

Notizen

Das Tribenzylidenmethan-Dianion

Dieter Wilhelm^a, Timothy Clark^a, Paul von Ragué Schleyer^a, Klaus Buckl^b und Gernot Boche^{*b}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und

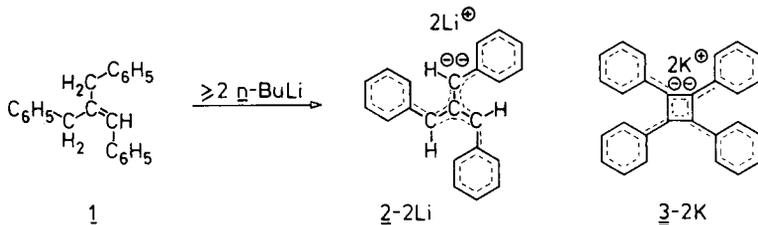
Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg

Eingegangen am 23. August 1982

The Tribenzylidenemethane Dianion

In contrast to the reported difficulties in preparing the tetraphenyl-substituted cyclobutadienyl dianion **3-2K**, dilithiation of 2-benzyl-1,3-diphenyl-1-propene (**1**) to give the title dianion, **2-2Li**, is a facile reaction. An analysis of the charge distribution by means of the ¹³C NMR chemical shifts further confirms conclusions reached on the basis of MNDO calculations: Y-conjugated trimethylenemethane dianions are more stable than cyclobutadienyl dianions. *Hückel* theory does not give reliable predictions for small doubly charged systems which are dominated by electrostatic repulsions.

Vor kurzem haben wir¹⁾ aufgrund von MO-Rechnungen postuliert, daß Y-konjugierte C₄-Dikationen und -Dianionen stabiler sind als die entsprechenden 4n + 2-Hückel-Aromaten. Der Grund für diese Umkehr der relativen Stabilitäten zwischen Y- und cyclischer Konjugation ist die hohe elektrostatische Abstoßungsenergie durch benachbarte Kohlenstoffatome in Vierring-Dikationen und -Dianionen^{1,2)}. Wir berichten nun über die Synthese sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen des Tribenzylidenmethan-Dianions **2-2Li**. Die drei Phenylgruppen in diesem Y-Dianion dienen als Sonde für die Stabilität des Trimethylenmethan-Dianion-Gerüsts, das vor kurzem synthetisierte Tetraphenylcyclobutadienyl-Dianion **3-3K**³⁾ vom *Hückel*-Typ wird als Vergleich benützt.



Während die Umsetzung von 2-Benzyl-1,3-diphenyl-1-propen (**1**) mit n -Butyllithium im Verhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran bei 20°C nach vier Stunden zum 2-Benzyl-1,3-diphenylallyl-Anion führte⁵⁾, erhielt man mit 2.5 Moläquivalenten n -Butyllithium unter denselben Bedingun-

Chem. Ber. **116**, 1669–1673 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0404–1669 \$ 02.50/0

gen glatt das Dianion **2-2Li**. Die Abspaltung auch des zweiten Protons aus **1** zu **2-2Li** gelang somit wesentlich leichter als aus 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobuten zum cyclischen **3-2K**³⁾! Dies stellt genauso einen Hinweis für die höhere Stabilität des Trimethylenmethan-Dianion-Systems dar, wie die Tatsache, daß *Klein* und *Medlik* den Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das Trimethylenmethan-Dianion, durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium/Tetramethylethylendiamin (TMEDA) herstellen konnten⁶⁾; im Gegensatz dazu ist das Cyclobutadienyl-Dianion noch immer unbekannt^{3, 6, 7)}.

Ein tiefrotes kristallines Produkt fiel aus der Hexanlösung von **1** mit 2 Moläquivalenten *n*-Butyllithium/Tetramethylethylendiamin (1:1) nach fünf Stunden bei 25 °C aus. **2-2Li** (2TMEDA) ist bei -25 °C unbegrenzt haltbar, während es sich bei 25 °C langsam zersetzte. Mit Tetrahydrofuran trat bei Raumtemperatur rasche Reaktion ein, während die Lösung bei -80 °C völlig stabil ist. Demzufolge wurden alle NMR-Proben von **2-2Li** (2TMEDA) in [D₈]Tetrahydrofuran bei -80 °C bereitet.

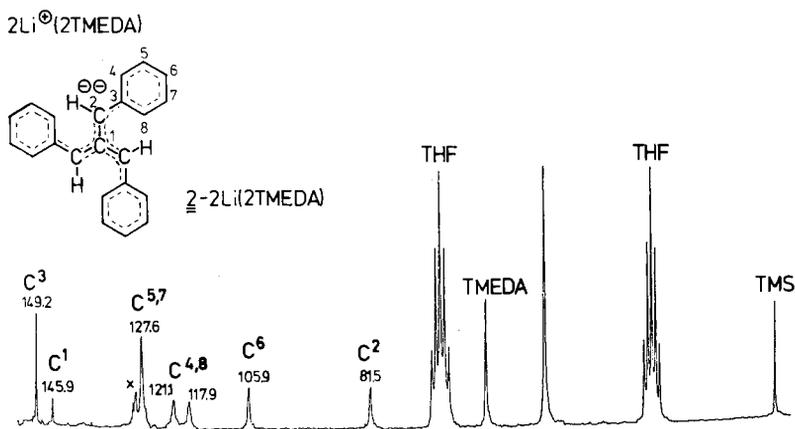
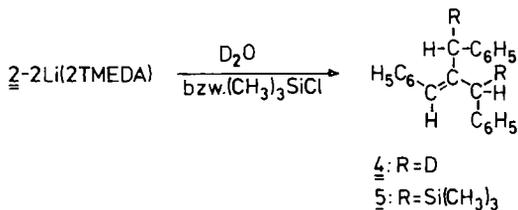


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum des Tribenzylidenmethan-Dianions **2-2Li**(2TMEDA) in [D₈]Tetrahydrofuran bei -80 °C; ^{x)}Zersetzungsprodukte durch Reaktion mit dem Lösungsmittel [D₈]THF

Der Nachweis für das Vorliegen von **2-2Li**(2TMEDA) wurde zunächst mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums geführt, das zwei Moläquivalente Tetramethylethylendiamin pro Tribenzylidenmethan-Einheit aufzeigte. Abfangreaktionen mit D₂O und Trimethylsilylchlorid, die **4** bzw. **5** ergaben, belegen das Vorliegen des Y-Dianions.



Das ¹H-NMR-Spektrum von **2-2Li**(2TMEDA) in [D₈]Tetrahydrofuran zeigte die drei benzyli-schen Protonen als Singulett bei δ = 4.55. Für die aromatischen Protonen fanden wir im -80 °C-Spektrum folgende Signale: H^p: δ = 5.55; H^o: δ = 6.10 und 7.20; H^m: δ = 6.40; die Signale der *ortho*-Protonen koaleszierten beim Erwärmen (s. auch das ¹³C-NMR-Spektrum). Damit stimmen

Signallagen und dynamische Phänomene mit solchen überein, die man von Phenylallyl-Anionen kennt^{5,8)}.

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Li(2TMEDA) in [D₈]Tetrahydrofuran zeigte qualitative Übereinstimmung mit den Spektren vergleichbarer phenylsubstituierter Allyl- und Benzyl-Anionen⁸⁻¹²⁾. So beobachtete man bei -80 °C die folgenden Signale: δ = 145.9 (s, C¹); 81.5 (d, C²), 149.2 (s, C³), 117.9 und 121.1 (d, C⁴ und C⁸), 127.6 (d, C⁵ und C⁷), 105.9 (d, C⁶), s. Abb. 1. Die Koaleszenztemperatur für die Signale der *ortho*-Kohlenstoffatome C⁴ und C⁸ liegt bei -50 °C. In (*E*)-1-Phenylallyllithium findet man die Koaleszenztemperatur für die *ortho*-Kohlenstoffatome unter denselben Bedingungen bei -31 °C⁸⁾. Dies deutet auf einen geringeren π-Bindungscharakter zwischen C² und C³ in 2-Li(2TMEDA) als zwischen den entsprechenden Kohlenstoffatomen in (*E*)-1-Phenylallyllithium hin.

Dieser Aspekt wurde durch die Untersuchung der Ladungsdichten in 2-Li(2TMEDA) bekräftigt, s. Tab. 1. So beträgt die aus den ¹³C-Daten empirisch bestimmte^{3,4,13)} Gesamtladung ($\rho_{\text{emp,gesamt}}$) für 2-Li(2TMEDA) in bester Übereinstimmung mit der Erwartung -1.99, und auch

Tab. 1. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Li(2TMEDA) abgeleitete Ladungen ρ_{emp} und nach dem MNDO-Verfahren für 2^{2-} berechnete Ladungen ρ_{TOT} und ρ_{π}

	C ¹	C ²	C ³	C ^{4/8}	C ^{5/7}	C ⁶
ρ_{emp}	+0.08	-0.34	+0.10	-0.08 -0.11	-0.04 -0.04	-0.18
ρ_{TOT} (MNDO, C ₃) ^{a)}	+0.24	-0.33	+0.12	-0.15 -0.19	-0.02 -0.03	-0.25
ρ_{π} (MNDO, C _{3h}) ^{b)}	+0.22	-0.32	+0.13	-0.14 -0.14	-0.01 0.00	-0.24

a) Gesamtladung pro Kohlenstoffatom für die C₃-Geometrie. - b) Netto-Ladung im Kohlenstoff-p-Orbital senkrecht zur Molekülebene.

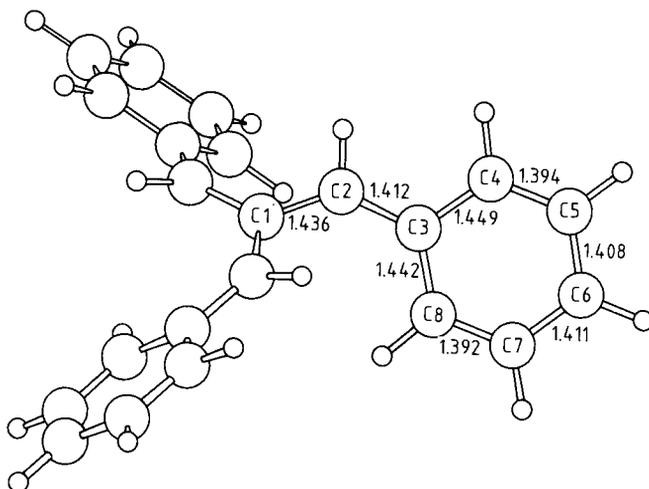


Abb. 2. MNDO-optimierte Struktur des Dianions 2^{2-}

die Gesamtladungen an den einzelnen Kohlenstoffatomen ρ_{emp} stimmen mit π -Ladungsdichten einer semiempirischen MNDO¹⁴-Rechnung für $2^{2\ominus}$ gut überein.

Vergleicht man nun die Gesamtladungen ρ_{emp} in 2-2Li(2TMEDA) mit denen in 3-2K, dann stellt man fest, daß die benzyllischen Kohlenstoffatome C² in 2-2Li(2TMEDA) erheblich mehr negative Ladung (-0.34) tragen als die Ringkohlenstoffatome in 3-2K³. Die Ladung pro Phenylring in den beiden Dianionen ist etwa gleich, doch besitzt 3-2K vier Phenylreste, während es bei 2-2Li(2TMEDA) nur drei sind! Beide Befunde zeigen an, daß das Y-konjugierte System in 2-2Li(2TMEDA), das 47% der Gesamtladung trägt, ein schwächerer Donator ist als das Cyclobutadienyl-Dianionssystem in 3-2K, auf dem sich nur mehr 36% der Gesamtladung befinden. Die verschiedenen Gegenionen (Li[⊕] bzw. K[⊕]) sollten erfahrungsgemäß^{13,15} das Ergebnis dieses Vergleiches nicht entscheidend beeinflussen.

MNDO¹⁴-Rechnungen ergaben für $2^{2\ominus}$ eine C₃-Struktur, in der die drei Benzylidengruppen 23° aus der C₄-Ebene und die Phenylringe um weitere 19° aus der ekliptischen Konformation mit der C¹C²-Bindung herausgedreht sind, s. Abb. 2. Diese Verdrillung reduziert sterische Wechselwirkung, ohne die π -Stabilisierung erheblich zu mindern, wie dies auch bei $3^{2\ominus}$ der Fall ist³. Die C₃-Struktur¹ ist dadurch um 13.3 kcal/mol stabiler als diejenige mit C_{3h}-Geometrie.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Messungen wurden mit dem Gerät JEOL C60-HL und die ¹³C-NMR-Messungen mit dem Gerät JEOL PS-100 vorgenommen.

Die Reinigung der Lösungsmittel und das Arbeiten unter Schutzgas mit metallorganischen Verbindungen ist in Lit.⁵ ausführlich beschrieben.

2-Benzyl-1,3-diphenyl-1-propen (1), s. Lit.⁵).

Tribenzylidenmethan-Dianion (2-2Li) in *Tetrahydrofuran* bzw. [*D*₈]*Tetrahydrofuran*: Die Darstellung folgte derjenigen des 2-Benzyl-1,3-diphenylallyl-Anions, s. Lit.⁵, wobei 2.5 Moläquiv. *n*-Butyllithium nach 4 h bei 20°C zu 2-2Li führten.

Tribenzylidenmethan-Dianion (2-2Li(2TMEDA)): 10 ml (16 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan wurden bei 0°C mit 2.4 ml (16 mmol) TMEDA versetzt. Nach dem Erwärmen auf 25°C (der Komplex hatte sich gelöst) gab man 1.68 g (6.00 mmol) 2-Benzyl-1,3-diphenyl-1-propen (1) in 10 ml Hexan hinzu. Nach 5stdg. Stehenlassen wurden die tiefroten Kristalle von 2-2Li(2TMEDA) abgesaugt und fünfmal mit je 10 ml Pentan gewaschen; Ausb. 2.42 g (76%).

Zum Nachweis des Dianions wurde 1/4 des Ansatzes wie oben nach dem Stehenlassen bei Raumtemp. mit 10 ml D₂O unter Eiskühlung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. ¹H-NMR- und Massenspektrum ergaben je ein Deuterium in den benzyllischen CH₂-Gruppen.

Als weitere Abfangreaktion wurde der Ansatz wie bei der Reaktion mit D₂O mit 1.0 ml (8.0 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Die tiefrote Suspension erwärmte sich leicht und war nach 10 min entfärbt. Das überschüssige Trimethylsilylchlorid wurde i. Wasserstrahlvak. abgezogen und die Lösung mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Trennung mit HPLC (Zorbax ODS/MeOH) ergab 610 mg (95%) der Verbindung 5, welche als Diastereomeren-Gemisch vorliegt¹⁶.

- 1) *T. Clark, D. Wilhelm und P. v. R. Schleyer*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3547 (1982); s. auch Lit.²⁾.
- 2) *S. Inagaki und H. Hirabayashi*, *Chem. Lett.* **1982**, 709.
- 3) *G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch und H. Thiel*, *Angew. Chem.* **94**, 142 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 133; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 355; s. auch Lit.⁴⁾.
- 4) *G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch und W. Thiel*, *Angew. Chem.* **94**, 141 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 132; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 345.
- 5) *G. Boche, K. Buckl, D. Martens und D. R. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1135; die Literaturstelle bietet eine Zusammenfassung über die 1,3-Diphenyl- und 1-Phenylallyl-Anion-Literatur.
- 6) *J. Klein und A. Medlik*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 275.
- 7) *A. J. Kos und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7928 (1980); *P. J. Garratt und R. Zahler*, ebenda **100**, 775 (1978).
- 8) *V. R. Sandel, S. V. McKinley und H. H. Freedman*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 495 (1968).
- 9) *A. J. Hart, D. H. O'Brien und C. R. Russel*, *J. Organomet. Chem.* **72**, C19 (1974).
- 10) *K. Takahashi, M. Takaki und R. Asami*, *J. Phys. Chem.* **75**, 1062 (1971).
- 11) *G. Fraenkel, J. G. Russel und Y.-H. Chen*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3208 (1973).
- 12) *S. Bywater und D. J. Worsfold*, *J. Organomet. Chem.* **33**, 273 (1971).
- 13) *D. H. O'Brian, A. J. Hart und C. R. Russell*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4410 (1975).
- 14) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- 15) *J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 29 (1974).
- 16) Schmp. 66–67 °C. – IR (KBr): 3050–2820 (CH), 2620 (C=C), 1600, 1500 (Ar-Gerüst), 1250 cm⁻¹ (Si–Me). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.27 (s, 9H, Si–CH₃), –0.30 (s, 9H, Si–CH₃), 0.03 (s, 9H, Si–CH₃), 0.09 (s, 9H, Si–CH₃), 3.15 (s, 1H, CH), 3.35 (s, 1H, CH), 3.85 (s, 1H, CH), 3.95 (s, 1H, CH), 6.55 (s, 2H, CH), 6.70–7.50 (m, 30H, Ar-H). – MS: m/e = 428 (80%), 413 (9), 355 (31), 340 (48), 249 (100).

$C_{28}H_{36}Si_2$ (428.8) Ber. C 78.44 H 8.46 Gef. C 78.68 H 8.70

[265/82]