)ethylolithium (43) erleiden keine 1,3-Protonverschiebung sondern spalten Ethylen ab. 4,4-Diphenylbutyllithium (19) in etherischer Lösung läßt sich dagegen durch Zugabe von THF in 1,1-Diphenylbutyllithium (18) umlagern. Die Halbwertszeit der 1,4-Protonverschiebung beträgt etwa 4 Minuten. Der Beweis für den intramolekularen Verlauf der Ummetallierung gelang durch Kreuzungsversuche mit spezifisch deuteriertem Ausgangsmaterial. Die 1,5-Protonverschiebung beim 5,5-Diphenylpentyllithium (12) erfolgt langsamer als die 1,4-Verschiebung beim 4,4-Diphenylbutyllithium (19). Die Umlagerung gelingt auch in reinem Diethylether, jedoch mit einer Halbwertszeit von etwa 2 Tagen. Nur 3-(9-Fluorenyl)propyllithium (41) lagert sich in Diethylether bereits bei -30°C spontan um, wobei unter 1,4-Protonverschiebung 9-Propyl-9-fluorenyllithium (42) entsteht. Eine 1, ω -Phenylwanderung nach Grovenstein-Zimmerman konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

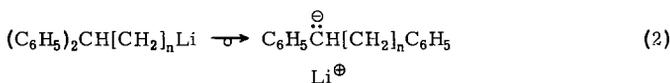
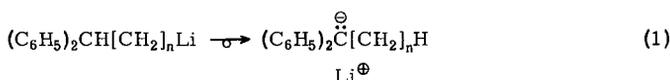
Carbanion Rearrangements by Intramolecular 1, ω Proton Shifts, IV ¹⁾

The Reaction of ω,ω -Diphenylalkyllithium Compounds: Proof for an Intramolecular Transmetalation Reaction by Crossover Experiments Using Isotopic Labeled Starting Material

3,3-Diphenylpropyllithium (2) and 2-(9-fluorenyl)ethylolithium (43) do not show a 1,3 proton shift but split off ethylene. On the other hand 4,4-diphenylbutyllithium (19) in diethyl ether can be forced to rearrange to 1,1-diphenylbutyllithium (18) by the addition of THF. The half reaction time for this 1,4 proton shift was found to be about 4 minutes. Proof for the intramolecular character of this transmetalation reaction was obtained by crossover experiments with specifically deuterated starting material. The 1,5 proton shift with 5,5-diphenylpentyllithium (12) occurs considerably slower than the 1,4 shift with 4,4-diphenylbutyllithium (19). The rearrangement also takes place in pure diethyl ether although with a half reaction time of about 2 days. Only 3-(9-fluorenyl)propyllithium (41) in diethyl ether spontaneously shows rearrangement already at -30°C , whereby 9-propyl-9-fluorenyllithium (42) is formed by a 1,4 proton shift. A 1, ω phenyl migration according to Grovenstein-Zimmerman in no case could be observed.

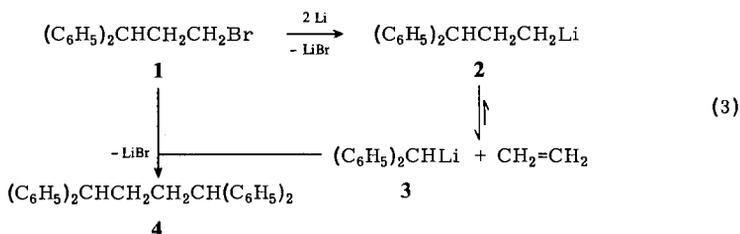
Während bei Carbeniumionen die intramolekulare Wanderung von Wasserstoff zum Nachbaratom – die sogenannte 1,2-Hydridverschiebung – weit verbreitet und auch gut untersucht ist, konnte eine entsprechende Umlagerung bei Carbanionen bisher nicht beobachtet werden. Dies hat stereoelektronische Ursachen. Im Anion kann der

Wasserstoff nämlich nur als Proton wandern, was einen intramolekularen Angriff „von der Rückseite“ erforderlich macht. Auch eine intramolekulare 1,3-Protonverschiebung konnte nicht nachgewiesen werden²⁾. Erst über mehrere Atome findet bei entsprechender Stabilisierung des entstehenden Carbanions intramolekulare Protonwanderung statt. Bisherige Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen haben gezeigt, daß bereits die stabilisierende Wirkung einer Phenyl-²⁾ oder Silyl-Gruppe³⁾ auf das entstehende Anion ausreicht, um eine 1,4- oder 1,5-Protonverschiebung zu ermöglichen. Bei Aktivierung mit Tetrahydrofuran (THF) ergeben sich dabei jedoch Reaktionszeiten von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen. Es sollte daher versucht werden, durch die Einführung einer zweiten Phenylgruppe in die ω-Stellung diese Protonverschiebungen zu beschleunigen, wobei nach Gleichung (1) Benzhydryllithium-Derivate zu erwarten waren. Daneben mußte jedoch auch mit einer Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung⁴⁾ (Gleichung (2)) gerechnet werden.



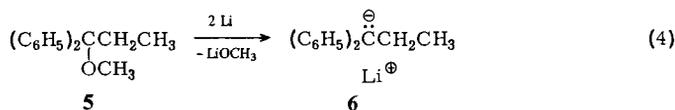
3,3-Diphenylpropyllithium

Beim 3-Phenylpropyllithium hatte man zwar keine intramolekulare 1,3-Protonverschiebung beobachtet, wohl aber die langsame 1,5-Verschiebung eines *ortho*-Protons²⁾. Zu einem völlig anderen Ergebnis führte die Umsetzung von 3,3-Diphenylpropylbromid (**1**) mit Lithium in THF (Gleichung (3)). Anstelle einer lithiumorganischen Verbindung entstand 1,1,4,4-Tetraphenylbutan (**4**) mit 85% Ausbeute. Offenbar spaltet das entstehende 3,3-Diphenylpropyllithium (**2**) sofort Ethylen ab unter Bildung von Benzhydryllithium (**3**), das dann mit weiterem Ausgangsbromid **1** zu **4** koppelt. Selbst wenn man bei -60°C arbeitet, läßt sich die Fragmentierung von 3,3-Diphenylpropyllithium (**2**) in THF nicht verhindern. Daß es sich dabei um ein echtes Gleichgewicht handelt, konnte durch Umsetzung von Benzhydryllithium (**3**) in THF mit Ethylen unter Druck gezeigt werden. Neben 57% unverändertem **3** waren 36.5% Folgeprodukte von **2** im Reaktionsgemisch nachweisbar.



Interessanterweise gelingt die Darstellung von 3,3-Diphenylpropyllithium (**2**) nach Gleichung (3) bei -40°C , wenn man anstelle von THF Diethylether als Lösungsmittel

verwendet. Die Intensität des α -Methylen-Triplets im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = -0.99$ bezogen auf die zehn aromatischen Protonen ergab eine Ausbeute von 68% neben etwa 15% 1,1-Diphenylpropan. Erst oberhalb von -20°C nahm die Lösung unter starker Gasentwicklung die tiefrote Farbe des mesomeriestabilisierten Benzhydryllithiums (3) an. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war dann völlig verschieden von dem des ebenfalls tiefroten 1,1-Diphenylpropyllithiums (6), das im Falle einer 1,3-Protonverschiebung nach Gleichung (1) ($n = 2$) entstanden wäre. Ein Vergleichspräparat wurde auf unabhängigem Weg nach Gleichung (4) synthetisiert.



Die Aromatensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Benzhydryllithiums (3) in THF waren bereits aus der Literatur⁵⁾ bekannt. Sie sind in Diethylether um nahezu 0.5 ppm nach tiefem Feld verschoben. Der Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 6 in Diethylether ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Zuordnung der Signale läßt sich der Tab. 1 entnehmen.

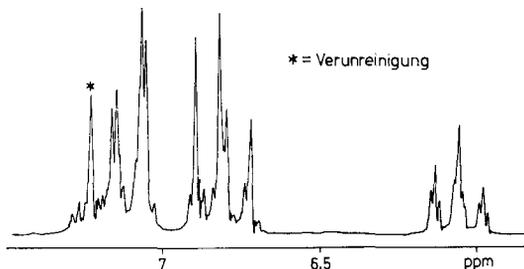


Abb. 1. Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 1,1-Diphenylpropyllithium (6) in $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$

Tab. 1. Zuordnung der aromatischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 1,1-Diphenylpropyllithium (6) in $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
<i>ortho</i>	7.12	dd	$J_{o-m} = 7.9$
<i>meta</i>	6.81	dd	$J_{m-p} = 6.1$
<i>para</i>	6.06	tt	$J_{o-p} = 1.1$
C_6H_5 von Kohlenwasserstoffen	7.24	m	

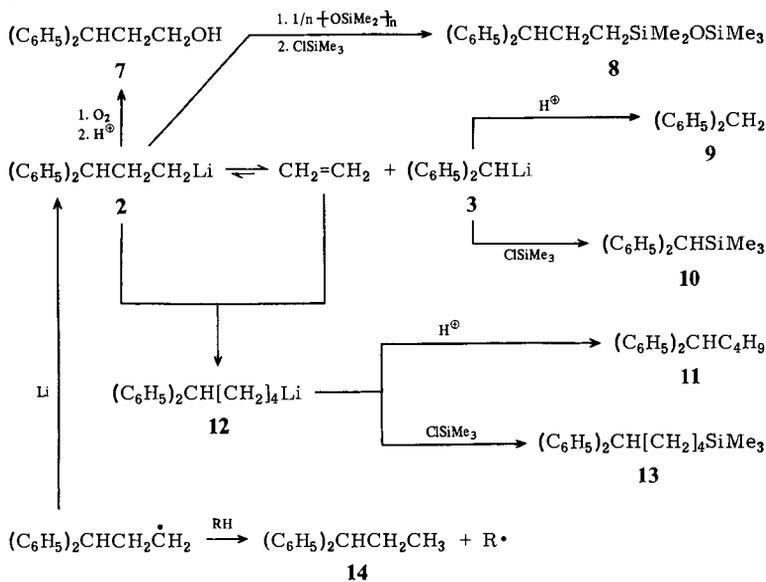
Die kernresonanzspektroskopischen Befunde wurden nach der Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan durch die GC-MS-Analyse bestätigt und ergänzt. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Analyse zusammengestellt. GC-Peaks mit einer Peakfläche von weniger als 0.1% wurden dabei nicht berücksichtigt.

Tab. 2. Gaschromatographische Analyse des silylierten Ansatzes von 3,3-Diphenylpropyllithium (2) nach der Ethylenabspaltung

Produkt	Konz. [mol-%]	Produkt	Konz. [mol-%]
1	1.17	10	71.82
4	7.75	11	0.16
7	1.04	13	0.13
8	0.93	14	15.10
9	1.33		

Die Produkte dürften nach Gleichung (3) und Schema 1 entstanden sein. Hauptprodukt mit 71,8% ist das Silylderivat 10 des Benzhydryllithiums (3). Vom Silylderivat der Ausgangsverbindung 2 ist dagegen keine Spur zu finden, da das Gleichgewicht der Ethylenabspaltung offenbar vollständig auf der Seite der Endprodukte liegt. Dies steht im Gegensatz zu Benzyllithium, das sich bereitwillig an Ethylen addiert⁶. 3,3,3-Triphenylpropyllithium verhält sich dagegen erwartungsgemäß wie 2⁷. Ein kleiner Teil der Ausgangsverbindung 2 hat jedoch das bei der Fragmentierung frei werdende Ethylen zu 12 eingelagert⁸, so daß man 1,1-Diphenylpentan (11) und das Silylderivat 13 nachweisen konnte.

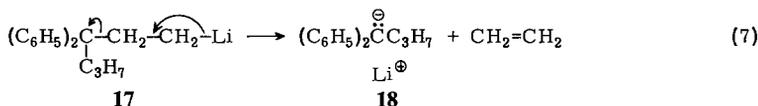
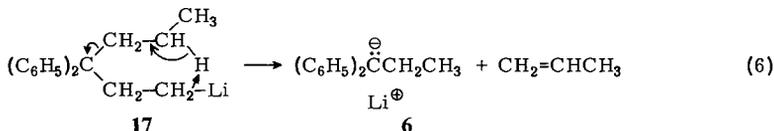
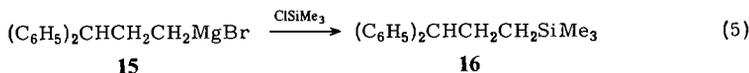
Schema 1



Als weitere Folgeprodukte von 2 fand man geringe Mengen an Oxidationsprodukt 7 – verursacht durch Spuren von Sauerstoff – sowie an 8, dem silylierten Reaktionsprodukt mit Schliffett². Die 15% 1,1-Diphenylpropan (14) waren dagegen nach den ¹H-NMR-spektroskopischen Ergebnissen schon gleich nach der Synthese vorhanden und sind somit auf Radikalnebenreaktionen bei der Darstellung von 2 zurückzuführen.

Hinweise auf eine 1,3-Protonverschiebung oder Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung nach Gleichung (1) und (2) gibt es nicht.

Interessanterweise bleibt die entsprechende Grignardverbindung **15** selbst nach Zugabe von THF stabil. Es tritt weder Umlagerung noch Ethylenabspaltung ein, bei der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan erhält man vielmehr ausschließlich das Silylierungsprodukt **16** (Gleichung (5)).



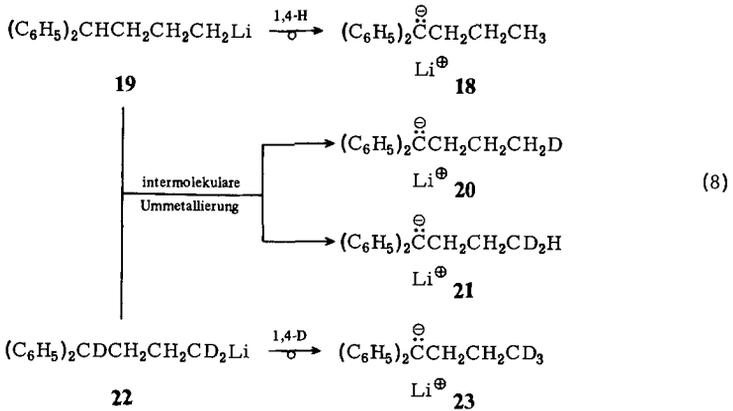
Eine weitere theoretisch denkbare Stabilisierungsmöglichkeit nach Gleichung (6) studierten wir am 3,3-Diphenylhexyllithium (**17**). Es trat jedoch weder in Diethylether noch in THF als Lösungsmittel Abspaltung von Propen ein, sondern wiederum Fragmentierung unter Ethylenabspaltung zu 1,1-Diphenylbutyllithium (**18**) (Gleichung (7)). Auch dieses Ergebnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch abgesichert.

4,4-Diphenylbutyllithium

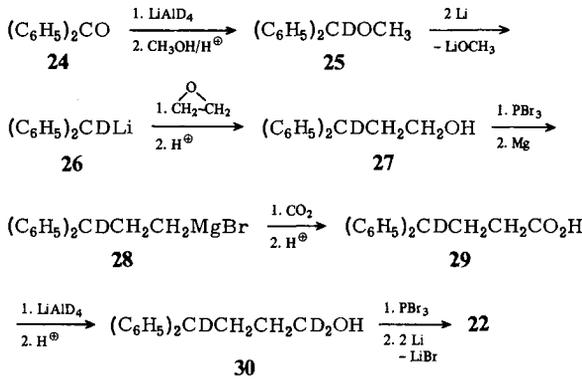
Im Vergleich zu 4-Phenylbutyllithium²⁾ erfolgt die 1,4-Wasserstoffverschiebung beim 4,4-Diphenylbutyllithium (**19**) erwartungsgemäß sehr viel rascher (Gleichung (8)). Die Halbwertszeit der Umlagerung beträgt nach Zugabe von THF zu einer etherischen Lösung nur etwa 4 Minuten. Es schien daher aussichtsreich, den Beweis für den *intramolekularen* Charakter der Ummetallierung durch Kreuzungsversuche mit einem geeignet markierten Ausgangsmaterial zu führen.

Wir wählten 4,4-Diphenyl-[1,1,4-D₃]butyllithium (**22**), das aus Benzophenon (**24**) in einer zehnstufigen Synthese nach Schema 2 dargestellt wurde. Im ¹H-NMR-Spektrum fehlt erwartungsgemäß das für **19** charakteristische α-Methylen-Triplett bei δ = -0.93 (J = 8.8 Hz) sowie das Triplett für das Benzhydryl-Proton bei δ = 4.08 (J = 7.5 Hz).

Ein äquimolares Gemisch der beiden Lithiumverbindungen **19** und **22** von jeweils 0.3 mmol wurde in unserer Mikroapparatur⁹⁾ direkt im NMR-Röhrchen unter Argon in Perdeuteriodiethylether dargestellt. Aus der Integration der ¹H-NMR-Signale ergab sich eine Ausbeute von etwa 75%. Dann wurde die Reaktion wie üblich²⁾ durch Zugabe von Perdeuteriotetrahydrofuran eingeleitet, erkenntlich am Auftreten der typischen Aromatensignale von 1,1-Diphenylalkyllithiumverbindungen (vgl. Abb. 1) auf Kosten des ursprünglichen Aromatensignals bei δ = 7.33. Bereits 10 Minuten nach [D₈]THF-



Schema 2



Zugabe waren keinerlei Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum mehr nachweisbar. Die Isotopenverteilung im entstandenen 1,1-Diphenylbutyllithium ließ sich allerdings ^1H -NMR-spektroskopisch nicht exakt feststellen. Der Ansatz wurde dazu nach weiteren 20 Minuten mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet und kapillar-gaschromatographisch mit Hilfe einer GC-MS-Kombination untersucht. Man erhielt ein 1:1-Gemisch der beiden Silylierungsprodukte **31** und **32** in einer Gesamtausbeute von 75.6%.

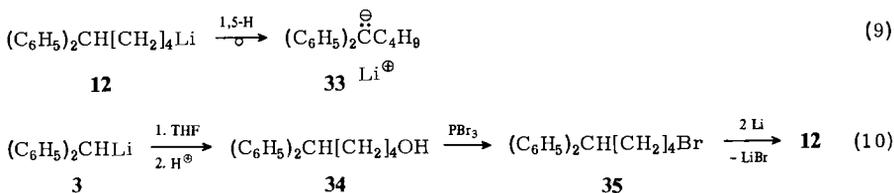


Massenpeaks der ein- oder zweifach deuterierten Verbindung existieren dagegen nicht. Damit ist gesichert, daß sich sowohl die undeuterierte (**19**) als auch die deuterierte Ausgangsverbindung **22** in einer *intramolekularen* 1,4-Verschiebung quantitativ zu 1,1-Diphenylbutyllithium (**18** und **23**) umgelagert hat. Anzeichen für eine *intermolekulare* Ummetallierung zu **20** und **21** gibt es nicht (vgl. Gleichung (8)). Auch von den Ausgangsverbindungen selbst war zum Zeitpunkt der Aufarbeitung gaschromatographisch

nichts mehr nachzuweisen. Es gibt jedoch Hinweise¹⁰⁾ darauf, daß die Deuterium-Verschiebung **22** \rightarrow **23** wegen des Isotopeneffektes langsamer abläuft als die Wasserstoff-Verschiebung **19** \rightarrow **18**.

5,5-Diphenylpentyllithium

Nach den Erfahrungen mit 5-Phenylpentyllithium²⁾ war zu erwarten, daß die 1,5-Protonverschiebung nach Gleichung (9) deutlich langsamer erfolgt als die 1,4-Verschiebung. Dies ist in der Tat der Fall. Bei Zugabe von THF zu einer etherischen Lösung von 5,5-Diphenylpentyllithium (**12**), dargestellt nach Gleichung (10), traten im ¹H-NMR-Spektrum analoge Veränderungen auf wie beim nächst niederen Homologen **19**.



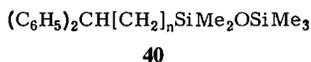
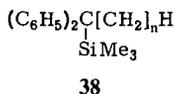
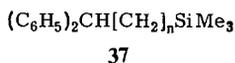
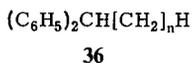
Um die Geschwindigkeiten der Umlagerung unter exakt gleichen Bedingungen vergleichen zu können, wurden die beiden Lithiumverbindungen **12** und **19** in einem äquimolaren Ansatz direkt im NMR-Röhrchen⁹⁾ unter Argon in Perdeuteriodiethylether dargestellt. Die Gesamtausbeute betrug nach dem ¹H-NMR-Spektrum etwa 80%, wobei man die Intensität der carbanionischen α -Methylenprotonen bei $\delta = -1.00$ und -0.93 mit der Gesamtheit der Phenylprotonen ins Verhältnis setzte. Sofort nach Zugabe von [D₈]THF färbte sich die Lösung tiefrot, und als man nach 13 Minuten im ¹H-NMR-Spektrum jenseits von TMS nur noch das α -Methylen-Triplett von **12** bei $\delta = -1.00$ erkennen konnte, wurde mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet.

Das Ergebnis der GC-MS-Analyse ist in Tab. 3 zusammengestellt. Während über vier Fünftel der Ausgangsverbindung **19**, angezeigt durch **37** ($n = 3$), während der 13 Minuten zu **18** umgelagert haben, ist erst knapp ein Viertel von **12**, angezeigt durch **37** ($n = 4$), eine 1,5-Protonverschiebung zu **33** eingegangen. Damit wird die Halbwertszeit von 4,4-Diphenylbutyllithium (**19**) von etwa 4 Minuten bestätigt, und für 5,5-Diphenylpentyllithium (**12**) ergibt sich unter den gleichen Bedingungen eine Halbwertszeit von etwa 30 Minuten.

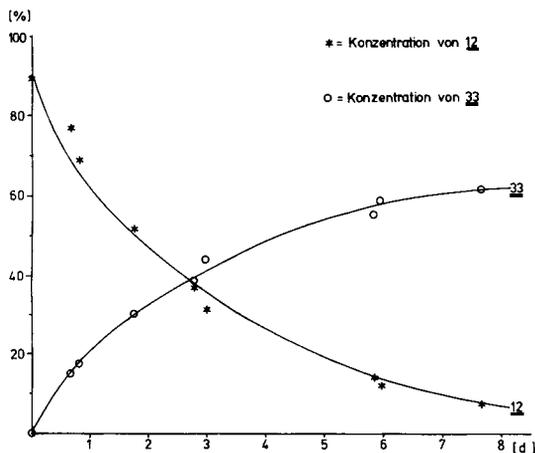
Die Kohlenwasserstoffe **36** ($n = 3$ und 4) dürften sowohl durch Protolyse als auch auf radikalischem Wege während der Darstellung von **12** und **19** entstanden sein. Während in der kurzen Zeit der Reaktion keine Kernmetallierung dieser Kohlenwasserstoffe eintritt, werden die beiden durch Umlagerung entstehenden Benzhydryllithiumverbindungen **18** und **33** offenbar besonders leicht ein zweites Mal metalliert, angezeigt durch die Bis-trimethylsilylverbindungen **39** ($n = 3$ und 4). Der Ort der Kernmetallierung ist nicht bekannt. Nach Befunden bei der Zweitmetallierung von Toluol¹¹⁾ wird es sich vermutlich um die *para*-Stellung handeln.

Tab. 3. Gaschromatographische Analyse des silylierten Ansatzes von 4,4-Diphenylbutyllithium (19) und 5,5-Diphenylpentyllithium (12) in $[D_{10}]Et_2O$ 13 Minuten nach Zugabe von $[D_8]THF$

Produkt	n = 3 [mol-%]	n = 4 [mol-%]
36	7.82	7.20
37	5.19	32.81
38	29.50	9.24
39	5.69	1.49
40	0.41	0.65
Summe	48.61	51.39

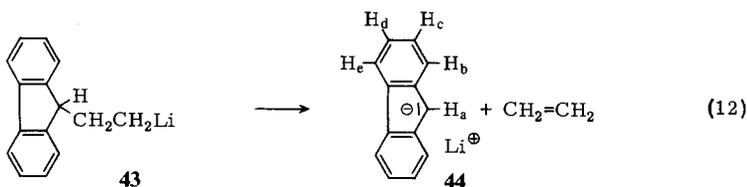
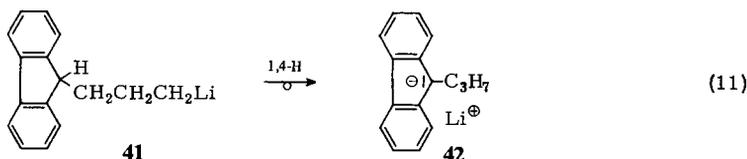


Beim 5,5-Diphenylpentyllithium (12) haben wir übrigens erstmalig beobachtet, daß die Umlagerung nach Gleichung (9) auch schon in reinem Diethylether langsam erfolgt, d. h. ohne Aktivierung durch THF. Abb. 2 zeigt die zeitliche Veränderung der Zusammen-

Abb. 2. Zeitliche Konzentrationsänderung der Ausgangsverbindung 5,5-Diphenylpentyllithium (12) und des Umlagerungsproduktes 1,1-Diphenylpentyllithium (33) in $[D_{10}]Et_2O$

mensetzung eines Ansatzes in Perdeuteriodiethylether aufgrund $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Verfolgung der Reaktion. Es ergibt sich eine Halbwertszeit der Ausgangsverbindung **12** von etwa 2 Tagen, wobei etwa 75% zu **33** umgelagert werden. Der Rest reagiert anderweitig ab, vermutlich unter Zersetzung des Lösungsmittels.

Eine etherische Lösung von 3-(9-Fluorenyl)propyllithium (**41**) lagert sich in Abwesenheit von THF sogar schon bei -30°C spontan um, wobei unter 1,4-Protonverschiebung nach Gleichung (11) das tiefrote 9-Propyl-9-fluorenyllithium (**42**) entsteht. 2-(9-Fluorenyl)ethylolithium (**43**) spaltet dagegen bei -35°C unter Aufschäumen Ethylen ab, wobei erwartungsgemäß⁷⁾ das ebenfalls tiefrote 9-Fluorenyllithium (**44**) gebildet wird (Gleichung (12)). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten des 9-Fluorenyllithiums (**44**) sind in Tab. 4 zusammengestellt. Dem Literaturspektrum¹²⁾ sind die Kopplungskonstanten nicht zu entnehmen.



Tab. 4. Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 9-Fluorenyllithium (**44**) in $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität (ohne Feinaufspaltung)	Kopplungskonstante [Hz]
H_a	5.69	s	$J_{a,b} = 1.0$
H_b	7.38	d	$J_{b,c} = 8.2; J_{b,d} = 1.1$
H_c	6.98	t	$J_{c,d} = 6.6; J_{c,e} = 1.2$
H_d	6.67	t	$J_{d,e} = 7.8$
H_e	7.98	d	

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 Teil¹³⁾

Ausgangssubstanzen

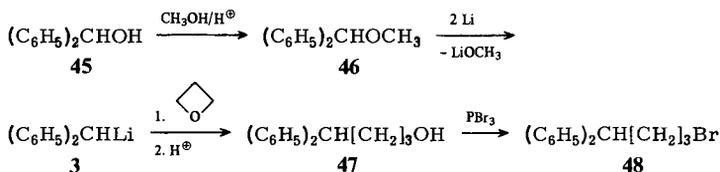
3,3-Diphenylpropylbromid (**1**): 25.0 g (101 mmol) 3,3-Diphenylpropionsäure (EGA) wurden zunächst nach einem Standardverfahren mit 3.8 g (100 mmol) Lithiumalanat reduziert. Man erhielt 19.1 g (81%) 3,3-Diphenylpropanol (**7**) vom Sdp. $132^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Lit.¹⁴⁾ $185^\circ\text{C}/10$ Torr.

Reinheit: 98.2% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (m; $\text{CH}_2\text{-}\beta$), 3.53 (t, $J = 6.3$ Hz; OCH_2), 3.66 (s; OH), 3.98 (t, $J = 7.8$ Hz; Ar_2CH), 7.24 (s; $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$). – 18.0 g (85 mmol) **7** setzte man dann – ebenfalls nach einer Standardmethode – mit 9.3 g (34 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 13.5 g (58%) 3,3-Diphenylpropylbromid (**1**) vom Schmp. 45°C (aus Ethanol) (Lit.¹⁴) 45°C). Reinheit: 99.8 % (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.94$ (m; $\text{CH}_2\text{-}\beta$), 3.22 (t, $J = 6.6$ Hz; BrCH_2), 4.12 (t, $J = 7.7$ Hz; Ar_2CH), 7.15 (s; $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$).

4,4-Diphenylbutylbromid (48): Nach Schema 3 wurden zunächst 50 g (272 mmol) Benzhydrol (**45**) (EGA) in einer Lösung von 15 g konz. Schwefelsäure in 200 ml absol. Methanol durch 24stdg. Rühren bei Raumtemp. verethert. Das Lösungsmittel wurde zum größten Teil i. Vak. entfernt, der Rest auf Eis gegossen und mehrmals ausgeethert. Man erhielt 49 g (91%) Benzhydrylmethylether (**46**) vom Sdp. $85^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Lit.¹⁵) $146\text{--}148^\circ\text{C}/12$ Torr). Reinheit: 97% (GC). Die Reinheit betrug 99.9%, wenn man das restliche Benzhydrol (**45**) vor der Destillation durch Filtration über eine Säule mit Aluminiumoxid (Merck) entfernte (Laufmittel: Petrolether). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.21$ (s; OCH_3), 5.13 (s; Ar_2CH), 7.17 (m; $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$). – Zur Spaltung des Benzhydrylmethylethers (**46**) erhitzte man 4 g (571 mmol) Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG) und 200 ml absol. Diethylether in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler unter Argon zum Sieden und trug 10 ml einer Lösung von 40 g (202 mmol) **46** in 140 ml absol. Diethylether ein. Schon wenige min nach Zugabe einiger Kristalle Biphenyl als Katalysator entstand die tiefrote Farbe des Benzhydrillithiums (**3**). Die restliche Lösung des Methylethers **46** wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung noch weitere 2 h unter Rückfluß gehalten. Ausb. 90% ($^1\text{H-NMR}$). – In die etherische Lösung von **3** (182 mmol) tropfte man unter Eiskühlung 11 g (190 mmol) Oxetan¹⁶) in 30 ml absol. Diethylether, wobei die Lösung eine tiefviolette Farbe annahm, und erhitzte unter Rückfluß bis die intensive Färbung verschwunden war (ca. 40 min). Die leicht gelb gefärbte Reaktionslösung wurde unter Eiskühlung vorsichtig hydrolysiert, angesäuert und mehrmals ausgeethert. Man erhielt 29 g (71%) 4,4-Diphenylbutanol (**47**) vom Sdp. $141^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Lit.¹⁷) $139\text{--}140^\circ\text{C}/2.5$ Torr). Reinheit: 98.7% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; $\text{CH}_2\text{-}\beta$), 1.99 (m; $\text{CH}_2\text{-}\gamma$), 2.42 (s; OH), 3.50 (t, $J = 6.3$ Hz; OCH_2), 3.88 (t, $J = 7.7$ Hz; Ar_2CH), 7.26 (s; $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$). – 25.0 g (111 mmol) **47** setzte man dann mit 13.5 g (50 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 19.6 g (61%) 4,4-Diphenylbutylbromid (**48**) als farblose Kristalle vom Schmp. 42°C (aus Ethanol) (Lit.¹⁷) Sdp. $140\text{--}144^\circ\text{C}/11$ Torr). Reinheit: 99.5% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.78$ (m; $\text{CH}_2\text{-}\beta$), 2.18 (m; $\text{CH}_2\text{-}\gamma$), 3.37 (t, $J = 6.3$ Hz; BrCH_2), 3.93 (t, $J = 7.8$ Hz; Ar_2CH), 7.26 (s; $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.3$ (C-2), 33.4 (C-1), 34.3 (C-3), 50.8 (C-4), 126.4, 128.0, 128.6, 144.7 (Aromaten-C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br}$ (289.2) Ber. C 66.45 H 5.91 Gef. C 66.33 H 5.80

Schema 3



4,4-Diphenyl-[1,1,4-D₃]butylbromid: Nach Schema 2 wurden zunächst 70.0 g (385 mmol) Benzophenon (**24**) mit 4.2 g (100 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid (MSD) reduziert. Man erhielt 67.3 g (94.5%) [1-D₁]Benzhydrol vom Schmp. 67.5°C (aus Ligroin) (Lit.¹⁸) 68°C). Reinheit: 99.2% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.22$ (s; OH), 7.27 (s; $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$). Es wurde wie beim Benzhydrol (**45**) beschrieben verethert. Man erhielt 68 g (94%) [1-D₁]Benzhydrylmethylether (**25**)

vom Sdp. 79°C/0.2 Torr. Nach der Spaltung mit 7 g (1 mol) Lithium zu [1-D₁]Benzhydryllithium (26), Ausb. 92% (¹H-NMR), wurde mit 14.2 g (323 mmol) Ethylenoxid (Fluka) umgesetzt, wobei sofort Entfärbung eintrat. Nach der bei der Darstellung von 47 beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 49.7 g (74%) 27, in den physikalischen Eigenschaften übereinstimmend mit undeutierterem 3,3-Diphenylpropanol (7). Reinheit: 98.5% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (s; OH), 2.28 (t, *J* = 6.3 Hz; CH₂-β), 3.50 (t, *J* = 6.3 Hz; OCH₂), 7.24 (s; 2 × C₆H₅). – 49.0 g (230 mmol) 27 setzte man mit 29.8 g (110 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 21.5 g (71%) 3,3-Diphenyl-[3-D₁]propylbromid vom Schmp. 45°C (aus Methanol) wie bei 1. Reinheit: 97.9% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.50 (t, *J* = 6.7 Hz; CH₂-β), 3.29 (t, *J* = 6.7 Hz; BrCH₂), 7.27 (s; 2 × C₆H₅). – 21.0 g (76 mmol) 3,3-Diphenyl-[3-D₁]propylbromid wurden mit 1.9 g (78 mmol) Magnesium in die Grignardverbindung 28 übergeführt, auf –50°C gekühlt und durch Eintragen in eine etherische Lösung von einkondensiertem trockenem Kohlendioxid bei –80°C carboxyliert. Man erhielt 11.2 g (61%) 4,4-Diphenyl-[4-D₁]buttersäure (29) vom Schmp. 104°C (aus Methanol/Wasser) (Lit.¹⁹) 105–107°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s; CH₂-α und CH₂-β), 7.25 (s; 2 × C₆H₅), 10.98 (s; CO₂H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.4 (C-2), 32.6 (C-3), 50.2 (C-4; *J*_{C-D} = 32 Hz), 126.5, 127.9, 128.7, 144.1 (Aromaten-C), 180.0 (C-1). – 11.0 g (46 mmol) 29 wurden mit 1.9 g (46 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid (MSD) reduziert. Man erhielt 10.1 g (96%) 4,4-Diphenyl-[1,1,4-D₃]butanol (30) mit den gleichen physikalischen Eigenschaften wie bei 47. Reinheit: 98% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (m; CH₂-β), 1.89 (m; CH₂-γ), 3.12 (s; OH), 7.25 (s; 2 × C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.2 (C-2), 32.0 (C-3), 50.8 (C-4; *J*_{C-D} = 19 Hz), 61.7 (C-1; *J*_{C-D} = 22 Hz), 125.9, 127.9, 128.6, 144.8 (Aromaten-C). – 10.0 g (44 mmol) 30 setzte man schließlich mit 6.0 g (22 mmol) Phosphortribromid um und erhielt nach der Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität II; Laufmittel: Petrolether) 9.8 g (76%) 4,4-Diphenyl-[1,1,4-D₃]butylbromid vom Schmp. 42°C (aus Methanol) wie bei 48. Reinheit: 99.7% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (m; CH₂-β), 2.18 (m; CH₂-γ), 7.26 (s; 2 × C₆H₅).

5,5-Diphenylpentylbromid (35): Die nucleophile Spaltung von THF mit Benzhydryllithium (3) nach Gleichung (10) wurde unter Argon in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter vorgenommen. Zu 4 g (571 mmol) Lithium und 50 ml absol. THF gab man zunächst 1 g Benzhydrylmethylether (46) (vgl. Darstellung von 48) und rührte 10 min. Nach dem Anspringen der Reaktion, erkennbar an der tiefroten Farbe von 3, tropfte man langsam unter Eis-Kochsalz-Kühlung eine Lösung von 48 g (245 mmol) 46 in 250 ml THF zu. Nach einer weiteren h bei –15°C wurde die Reaktionslösung eine Woche unter Rückfluß gekocht und anschließend bei –50°C vorsichtig hydrolysiert. Man erhielt 41 g (68%) 5,5-Diphenylpentanol (34) vom Sdp. 138–139°C/0.08 Torr (Lit.²⁰) 135–137°C/0.01 Torr). Reinheit: 97.8% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15–1.70 (m; CH₂-β und CH₂-γ sowie OH), 2.10 (m; CH₂-δ), 3.61 (t, *J* = 6.3 Hz; OCH₂), 3.92 (t, *J* = 7.8 Hz; Ar₂CH), 7.24 (s; 2 × C₆H₅). – 40 g (167 mmol) 34 setzte man mit 19 g (70 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 30 g (60%) 5,5-Diphenylpentylbromid (35) vom Sdp. 148–149°C/0.01 Torr (Lit.¹⁷) 210–211°C/11 Torr). Reinheit: 99.6% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17–1.82 (m; CH₂-β und CH₂-γ), 2.16 (m; CH₂-δ), 3.38 (t, *J* = 6.3 Hz; BrCH₂), 3.93 (t, *J* = 7.8 Hz; Ar₂CH), 7.25 (s; 2 × C₆H₅).

2-(9-Fluorenyl)ethylbromid: Zunächst wurde 9-Fluorenyllithium²¹), dargestellt aus 20 g (120 mmol) Fluoren und 85 ml (130 mmol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan (EGA), mit 6 ml (121 mmol) Ethylenoxid (Fluka) umgesetzt. Man erhielt 12 g (48%) 2-(9-Fluorenyl)ethanol vom Schmp. 101°C (aus Ligroin) (Lit.²²) 101°C). Reinheit: 99.7% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (m; CH₂-β), 3.12 (s; OH), 3.32 (t, *J* = 6.1 Hz; OCH₂), 4.03 (t, *J* = 5.4 Hz; Ar₂CH), 7.29–7.85 (m; 8 Aromaten-H). – 10.0 g (48 mmol) davon setzte man mit 4.5 g (17 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 5.0 g (38%) 2-(9-Fluorenyl)ethylbromid vom

Schmp. 49 °C (aus Petrolether) (Lit.²³) 49.5 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (m; CH₂-β), 3.29 (t, *J* = 6.3 Hz; BrCH₂), 4.02 (t, *J* = 5.4 Hz; Ar₂CH), 7.31–7.83 (m; 8 Aromaten-H).

3-(9-Fluorenyl)propylbromid: Zunächst wurde 9-Fluorenyllithium²¹⁾, dargestellt aus 35 g (211 mmol) Fluoren und 150 ml (215 mmol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan (EGA), mit 14 g (240 mmol) Oxetan¹⁶⁾ umgesetzt. Man erhielt 20 g (43%) 3-(9-Fluorenyl)propanol vom Sdp. 142–143 °C/0.2 Torr (Lit.²⁴⁾ 141 °C/0.2 Torr); Schmp. 60 °C (aus Benzol) (Lit.²⁴⁾ 61–61.5 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61 (m; CH₂-β), 2.20 (m; CH₂-γ), 3.26 (t, *J* = 6.1 Hz; OCH₂), 3.43 (s; OH), 4.04 (t, *J* = 5.3 Hz; Ar₂CH), 7.29–7.86 (m; 8 Aromaten-H). – 15 g (67 mmol) davon setzte man mit 6.5 g (24 mmol) Phosphortribromid um und erhielt 9 g (52%) 3-(9-Fluorenyl)propylbromid vom Schmp. 46 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (m; CH₂-β), 2.19 (m; CH₂-γ), 3.25 (t, *J* = 6.3 Hz; BrCH₂), 4.04 (t, *J* = 5.3 Hz; Ar₂CH), 7.30–7.85 (m; 8 Aromaten-H).

1-Methoxy-1,1-diphenylpropan (5): Aus 52 g (331 mmol) Brombenzol und 9 g (370 mmol) Magnesium wurde zunächst die Grignardverbindung hergestellt und mit 40 g (300 mmol) Propiophenon (Fluka) umgesetzt. Man erhielt 42 g (66%) 1,1-Diphenyl-1-propanol vom Schmp. 94 °C (aus Benzol) (Lit.²⁵) 94 °C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.74 (t, *J* = 7.2 Hz; CH₃), 2.12 (q, *J* = 7.2 Hz; CH₂), 2.30 (s; OH), 7.11 (m; 2 × C₆H₅). – 40 g (189 mmol) davon wurden verethert, wie beim Benzhydrol (45) beschrieben. Man erhielt 37 g (87%) 1-Methoxy-1,1-diphenylpropan (5) vom Schmp. 70 °C (aus Methanol) (Lit.²⁶) 68–69 °C). Reinheit: 99.8% (GC). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.67 (t, *J* = 7.2 Hz; CH₃), 2.24 (q, *J* = 7.2 Hz; CH₂), 2.96 (s; OCH₃), 7.18 (m; 2 × C₆H₅).

1-Methoxy-1,1-diphenylbutan: Die Grignardverbindung aus 29 g (185 mmol) Brombenzol und 5 g (200 mmol) Magnesium wurde mit 25 g (169 mmol) Butyrophenon (Fluka) in 32 g (85%) 1,1-Diphenyl-1-butanol²⁷⁾ übergeführt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (m; CH₃), 1.03–1.58 (m; CH₂-γ), 2.20 (s; OH), 2.25 (t, *J* = 7.2 Hz; CH₂-β), 7.35 (m; 2 × C₆H₅). – Da bei der Destillation partielle Dehydratisierung stattfindet, wurden 30 g (133 mmol) des farblosen Öles als Rohprodukt verethert. Man erhielt wie beim Benzhydrol (45) beschrieben 27 g (84%) 1-Methoxy-1,1-diphenylbutan vom Schmp. 93 °C (aus Methanol) (Lit.²⁸) 90 °C). Reinheit: 99.5% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.96 (m; CH₃), 1.06–1.40 (m; CH₂-γ), 2.30 (t, *J* = 7.5 Hz; CH₂-β), 3.05 (s; OCH₃), 7.36 (m; 2 × C₆H₅).

Reaktionsansätze²⁹⁾

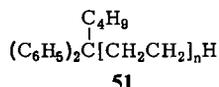
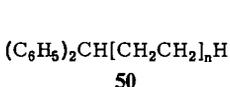
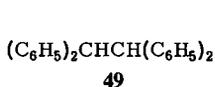
3,3-Diphenylpropyllithium (2)

1. *Umsetzung von Benzhydryllithium (3) mit Ethylen unter Druck*: 20.0 g (0.1 mol) Benzhydrylmethylether (46) wurden wie bei der Darstellung von 5,5-Diphenylpentylbromid (35) beschrieben mit 2.1 g (0.3 mol) Lithium in 60 ml absol. THF gespalten. Das entstandene Benzhydryllithium (3) wurde bei 77.4 K (flüss. N₂) mit 1 ml verflüssigtem Ethylen in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen und 2 Wochen bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach der Silylierung erhielt man 57.1% silyliertes Ausgangsmaterial 10 sowie 3.6% Hydrolyseprodukt 9 und 2.8% Kopplungsprodukt 49 (vgl. Tab. 5). Die anderen Reaktionsprodukte 50 (*n* = 1–5) und 51 (*n* = 1–4) sind über 3,3-Diphenylpropyllithium (2) und 1,1-Diphenylpentyllithium (33) durch mehrmalige Einschlebung von Ethylen⁸⁾ und Protonierung durch das Lösungsmittel entstanden, wobei 33 durch 1,5-Protonverschiebung nach Gleichung (9) aus intermediär gebildetem 5,5-Diphenylpentyllithium (12) entstanden sein dürfte.

2. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 275 mg (1.0 mmol) 3,3-Diphenylpropylbromid (1), 23 mg (3.3 mmol) Lithium in 600 μl [D₁₀]Et₂O. Der Ansatz wurde sofort nach der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung silyliert.

Tab. 5. Reaktionsprodukte aus Benzhydryllithium (3) und Ethylen in THF nach der Silylierung

Produkt	Konz. [mol-%]	Produkt	Konz. [mol-%]					
			n:	1	2	3	4	5
10	57.1	50		15.8	6.1	4.4	3.3	2.4
9	3.6	51		2.0	1.2	0.8	0.5	–
49	2.8							



3,3-Diphenylhexyllithium (17)

Ansatz (im NMR-Röhrchen): 280 mg (0.9 mmol) 3,3-Diphenylhexylbromid, 19 mg (2.7 mmol) Lithium in 600 µl [D₁₀]Et₂O. Der Aromatenbereich des ¹H-NMR-Spektrums von 1,1-Diphenylbutyllithium (18) entsprach weitestgehend dem des nächst niederen Homologen 6 der Abb. 1 und Tab. 1. Die Silylierung lieferte 95% 1,1-Diphenyl-1-(trimethylsilyl)butan (31) und 3% 3,3-Diphenylhexan.

4,4-Diphenylbutyllithium (19)

1. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 98 mg (0.34 mmol) 4,4-Diphenylbutylbromid (48), 10 mg (1.4 mmol) Lithium in 500 µl [D₁₀]Et₂O, mit 150 µl (1.8 mmol) [D₈]THF aktiviert. Das ¹H-NMR-Spektrum des Umlagerungsproduktes 18 stimmte überein mit dem des Fragmentierungsproduktes aus 3,3-Diphenylhexyllithium (17). Ein Vergleichspräparat wurde auf unabhängigem Weg durch Spaltung von 1-Methoxy-1,1-diphenylbutan mit Lithium erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte 20 min nach [D₈]THF-Zugabe durch Silylierung.

2. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 157.7 mg (0.543 mmol) eines 1:1-Gemisches aus 48 und 4,4-Diphenyl-[1,1,4-D₃]butylbromid, 10 mg (1.4 mmol) Lithium in 500 µl [D₁₀]Et₂O, mit 100 µl (1.2 mmol) [D₈]THF aktiviert. Der Ansatz wurde eine halbe h nach [D₈]THF-Zugabe silyliert.

5,5-Diphenylpentyllithium (12)

1. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 265 mg (0.87 mmol) 5,5-Diphenylpentylbromid (35), 19 mg (2.7 mmol) Lithium in 500 µl [D₁₀]Et₂O, mit 150 µl (1.8 mmol) [D₈]THF aktiviert. Die Aufarbeitung mit Chlortrimethylsilan erfolgte 2 d nach Zugabe von [D₈]THF.

2. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 310 mg (1.05 mmol) eines äquimolaren Gemisches aus 35 und 48, 18 mg (2.6 mmol) Lithium in 600 µl [D₁₀]Et₂O, mit 180 µl (2.2 mmol) [D₈]THF aktiviert. Der Ansatz wurde 13 min nach Zugabe von [D₈]THF mit Chlortrimethylsilan aufgearbeitet.

3. *Ansatz* (im NMR-Röhrchen): 290 mg (0.96 mmol) 5,5-Diphenylpentylbromid (35), 18 mg (2.6 mmol) Lithium in 600 µl [D₁₀]Et₂O. Die Umlagerung wurde ohne Aktivierung mit [D₈]THF 10 d lang ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

3-(9-Fluorenyl)propyllithium (41)

Ansatz (im Kolben): 19 g (66 mmol) 3-(9-Fluorenyl)propylbromid, 1.5 g (210 mmol) Lithium in 100 ml Diethylether.

2-(9-Fluorenyl)ethylolithium (43)

Ansatz (im Kolben): 22 g (80 mmol) 2-(9-Fluorenyl)ethylbromid, 1,6 g (230 mmol) Lithium in 100 ml Diethylether.

- 1) Auszugsweise vorgetragen auf der "IXth International Conference on Organometallic Chemistry" in Dijon 1979; vgl. Abstracts of Papers S. A 60; III. Mitteil. siehe Lit.²⁾.
- 2) A. Maercker und M. Passlack, Chem. Ber. **115**, 540 (1982).
- 3) A. Maercker, M. Eckers und M. Passlack, J. Organomet. Chem. **186**, 193 (1980).
- 4) E. Grovenstein jr., Adv. Organomet. Chem. **16**, 167 (1977); Angew. Chem. **90**, 317 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 313 (1978).
- 5) V. R. Sandel und H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2328 (1963).
- 6) A. Maercker und J. Troesch, J. Organomet. Chem. **102**, C 1 (1975).
- 7) H. P. Fischer, E. Kaplan und P. Neuenschwander, Chimia **22**, 338 (1968).
- 8) A. Maercker und W. Theyson, Liebigs Ann. Chem. **747**, 70 (1971).
- 9) 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).
- 10) Einzelheiten: M. Passlack, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1979.
- 11) R. West und P. C. Jones, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2656 (1968).
- 12) J. A. Dixon, P. A. Gwinner und D. C. Lini, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1379 (1965).
- 13) Allgemeine Vorbemerkungen sowie quantitative gaschromatographische Analytik siehe Lit.²⁾.
- 14) N. M. Vinokurova und I. Kh. Fel'dman, Khim.-Farm. Zh. **2**, 25 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 86494y (1968)].
- 15) G. Wittig und W. Happe, Liebigs Ann. Chem. **557**, 216 (1947).
- 16) C. R. Noller, Org. Synth., Coll. Vol. **3**, 835 (1955).
- 17) B. Carnmalm, M. L. Persson, S. B. Ross, N. E. Stjernström und S. O. Ögren, Acta Pharm. Suec. **12**, 173 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 157705v (1975)].
- 18) S. P. Lagerev, Zh. Obshch. Khim. **6**, 1766 (1936) [Chem. Abstr. **31**, 4308 (1937)].
- 19) L. F. Fieser, M. T. Leffler et al., J. Am. Chem. Soc. **70**, 3200 (1948).
- 20) H. Gilman und B. J. Gaj, J. Org. Chem. **28**, 1725 (1963).
- 21) F. M. Beringer, J. A. Farr jr. und S. Sands, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3984 (1953).
- 22) E. J. Greenhow, E. N. White und D. McNeil, J. Chem. Soc. **1951**, 2848.
- 23) E. J. Greenhow und D. McNeil, J. Chem. Soc. **1956**, 3204.
- 24) S. Searles, J. Am. Chem. Soc. **73**, 124 (1951).
- 25) P. Pfeiffer und H. Blank, J. Prakt. Chem. **153**, 242 (1939).
- 26) K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. **437**, 246 (1924).
- 27) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **479**, 42 (1930).
- 28) K. Ziegler, A. Seib, K. Knoevenagel, P. Herte und F. Andreas, Liebigs Ann. Chem. **551**, 183 (1942).
- 29) Allgemeine Vorschrift sowie Aufarbeitung durch Silylierung siehe Lit.²⁾.

[171/82]