

Regioselektive Metallierung von Aromaten, II¹⁾

Zweitmetallierung von 1-Lithionaphthalin und 9-Lithioanthracen

Wolfgang Neugebauer, Timothy Clark und Paul von Ragué Schleyer *

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

Eingegangen am 1. Februar 1983

Sowohl 1-Lithionaphthalin (**2**) als auch 9-Lithioanthracen (**12**) werden durch *n*-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) spezifisch metalliert, wobei ein zweites Lithiumatom in der benachbarten *peri*-Position eingeführt wird (**5**, **18**). MNDO-Berechnungen liefern eine Erklärung für solche gerichteten Zweitmetallierungen, für die andere Beispiele bekannt sind. Nicht nur sind die dilithiierten Produkte durch symmetrische doppelte Überbrückung stabilisiert (thermodynamische Triebkraft), sondern es werden auch die aktivierten Wasserstoffatome in den monolithiierten Vorstufen richtig erkannt. Die LUMO-Koeffizienten und die C–H-Bindungslängen sind hier am größten. Realistischere Modelle für die Verbindungen in Lösung, nämlich Dimere, zeigen die gleiche Charakteristik.

Regioselective Metallation of Aromatic Compounds, II¹⁾

Second Metallation of 1-Lithionaphthalene and 9-Lithioanthracene

Both 1-lithionaphthalene (**2**) and 9-lithioanthracene (**12**) undergo specific metallations whereby a second lithium is introduced at the adjacent *peri*-positions (**5**, **18**) (in the presence of *n*-butyllithium/*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA)). Explanations for such directed second metallations, for which other examples are known, are provided by MNDO calculations. Not only are the dilithiated products stabilized by symmetrically double bridging (implying a thermodynamic driving force) but also the activated hydrogens in the monolithio precursors are indicated clearly. The LUMO-coefficients on these hydrogens are largest and the C–H bond lengths longest. Dimers, more realistic models for the solution species, show these characteristics as well.

Vor kurzem wiesen wir nach, daß Biphenyl und, noch leichter, 2-Lithiobiphenyl mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zu 2,2'-Dilithiobiphenyl reagieren¹⁾. Wir erklärten dies durch anfängliche Bildung eines Komplexes von Biphenyl mit *n*-Butyllithium/TMEDA, wobei ein *ortho*-Wasserstoffatom aus sterischen Gründen besonders leicht angegriffen werden kann. MNDO-Berechnungen zeigten, daß das zunächst entstandene 2-Lithiobiphenyl durch intramolekulare Komplexierung des Lithiums durch den zweiten Phenylring stabilisiert ist. Dessen leichte Weitermetallierung erklärten wir durch Ausbildung eines gemischten Assoziats mit *n*-Butyllithium, wonach wieder aus sterischen Gründen ein *ortho*-Wasserstoffatom abgelöst wird. 2,2'-Dilithiobiphenyl sollte nach unseren MNDO-Berechnungen wegen intramolekularer Assoziation deutlich stabilisiert sein; durch eine Röntgenstrukturanalyse haben wir unsere Voraussage, daß die beiden Lithiumatome die Stellungen 2 und 2' symmetrisch überbrücken, bestätigen können²⁾.

Um zu überprüfen, ob unser Konzept auch auf andere aromatische Systeme übertragbar ist, haben wir Naphthalin und Anthracen näher untersucht. Nach bisherigen Arbeiten läßt sich Naphthalin leichter in sein Lithium-Derivat überführen als Benzol. In Ether als Solvens erhält man unter vergleichbaren Bedingungen mit *n*-Butyllithium aus Benzol nur 5% Phenyllithium³⁾, aus Naphthalin jedoch in 20proz. Ausbeute ein Gemisch von 70% 1- und 30% 2-Lithionaphthalin⁴⁾. Auch mit dem *n*-Butyllithium/TMEDA-Komplex sollte sich Naphthalin glatt metallieren lassen (Benzol ergibt in 92proz. Ausbeute Phenyllithium⁵⁾), wobei untersucht werden sollte, ob das zunächst entstehende 1-Lithionaphthalin mit einem Überschuß an *n*-Butyllithium eventuell zu 1,8-Dilithionaphthalin reagieren könnte. Ähnliche Ergebnisse sollte Anthracen liefern; frühere Untersuchungen von Halasa⁶⁾ deuteten darauf hin, daß sich hier durch Behandlung mit *n*-Butyllithium/TMEDA bis zu 10 Lithiumatome einführen lassen, mit einem Maximum bei 4. Zunächst wurde versucht, gezielt eine tetralithiierte Stufe zu erhalten.

Umsetzung von Naphthalin und Anthracen mit *n*-Butyllithium

Die Reaktion von Naphthalin mit je 2.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium und TMEDA ergab eine rotbraune Lösung, aus der keine Komponente auskristallisiert werden konnte. Um zu prüfen, inwieweit Metallierung eingetreten war, wurde mit D₂O umgesetzt. Das zurückgewonnene Naphthalin erwies sich als ein Gemisch aus wenig un-, viel mono- und etwas weniger dideuterierter Verbindung. Für detaillierte Untersuchungen war dieses Reaktionssystem nicht sehr geeignet; günstiger sollte es sein, wenn man direkt von 1-Lithionaphthalin ausgehen könnte.

Die Reaktion von Anthracen mit je 4 Äquivalenten *n*-Butyllithium und TMEDA ergab nach Umsetzen mit D₂O als Hauptprodukt bis zu dreifach deuteriertes 9-Butyl-9,10-dihydroanthracen; daneben konnte auch tri- und tetradeuteriertes 9,10-Dihydroanthracen isoliert werden. Deuteriertes Anthracen wurde nicht zurückgewonnen; die Ergebnisse von Halasa⁶⁾ konnten also nicht bestätigt werden. Die Addition von Ethyllithium/*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*o*-phenyldiamin oder Ethyllithium/THF an Anthracen ist bereits länger bekannt⁷⁾; die photolytische Addition von *n*-Butyllithium in Ether verläuft über das Anthracen-Radikalanion⁸⁾. Eine radikalische Addition könnte, muß aber nicht das Entstehen von Dihydroanthracen erklären.

Umsetzung von 1-Lithionaphthalin (2) mit *n*-Butyllithium (Schema 1)

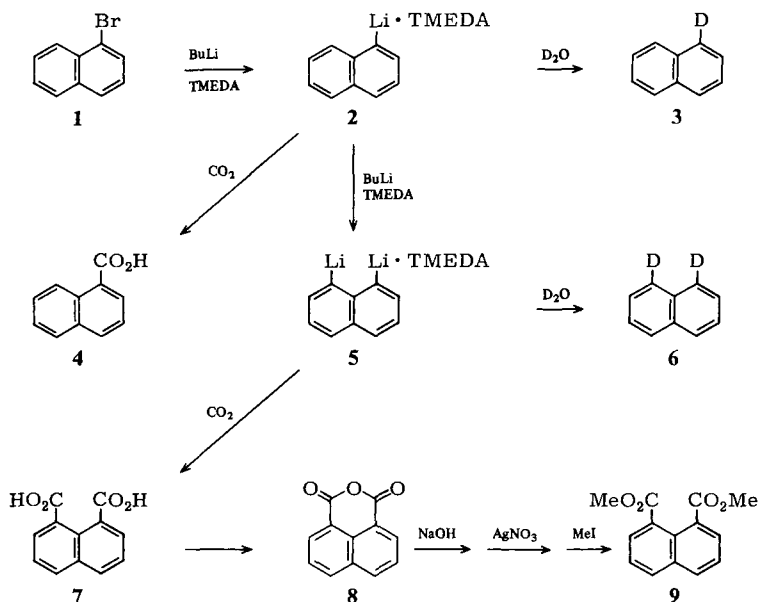
Zunächst mußte eine Herstellungsmethode für reines, salzfreies 1-Lithionaphthalin (2) gefunden werden. Vorversuche ergaben, daß sich 2 über Triethyl-1-naphthylzinn und *n*-Butyllithium/TMEDA bequem herstellen läßt, jedoch ist die Ausgangsverbindung nur mit einigem Aufwand zugänglich. Unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen führt jedoch der Brom-Lithium-Austausch zum Ziel. 2 wurde durch Umsetzen mit D₂O und mit CO₂ identifiziert; 1-Deuterionaphthalin (3) und 1-Naphthalincarbon-säure (4) entstanden in guten Ausbeuten (72 bzw. 88%).

2 konnte mit *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht werden. In Gegenwart von über-schüssigem TMEDA erhielt man zunächst eine klare Lösung, aus der, besonders beim Erwärmen, langsam ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde durch folgende Um-setzungen als 1,8-Dilithionaphthalin (5) identifiziert:

a) Umsetzung mit D₂O ergab 6, das durch das Massen-, 100-MHz-¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum identifiziert wurde.

b) Die Reaktion mit CO_2 ergab zu 86% 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**8**), das durch Vergleich mit authentischer Substanz (durch Oxidation von Acenaphthen hergestellt) identifiziert wurde. Die Methylierung des Silbersalzes führte zum Dimethylester **9**, dessen Struktur durch Schmelzpunkt und Spektren abgesichert wurde.

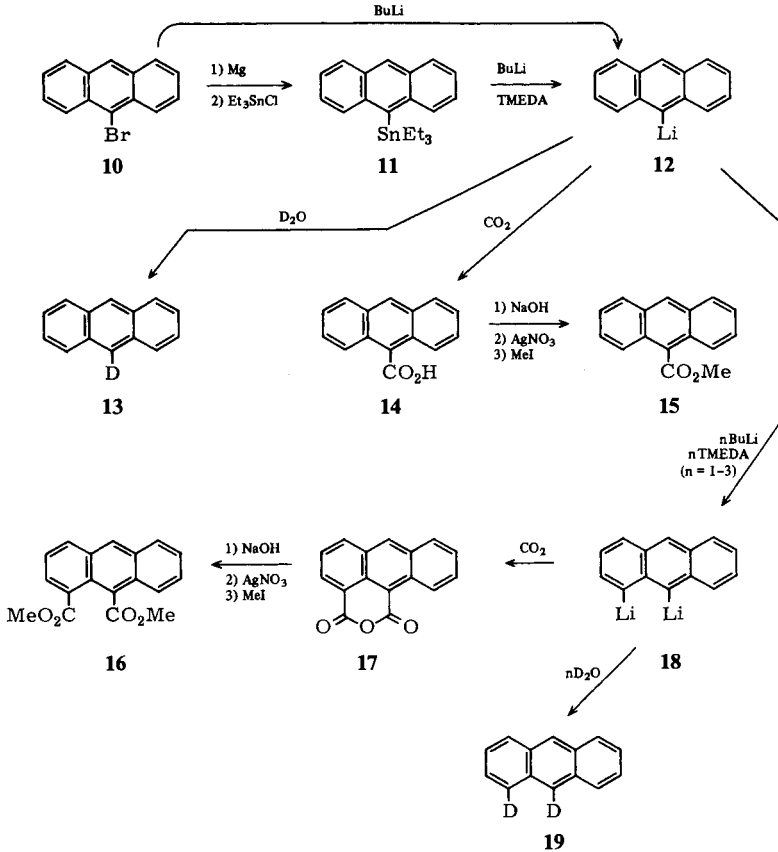
Schema 1. Umsetzung von 1-Lithionaphthalin (**2**) mit *n*-Butyllithium



Umsetzung von 9-Lithioanthracen (**12**) mit *n*-Butyllithium (Schema 2)

Da die Polyolithierung von Anthracen mißlang, mußte als Vorstufe ein Monolithioanthracen gewählt werden. 9-Lithioanthracen (**12**) (bzw. die Vorstufen **10** und **11**) ist relativ leicht zugänglich, daher wurde von dieser Verbindung ausgegangen.

Bei der Umsetzung von 9-Anthracenyltriethylzinn (**11**) mit *n*-Butyllithium/TMEDA erhält man **12** als TMEDA-Komplex in Form von orangegelben Kristallen. Der Nachweis erfolgte durch Umsetzung mit D_2O . Das entstandene **13** wurde durch das 100-MHz- ^1H -NMR- und Massenspektrum identifiziert. Zur Weiterolithierung wurde **12** bei drei verschiedenen Ansätzen in etwas Petrolether aufgeschlämmt und erst mit 1, 2 oder 3 Äquivalenten TMEDA, dann mit 1, 2 oder 3 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Hierbei ging **12** in Lösung, und nach kurzer Zeit schied sich ein schwarzer Niederschlag ab. Nach 3 Tagen wurde deuterolysiert; vom erhaltenen deuterierten Anthracen wurde das 100-MHz- ^1H -NMR und Massenspektrum aufgenommen. Hier war sehr deutlich die regiospezifische Zweitmetallierung in *peri*-Stellung zu erkennen. Mit einem Überschuß an *n*-Butyllithium kann teilweise noch ein drittes Lithium eingeführt werden; das NMR-Spektrum zeigt, daß es vor allem in eine α -, daneben auch in eine β -Stellung geht.

Schema 2. Umsetzung von 9-Lithioanthracen (**12**) mit *n*-Butyllithium

Um die Position der beiden Lithiumatome in 1,9-Stellung zu beweisen, wurde eine Probe von **18** mit Kohlendioxid derivatisiert. Dazu setzten wir **10** direkt mit *n*-Butyllithium in Toluol um; durch Behandeln des Rückstandes mit Kohlendioxid wurde die Bildung von **12** in guter Ausbeute (73% Säure **14**) nachgewiesen. In einem zweiten Ansatz gleicher Art wurde das entstandene **12** mit nochmals einem Äquivalent *n*-Butyllithium und zwei Äquivalenten TMEDA behandelt. Die Bildung von **18** wurde hier durch Carboxylieren bewiesen: es entstand das Anhydrid **17**, das zur besseren Charakterisierung in den Dimethylester **16** übergeführt wurde.

MNDO-Berechnungen

Unsere¹⁾ und andere Arbeiten⁹⁻¹²⁾ deuten darauf hin, daß es eine Reihe von Monolithioverbindungen gibt, die mit einem zweiten Molekül *n*-Butyllithium streng regiospezifisch unter Bildung einheitlicher dilithierter Produkte reagieren. Wir haben deshalb für eine Reihe von Monolithioverbindungen semiempirische MNDO-Berechnungen¹³⁾ durchgeführt um zu prüfen, ob sich mit Hilfe der PMO-Methode¹⁴⁾ die Position der

Zweitmetallierung voraussagen läßt. Als Beispiele haben wir 2-Lithiobiphenyl¹⁾, Benzyl lithium¹²⁾, *cis*- β -Lithiostyrol⁹⁾ und 1-Lithionaphthalin gewählt.

2-Lithiobiphenyl

Die MNDO-optimierte Geometrie von 2-Lithiobiphenyl¹⁾ ist in Abb. 1 zusammen mit den MO-Koeffizienten des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) an den verschiedenen Wasserstoffatomen wiedergegeben. Wie bereits u. a. von *Fukui*¹⁴⁾ gezeigt, sollte dieses Orbital für die Reaktion mit Nucleophilen maßgebend sein. *West* und *Jones*¹²⁾ haben solche Metallierungen als elektrophile Reaktionen der Monolithioverbindung charakterisiert. Obwohl MNDO als SCF-Methode für solche Betrachtungen, die auf Einelektronenmethoden basieren, strenggenommen nicht geeignet ist, liefert es trotzdem richtige Voraussagen. So ist aus Abb. 1 deutlich zu sehen, daß der LUMO-Koeffizient des einen *ortho*-Wasserstoffatoms, das direkt mit Lithium wechselwirken kann, um den Faktor 10 größer ist als alle anderen. Eine APS-Populationsanalyse¹⁵⁾ zeigt, daß die C–H-Bindung dort um fast 10% schwächer ist als alle anderen und daß es eine beträchtliche Bindungsordnung zwischen Lithium und dem *ortho*-Wasserstoffatom gibt. Diese Art der C–Li–H-Überbrückung ist schon experimentell bekannt¹⁶⁾, wird durch MNDO jedoch etwas überbetont¹⁷⁾. Im Falle von 2-Lithiobiphenyl wird jedenfalls für das Monomere die Stelle der Zweitmetallierung¹⁾ durch MNDO-Berechnungen eindeutig vorhergesagt.

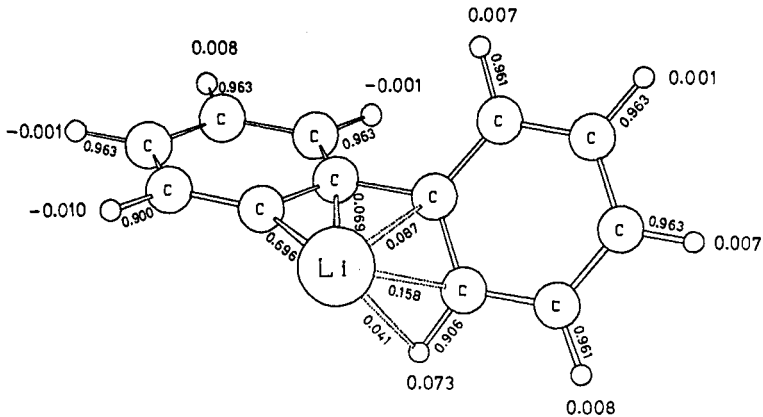


Abb. 1. MNDO-berechnete Struktur von 2-Lithiobiphenyl. Die großen Zahlen geben die LUMO-Koeffizienten an den Wasserstoffatomen und die kleinen Zahlen die Bindungsordnungen wieder.

Benzyl lithium

West und *Jones*¹²⁾ haben bei der Untersuchung der Polyolithierung von Toluol gefunden, daß Benzyl lithium in der α -Stellung nochmals metalliert wird unter Bildung von α, α' -Dilithiotoluol. Die LUMO-Koeffizienten für die Wasserstoffatome von Benzyl lithium (Abb. 2) sind nicht so eindeutig wie im obigen Fall, deuten jedoch darauf hin, daß das α -Proton bei einer weiteren Metallierung am aktivsten ist. Allerdings ist auch zu bemerken, daß der LUMO-Koeffizient des einen *ortho*-Wasserstoffs fast so groß ist

wie der des α -Protons. *West* und *Jones* hatten zu einem gewissen Anteil auch *ortho*- und *para*-Lithierung von Benzylolithium gefunden, obwohl nach unseren Berechnungen bei der Monolithioverbindung die *para*-Position nicht aktiviert ist. Interessanterweise haben *West* und *Jones* einen Mechanismus postuliert, in dem eine Wechselwirkung zwischen dem negativierten *para*-Kohlenstoffatom und dem Lithiumatom von Butyllithium zu Aktivierung des *para*-Protons führt.

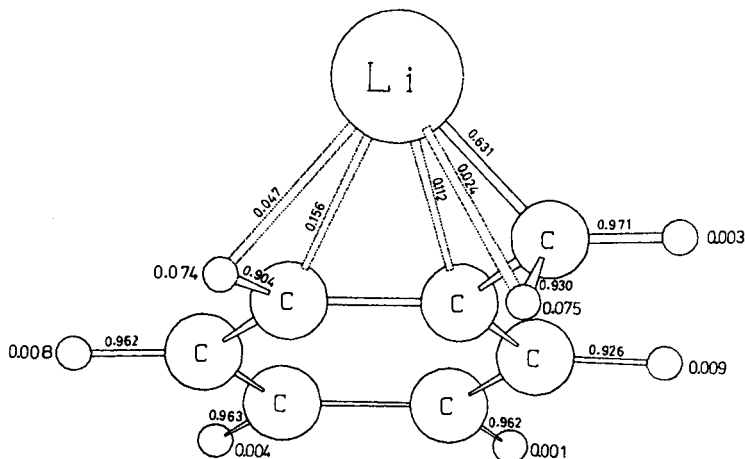


Abb. 2. MNO-berechnete Struktur von Benzylolithium. Die Zahlen haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1

cis- β -Lithiostyrol

*Mulvaney et al.*⁹⁾ haben die Reaktion von *n*-Butyllithium mit Tolan untersucht und eine Addition von Butyllithium an die Dreifachbindung mit anschließender regiospezifischer Metallierung des Lithiostilbenderivats in *ortho*-Stellung gefunden. Als Modell für diese Reaktion haben wir *cis*- β -Lithiostyrol berechnet (Abb. 3). Wiederum zeigen die LUMO-Koeffizienten eine deutliche Aktivierung des *ortho*-Wasserstoffs, im Einklang mit dem experimentellen Befund.

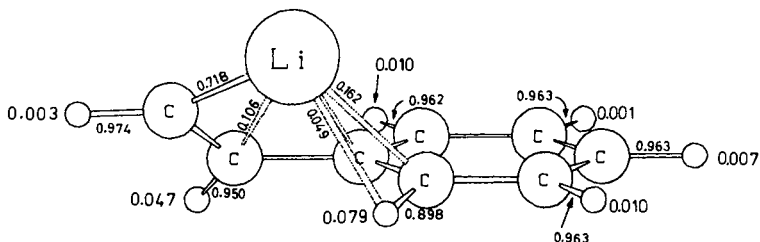


Abb. 3. MNO-berechnete Struktur von *cis*- β -Lithiostyrol. Siehe Abb. 1

1-Lithionaphthalin

1-Lithionaphthalin (**2**), das auch als Modell für 9-Lithioanthracen dient, zeigt nicht die erwartete Aktivierung des Wasserstoffs in Position 8. Das LUMO und das nächste unbesetzte MO (LUMO + 1) sind π -Orbitale und haben deshalb fast keine Koeffizienten für die Wasserstoffatome. Das LUMO + 2 zeigt keine besondere Aktivierung der

Position 8 und sagt eine Zweitmetallierung in Position 2 voraus. Üblicherweise liegen Aryllithiumverbindungen jedoch als Dimere vor¹⁸; wir haben deshalb einen Komplex zwischen 1-Lithionaphthalin und Methylithium als Modell sowohl für ein Dimeres als auch für einen der Zweitmetallierung vorausgehenden Komplex zwischen Metallierungsmittel und Substrat berechnet. Die LUMO-Koeffizienten für diesen Komplex zeigen die erwartete Aktivierung des Wasserstoffatoms in Position 8 (Abb. 4). Dies ist im Einklang mit der direkten Weitermetallierung eines Dimeren von **2** oder mit der intramolekularen Metallierung innerhalb eines Assoziats von **2** mit *n*-Butyllithium. Daß die Bildung gemischter Assoziats nicht einfach eine Arbeitshypothese ist, ersieht man aus der Tatsache, daß der TMEDA-Komplex des 1-Lithionaphthalins, der in Petrolether sehr schwer löslich ist, bei Zugabe der stöchiometrischen Menge an *n*-Butyllithium unter Erwärmung zunächst vollständig in Lösung geht. Wir untersuchen diesen Aspekt jener faszinierenden Reaktionen weiter.

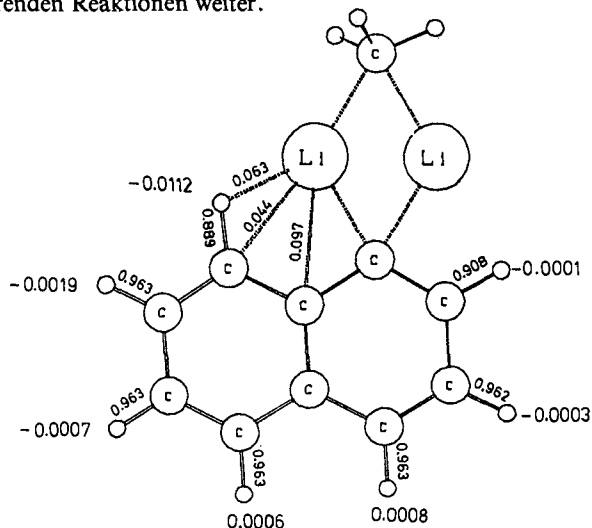


Abb. 4. MNO-berechnete Struktur des 1-Lithionaphthalin/Methylithium-Assoziats. Siehe Abb. 1

Wir danken Herrn Dr. E. Wilhelm für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn J. Güntner für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn H. Zankl für die Ausführung der Elementaranalysen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen mit Organolithiumverbindungen wurden bis zur Aufarbeitung unter Argon durchgeführt. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) wurde durch Stehenlassen über CaH_2 getrocknet, Petrolether olefinfrei gemacht, mit KOH und dann mit Natriumdraht getrocknet und unter Argon destilliert. *n*-Butyllithium (EGA) wurde als ca. 15proz. Lösung in Hexan (1,55 M) eingesetzt. – Schmelzpunkte: korrigiert. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: PS-100-NMR-Spektrometer der Firma JEOL. – Massenspektren: Varian MAT CH-4 B.

Lithierung von Naphthalin: 3,0 g Naphthalin (23,4 mmol) wurden mit 7,4 ml TMEDA (5,7 g; 49 mmol) und 32 ml *n*-Butyllithium in Hexan (49 mmol) 1 h bei 60 °C zur Reaktion gebracht;

danach wurde unter Kühlung mit D₂O deuterolysiert (2 ml; 100 mmol). Die Aufarbeitung ergab nach Umkristallisieren aus Methanol 1.5 g verschieden deuteriertes Naphthalin. – MS: m/e = 128 (31%, D₀); 129 (100%, D₁); 130 (86%, D₂).

Reaktion von Anthracen mit n-Butyllithium/TMEDA: 3.00 g Anthracen (16.9 mmol) wurden erst mit 10.17 ml TMEDA (67.4 mmol) und dann bei 0°C mit 43.5 ml *n*-Butyllithium in Hexan (67.4 mmol) versetzt. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wurde die dunkelrotviolette Lösung mit 3 ml D₂O (150 mmol) behandelt. Nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, kurz getrocknet (Na₂SO₄) und i. Vak. fraktioniert. Aus dem Destillat ließen sich Kristalle gewinnen, die vom Öl abgesaugt und zweimal aus Petrolether umkristallisiert wurden. 130 mg (4.3%) vom Schmp. 105–108.5°C (Lit. 108–109°C für 9,10-Dihydroanthracen¹⁹). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.94 (m; 0.73 H); 7.15–7.45 (m; 8H; symmetrisches A₂A₂'-Muster, also kein Deuteriumgehalt an C-1). – MS: Vergleich mit dem Spektrum der undeuterierten Substanz zeigt 3 bis 4 D an. Umsetzung einer Probe undeuterierter Substanz mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und Aufarbeitung wie oben mit einem etwas größeren D₂O-Überschuß und etwas längerer Deuterolysezeit ergab nur Einbau von 2.2 D.

Das Öl (2.85 g; 71%) wurde ohne weitere Reinigung spektroskopiert. – ¹H-NMR: ca. 0.5H an C-9 und C-10. Ca. 1.1 Butylgruppen pro Dihydroanthraceneinheit. – MS: Weist auf 9-Butyl-9,10-dihydroanthracen mit 1, 2 und 3 D hin; m/e = 237 (100%); 238; 239 (M⁺, M⁺ – H und M⁺ – D überlagern einander).

1-Lithionaphthalin (2): 7.0 g **1** (34 mmol) in 20 ml absol. Petrolether und 5.1 ml TMEDA (3.9 g; 34 mmol) wurden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 21.8 ml *n*-Butyllithium in Hexan (34 mmol) versetzt. Unter Schütteln wurde der Ansatz aufgetaut und bei tiefer Temp. abgewartet, bis die Niederschlagsmenge nicht mehr größer wurde. Nach Absaugen und zweimaligem Waschen mit je 20 ml Petrolether wurde i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.95 g (82%); Lösen einer Probe in Methanol und Integrieren des ¹H-NMR-Spektrums ergab, daß 1 TMEDA pro Lithium gebunden ist.

1-Deuterionaphthalin (3): 0.65 g **2** (2.6 mmol) wurden in 4 ml absol. Petrolether aufgeschlämmt und bei 0°C mit 0.2 ml D₂O umgesetzt. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser ergab 240 mg **3** (72%). – MS (70 eV): m/e = 129 (M⁺; 100%; D₁). – 100-MHz-¹H-NMR (CCl₄): H_α: H_β = 173.5:222.2 = 3:4. Zum Vergleich Naphthalin: MS (70 eV): m/e = 128 (M⁺; 100%, D₀). – 100-MHz-¹H-NMR (CCl₄): H_α: H_β = 208.9:206.4 = 4:4.

1-Naphthalincarbonsäure (4): In die Lösung von 1.62 g **2** (6.48 mmol) in 11 ml absol. Petrolether wurde bei anfangs ca. –100°C, dann unter langsamem Aufwärmen auf 0°C ein kräftiger Strom CO₂ geleitet. Konventionelle Aufarbeitung ergab 0.98 g **4** (88%), Schmp. 162°C (40proz. Ethanol; Lit.²⁰ 162.2–162.6°C). ¹H-NMR und IR stimmen mit den katalogisierten Spektren überein.

1,8-Dilithionaphthalin (5): 10.60 g **2** (42.4 mmol) wurden bei Raumtemp. mit 8.0 ml TMEDA (6.2 g; 53 mmol) und 29 ml *n*-Butyllithium in Hexan (45 mmol) versetzt. **2** ging unter Erwärmen in Lösung, worauf 36 h bei Raumtemp., dann 4 h bei 50–70°C gerührt wurde. Der feine gelbe Niederschlag von **5** (pyrophor) wurde abfiltriert, dreimal mit je 15 ml Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Auflösen einer Probe in Methanol und Integrieren des ¹H-NMR-Spektrums ergab, daß pro Lithium im Rahmen der Meßgenauigkeit ein halbes TMEDA-Molekül gebunden ist. Ausb. 6.05 g (56%).

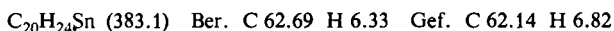
Das dunkelbraune Filtrat wurde mit D₂O umgesetzt. Aufarbeitung ergab 1.5 g **3**; MS und ¹H-NMR übereinstimmend mit den Spektren des vorher hergestellten **3**.

Wenn man bei der obigen Prozedur auf die Zugabe von TMEDA verzichtet, isoliert man **5** in besserer Ausbeute, weil dann die Metallierung von TMEDA zurücktritt.

1,8-Dideuterionaphthalin (6): 1.17 g **5** (4.57 mmol) in 10 ml Petrolether wurden bei 0°C mit 0.8 ml D₂O versetzt. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser ergab 420 mg **6** (71%). – MS (70 eV): $m/e = 130$ (M⁺; 100%; D₂). – 100-MHz-¹H-NMR (CCl₄): H_α:H_β = 114.0:227.1 = 2:4. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.608 (C-3, 6); 125.726 (C-2, 7); 126.453, 127.435, 128.404 (Triplet von C-1, 8); 127.801 (C-4, 5); 133.231, 133.368 (C-9 und C-10 sind wegen des Isotopeneffekts verschieden).

1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (8): In die Suspension von 2.32 g **5** (9.06 mmol) in 20 ml Petrolether/Ether (1:1) wurde bei Raumtemp. ein kräftiger Strom CO₂ geleitet (bei tieferer Temp. und ohne Ether keine Reaktion). Aufarbeitung gab ziemlich reines **7**, Schmp. 263.5°C. Umkristallisieren aus Eisessig/HNO₃/Wasser ergab unter Wasserabspaltung 1.54 g **8** (86%), Schmp. 270°C (Lit.²¹) 275–276°C). Misch.-Schmp. mit authentischer Substanz (hergestellt nach Lit.²²) nicht erniedrigt; IR-Spektren übereinstimmend. Zur weiteren Identifizierung wurde das Anhydrid in den Dimethylester **9** übergeführt²³); Schmp., ¹H- und ¹³C-NMR machten eine sichere Zuordnung möglich.

9-Anthracenyltriethylzinn (11): Die Grignardverbindung aus 33.0 g **10** (128 mmol), 6.5 g Magnesium, 260 ml absol. Ether und 3.0 g Ethylbromid²⁴) wurde in 250 ml trockenem THF/Toluol (1:2) gelöst und 7 Tage mit 31.0 g Triethylzinnchlorid (128 mmol) gekocht. Konventionelle Aufarbeitung ergab eine bei 217°C/0.3 Torr übergehende Fraktion, die durch Lösen in Petrolether und Abkühlen auf –20°C vor geringen Mengen Anthracen befreit und danach aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wurde. 19.3 g (40%, bezogen auf **10**), Schmp. 46°C.



9-Lithioanthracen (12): 4.0 g **11** (10.7 mmol) in 15 ml Petrolether und 1.6 ml TMEDA (10.7 mmol) wurden bei 0°C mit 6.9 ml *n*-Butyllithium in Hexan (10.7 mmol) umgesetzt. Nach 30 min bei Raumtemp. wurden die erhaltenen orangefarbenen Kristalle abfiltriert und einmal mit 10 ml Petrolether gewaschen.

9-Deuterioanthracen (13): Die Suspension der im vorigen Ansatz erhaltenen Kristalle von **12** in 10 ml Petrolether wurde mit 1 ml D₂O (50 mmol) versetzt. Aufarbeitung ergab ca. 1 g **13**, Schmp. 217–219°C (Toluol; Lit.²⁵) 218°C für Anthracen). – MS (70 eV): $m/e = 179$ (M⁺; 100%; D₁). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): H_α:H_β:H_γ = 20.96:20.80:5.53 = 4:4:1. Zum Vergleich Anthracen: MS (70 eV): $m/e = 178$ (M⁺; 100%; D₀). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): H_α:H_β:H_γ = 20.6:19.8:10.1 = 4:4:2.

1,9-Dilithioanthracen (18) und 1,9-Dideuterioanthracen (19): (3 Ansätze mit $n = 1, 2, 3$): Die wie vorhin hergestellten Kristalle von **12** wurden in 15 ml Petrolether aufgeschlämmt und erst mit $n \cdot 2$ ml TMEDA und dann mit $n \cdot 6.9$ ml *n*-Butyllithium ($n \cdot 10.7$ mmol) versetzt. Nach 3 Tagen Rühren wurde mit D₂O versetzt; Ausb. jeweils ca. 1 g.

$n = 1$: MS (70 eV): $m/e = 180$ (M⁺; 100%; D₂). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): H_α:H_β:H_γ = 15.6:20.8:5.25 = 3:4:1.

$n = 2$: MS wie oben; etwas Trideuterioanthracen sichtbar. – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): H_α:H_β:H_γ = 15.03:19.95:5.1 = 3:4:1.

$n = 3$: MS wie oben mit noch etwas mehr Trideuterioanthracen. – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): H_α:H_β:H_γ = 14.62:21.08:5.57 ≈ 3:4:1.

9-Anthracencarbonsäure (14): 5.0 g **10** (19.4 mmol) in 30 ml Toluol wurden 5 h mit 12.5 ml *n*-Butyllithium (19.4 mmol) bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit 30 ml Petrolether und 3 ml TMEDA aufgenommen und bei tiefer Temp. CO₂ eingeleitet. 3.15 g **14** (73%), Schmp. 208–211°C (Zers.; Lit.²⁵) 217°C; Zers.) (aus Ethanol/Wasser/

THF). Zur besseren Identifizierung wurde **14** analog zu Lit.²³⁾ in den Methylester **15** übergeführt; Schmp. und ¹H-NMR machten eine sichere Zuordnung möglich.

1,9-Anthracendicarbonsäureanhydrid (**17**): Wie im obigen Ansatz wurde zunächst **12** aus 5.0 g **10** (19.4 mmol) hergestellt und mit weiteren 12.5 ml *n*-Butyllithium in Hexan (19.4 mmol) und 5.8 ml TMEDA (38.8 mmol) in 20 ml Petrolether 3 Tage zu **18** umgesetzt. Behandeln mit CO₂ bei tiefer Temp. ergab 2.05 g rohes **17**, das nach Umkristallisieren aus Toluol/Eisessig 1.8 g (37%) reine Verbindung vom Schmp. 284 °C ergab (Lit.²⁶⁾ 289 – 290 °C für die Dicarbonsäure).

Zur besseren Identifizierung wurde das Anhydrid analog zu Lit.²³⁾ in den Dimethylester **16** übergeführt. Schmp. 143 – 147 °C (Methanol; Lit.²⁷⁾ 149 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.98 (s); 4.02 (s; zusammen 6H); 7.2 – 8.65 (m; 8H).

- 1) I. Mitteil.: W. Neugebauer, A. J. Kos und P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **228**, 107 (1982). – Die Röntgenstruktur von 2-Lithiobiphenyl · TMEDA-Dimer (Prof. Dr. H. Dietrich) wird in Kürze veröffentlicht.
- 2) U. Schubert, W. Neugebauer und P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1184.
- 3) R. V. Young, *Iowa Coll. J.* **12**, 177 (1937) [Chem. Abstr. **32**, 4979 (1938)].
- 4) H. Gilman und R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 109 (1939).
- 5) M. D. Rausch und D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **10**, 127 (1967).
- 6) A. F. Halasa, *J. Organomet. Chem.* **31**, 369 (1971).
- 7) D. J. Schaeffer und H. E. Zieger, *J. Org. Chem.* **34**, 3958 (1969).
- 8) H. J. S. Winkler, R. Bollinger und H. Winkler, *J. Org. Chem.* **32**, 1700 (1967).
- 9) 9a) J. E. Mulvaney, Z. G. Gardlund, S. L. Gardlund und D. J. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 476 (1966). – 9b) J. E. Mulvaney und L. J. Carr, *J. Org. Chem.* **33**, 3286 (1968). – 9c) D. Y. Curtin und R. P. Quirk, *Tetrahedron* **24**, 5791 (1968). – 9d) J. E. Mulvaney und D. J. Newton, *J. Org. Chem.* **34**, 1936 (1969).
- 10) G. W. H. Cheeseman und S. G. Greenberg, *J. Organomet. Chem.* **166**, 139 (1979).
- 11) H. M. Walborsky und P. Ronman, *J. Org. Chem.* **43**, 731 (1978).
- 12) R. West und P. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2656 (1968). – Bezüglich der Röntgenstruktur von Benzylolithium · DABCO siehe S. P. Patterman, J. L. Karle und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1150 (1970).
- 13) 13a) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977). – 13b) M. J. S. Dewar und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 58 (1978). – 13c) M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3607 (1978). – 13d) M. J. S. Dewar und M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5231 (1977). – Die Lithium-Parametrisierung von W. Thiel und T. Clark, unveröffentlicht, ist mangels experimenteller Werte als noch nicht endgültig anzusehen.
- 14) K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer Berlin 1975.
- 15) D. R. Armstrong, P. G. Perkins und J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 838.
- 16) 16a) R. Zenger, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974). – 16b) H. Schmidbauer, A. Schier und U. Schubert, *Chem. Ber.* **116**, 1938 (1983).
- 17) E. Kaufmann, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1982.
- 18) 18a) D. Thoennes und E. Weiß, *Chem. Ber.* **111**, 3157 (1978). – 18b) J. T. B. H. Sastrebski, G. van Koten, K. Goubitz, C. Arlen und M. Pfeffer, im Druck.
- 19) K. C. Bass, *Org. Synth.* **42**, 48 (1962).
- 20) M. S. Newman und T. J. O'Leary, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 258 (1946).
- 21) S. Kato, H. Yoshida und M. Katagiri, *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan* **14**, 725 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 8053 (1957)].
- 22) C. Graebe und E. Gfeller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 652 (1892).
- 23) A. Behr und W. A. van Dorp, *Liebigs Ann. Chem.* **172**, 263, 273 (1874).
- 24) W. E. Bachmann und M. C. Kloetzel, *J. Org. Chem.* **3**, 55 (1939).
- 25) D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl., Bd. II, Springer, Berlin 1964.
- 26) H. Hopf und H. Ohlinger, *Angew. Chem.* **61**, 183 (1949).
- 27) M. Kardos, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 2086, 2088 (1913).

[25/83]