

Journal of Organometallic Chemistry, 228 (1982) 107–118
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REGIOSELEKTIVE DIMETALLIERUNG VON AROMATEN. BEQUEMER ZUGANG ZU 2,2'-DISUBSTITUIERTEN BIPHENYLDERIVATEN

WOLFGANG NEUGEBAUER, ALEXANDER J. KOS und PAUL von RAGUÉ SCHLEYER *

*Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen (Federal Republic of Germany)*

(Eingegangen den 29. September 1981)

Summary

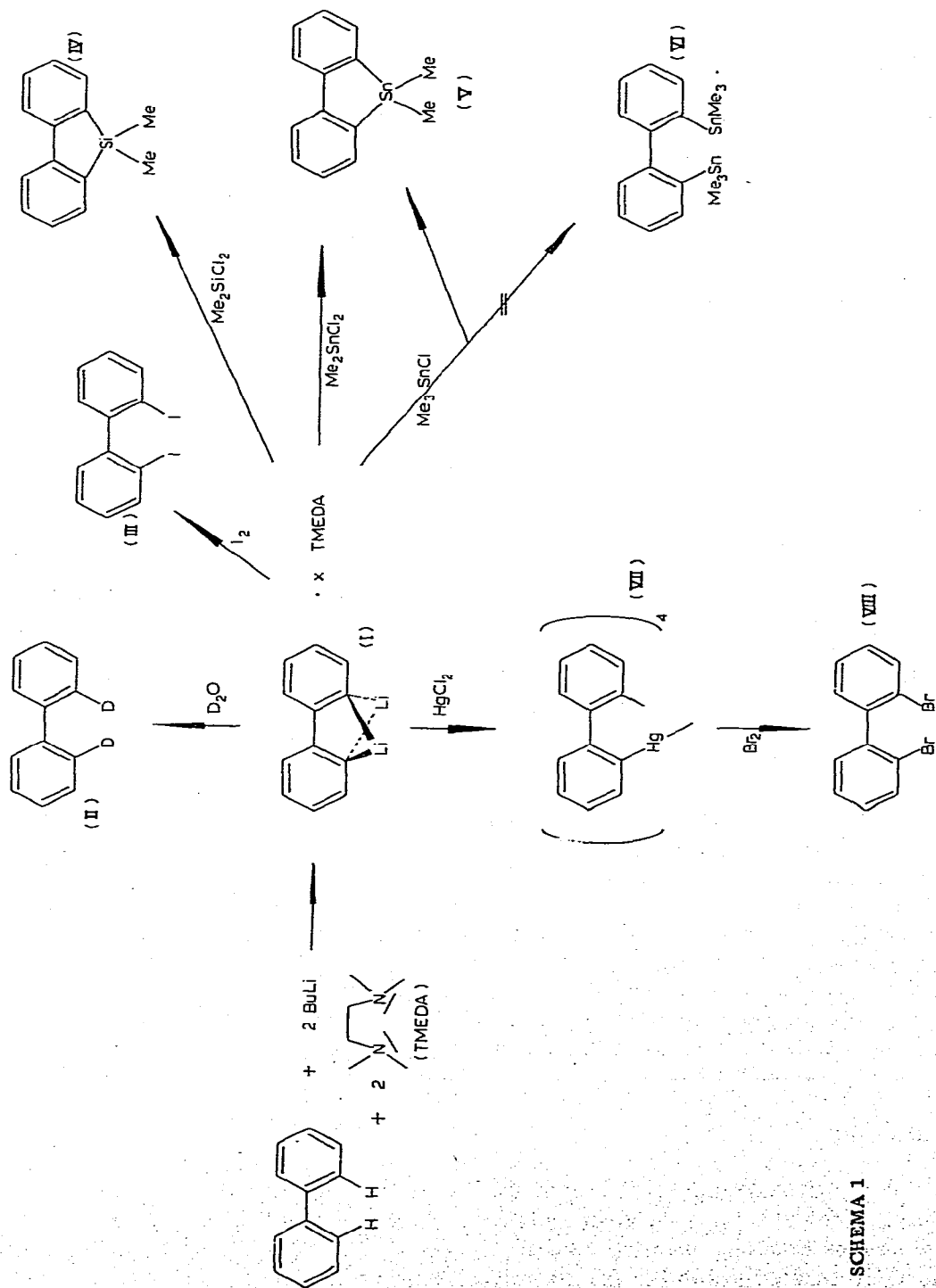
Lithiation of biphenyl with 2.4 mol of n-butyllithium in the presence of TMEDA led directly to the 2,2'-dilithio derivative (I) in modest, but preparatively useful yields. I, in turn, was converted to a variety of products. The activation of the 2'-position of 2-lithiobiphenyl was shown directly by a separate experiment. MNDO calculations indicate stabilization in I by double bridging and in 2-lithiobiphenyl by intramolecular π interaction of Li with the *o*-phenyl group. Similar interactions in substitution transition states rationalize the specificity of the reactions observed.

Zusammenfassung

Lithiierung von Biphenyl mit 2.4 Mol Butyllithium in Gegenwart von TMEDA ergab direkt das 2,2'-Dilithioderivat I in mässiger, aber präparativ brauchbarer Ausbeute. I wurde zu einer Reihe von Produkten umgesetzt (Schema 1). Die Aktivierung der 2'-Position von 2-Lithiobiphenyl wurde durch ein weiteres Experiment gezeigt. MNDO-Berechnungen zeigen eine Stabilisierung in I durch doppelte Überbrückung und in 2-Lithiobiphenyl durch intramolekulare π -Wechselwirkung von Lithium mit einem *ortho*-Phenylkohlenstoffatom. Ähnliche Wechselwirkungen im Übergangszustand der Substitution erklären die Spezifität der beobachteten Reaktionen.

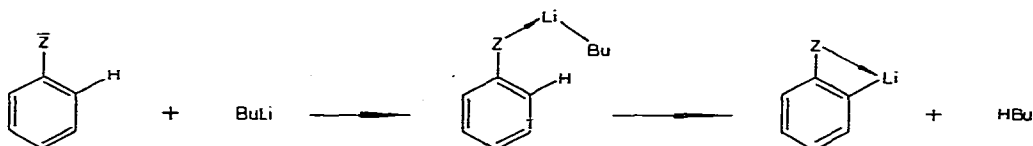
Einleitung

Schon seit geraumer Zeit ist bekannt, dass Aromaten, die einen Substituenten mit Elektronendonoreffekt tragen, durch n-Butyllithium oft bemerkenswert leicht in *ortho*-Stellung metalliert werden [1]. Der Grund ist neben einem induktiv aktivierenden Effekt die solvatisierende Wirkung des Substituenten,



SCHEMA 1

die sich im Übergangszustand (Dirigierung von n-Butyllithium an die gewünschte Stelle) und im Produkt günstig auswirkt.



Wir möchten zeigen, dass auf diese Weise mit Phenyl als Substituent schnell und mit präparativ interessanter Ausbeute 2,2'-disubstituierte Biphenyl-derivate in gewisser Variationsbreite synthetisiert werden können. Der übliche Weg zu solchen symmetrisch substituierten Biphenyl-derivaten führt über eine Ullmann-Reaktion, wobei Halogenbenzole mit Kupferpulver in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhitzt werden. Wünscht man spezifisch 2,2'-Disubstitution, sollte unser Weg von Vorteil sein.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an 1,4-Dilithiobutadienen (2,2'-Dilithio-biphenyl ist das Dibenzoderivat), die nach MO-Berechnungen [2] eine von zwei Lithiumatomen überbrückte cyclische Struktur (I) besitzen sollen, wurde die Möglichkeit geprüft, Biphenyl direkt mit n-Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zum gewünschten Produkt zu metallieren. In einer verwandten Arbeit wurde bereits neben anderen Aromaten auch Biphenyl mit einem grossen Überschuss an n-Butyllithium (10 Äquivalente) und TMEDA (5 Äquivalente) umgesetzt [3]. Reaktion mit D_2O ergab bis zu 6 Deuteriumatome pro Molekül Biphenyl mit einem deutlichen Maximum bei 2. Sollte es gelingen, das erste Lithium in 2-Stellung einzuführen, so war anzunehmen, dass die Zweitmetallierung in 2'-Stellung eintreten sollte. Experimentelle Befunde hatten schon früher ergeben, dass eine β -Lithiovinyl- [4] oder β -Aluminovinylgruppe [5] eine für die weitere Metallierung stark *ortho*-dirigierende Wirkung besitzt.

Metallierung von Biphenyl

Bei der Reaktion von Biphenyl mit etwas mehr als je 2 Äquivalenten n-Butyllithium und TMEDA erhielt man eine rotbraune Lösung, aus der Kristalle von I bei -10 bis $-20^\circ C$ ausgefroren und von der Mutterlauge durch Dekantieren getrennt wurden.

I. Physikalische Untersuchungen: ^{13}C -NMR siehe Tab. 1. Ausser den angegebenen Signalen waren nur noch TMEDA und Et_2O (Solvens) sichtbar.

II. Chemische Untersuchungen von I. Siehe Schema 1.

(1) Umsetzung mit D_2O führte zu II. Massenspektrum: $M^{++} = 156$ (100%) entspricht dideuteriertem Biphenyl; daneben war noch etwas mono- und undeuteriertes Biphenyl zu sehen. ^{13}C -NMR: siehe Tab. 1. Das Spektrum lässt sich zwanglos mit dem Vorliegen von 2,2'-Dideuteriobiphenyl deuten.

(2) Umsetzung mit I_2 ergab in sauberer Reaktion III. Zuordnung durch Schmelzpunkt, Massenspektrum, ^{13}C -NMR.

(3) Umsetzung mit Me_2SiCl_2 lieferte IV. Zuordnung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR, 1H -NMR und Elementaranalyse. Die Verbindung bildete sich in glat-

TABELLE 1

 ^{13}C -NMR-WERTE VON I IN Et_2O UND II IN CDCl_3 BEZOGEN AUF TMS

	I	Zum Vergleich: Biphenyl ^a	II
C(1)	155.2 ^b	141.5	141.0
C(2)	^c	127.4	129.3
			127.6 } (t)
			125.8 }
C(3)	144.3 ^d	129.0	128.7
C(4)	125.5 ^d	127.5	127.1
C(5)	123.0 ^d	129.0	128.5
C(6)	122.0 ^d	127.4	127.0

^a Siehe Lit. [6]. ^b Singulett im off-resonance-Spektrum. ^c Nicht sichtbar. Wegen starker Linienverbreiterung, die durch Kopplung mit ^7Li , Quadrupolrelaxation oder Austauschphänomänen entstehen kann, kann das α -Kohlenstoffatom bei vielen lithiumorganischen Verbindungen im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht entdeckt werden. Nach eigenen Messungen erscheint z.B. im strukturell ähnlichen 1,4-Dilithium-1,4-diphenylbutadien [7] in THF bei Raumtemperatur C_α erst bei 2500 Scans als deutlich sichtbarer Buckel bei 161.1 ppm (durch mehrere Messungen mit verschiedenen Proben gesichert). ^d Dublett im off-resonance-Spektrum; weitere Zuordnung nicht möglich.

terer Reaktion als das von Gilman beschriebene 5,5-Diphenyldibenzosilol [8], was wohl auf die Anwesenheit von TMEDA zurückzuführen ist.

(4) Analog zu (3) wurde eine Umsetzung mit Me_2SnCl_2 durchgeführt. Es entstand V in recht mässiger Ausbeute neben höhermolekularem Material. Zuordnung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR und Elementaranalyse.

(5) Eine Umsetzung mit Me_3SnCl sollte zu VI führen. Stattdessen entstand jedoch V in wesentlich besserer Ausbeute als bei der Umsetzung mit Me_2SnCl_2 . Identifizierung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR und Mischschmelzpunkt mit dem unter (4) entstandenen V. Gleiche Ergebnisse bei der Reaktion von 2,2'-Dilithiobiphenyl mit Triphenylzinn- oder Triphenylbleichlorid sind schon bekannt [9]. Bemerkenswert ist die Labilität der $\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Bindung, so ist z.B. auch Trimethylzinnmethoxid nicht gegen Disproportionierung stabil [10].

(6) Umsetzung der nach der Reaktion mit n-Butyllithium erhaltenen Lösung (ohne vorheriges Isolieren von I) mit HgCl_2 ergab das von Wittig beschriebene VII [11].

(7) Umsetzung von VII mit Br_2 ergab VIII, das aus I selbst und Br_2 , auch bei vorsichtiger Versuchsdurchführung, nur in geringen Mengen entsteht. Identifizierung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe von VIII, das nach Schwechtens Methode [12] hergestellt wurde.

Metallierung von Phenanthren

Um die Abhängigkeit der *ortho*-Aktivierung von sterischen Voraussetzungen zu untersuchen wurde die Metallierung am Phenanthren vorgenommen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit D_2O zeigte, dass neben sehr wenig Addition von n-Butyllithium (Bildung eines benzyliischen Anions) vor allem unspezifische Dimetallierung eingetreten war. Eine ^{13}C -NMR-Untersuchung des

Deuterierungsprodukts zeigte das Vorliegen eines Gemisches mit sicher nachweisbarem Deuteriumgehalt in C_9 .

Metallierung von 2-Lithiobiphenyl (IX)

Um zu überprüfen, ob die Einführung eines Lithiumatoms die Weiterlithiierung erleichtert, wurde auch die Lithiierung von 2-Lithiobiphenyl untersucht. Hierzu wurde 2-Aminobiphenyl durch Nesmeyanov-Reaktion zu 2-Biphenylquecksilberchlorid umgesetzt, das mit $NaCN$ in die Diarylquecksilberverbindung übergeführt wurde [13]. Reaktion mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in TMEDA/Hexan ergab IX, das durch Umsetzung mit Benzophenon nachgewiesen wurde. Reaktion mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium führte zu I, das in guter Gesamtausbeute als Bis-benzophenonaddukt nachgewiesen wurde.

MNDO-Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit der von Dewar und Thiel beschriebenen [14] MNDO-Methode durchgeführt. Um die stabilisierende Wirkung eines Phenylsubstituenten im Lithiobiphenyl zu untersuchen wurden die Stellungsisomere IX und X, deren Geometrien in Fig. 1 wiedergegeben sind, berechnet.

Im *o*-Lithiobiphenyl IX tritt eine um 9.7 kcal/mol intramolekular stabilisierende Wechselwirkung zwischen benachbartem Phenylring und Lithium auf.

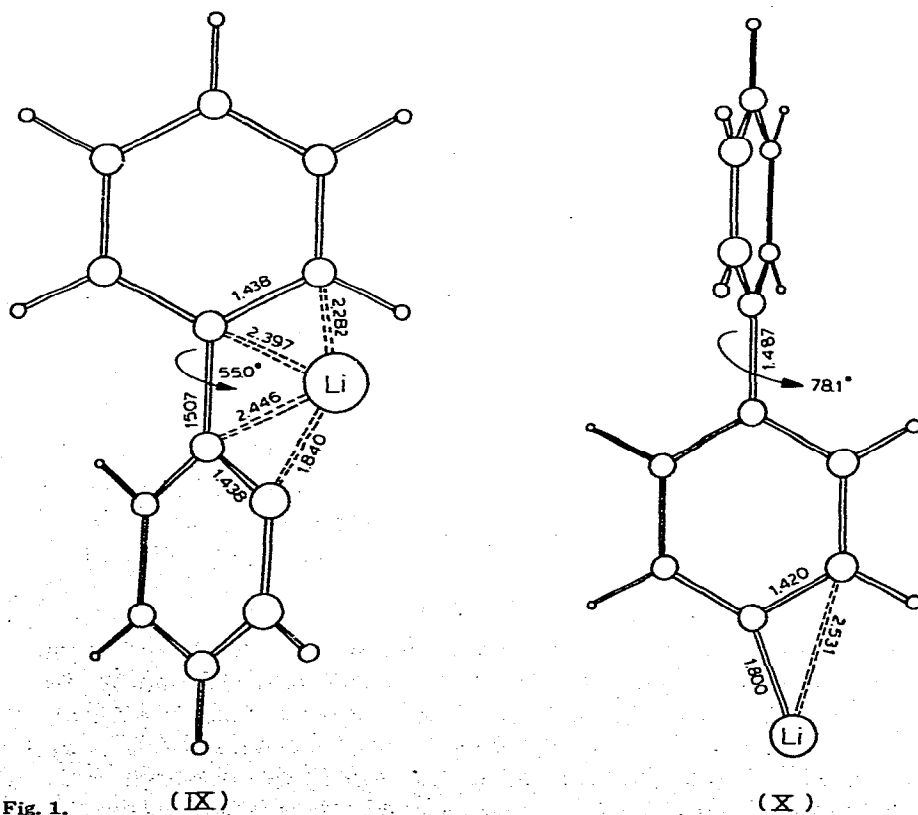
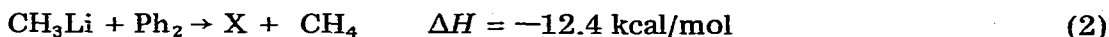
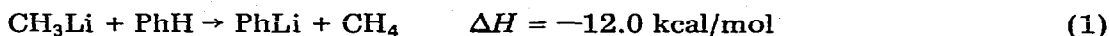


TABELLE 2

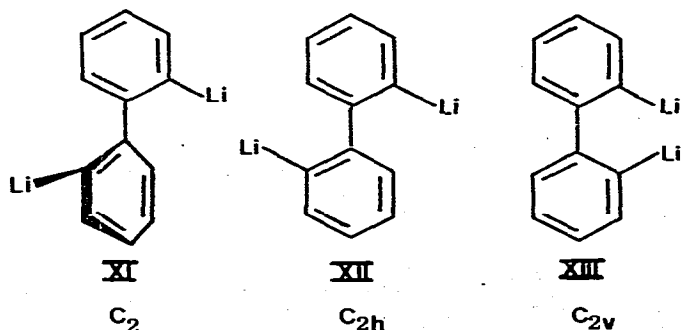
MNDO-Energien (kcal/Mol)

Molekül	ΔH_f
CH ₃ Li	-1.4
PhLi	19.7
Biphenyl	45.9
IX	34.3
X	44.0
I	-1.5
XI	15.3
XII	37.4
XIII	57.2

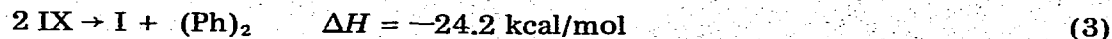
Entsprechend kurz (MNDO: 2.282 Å) ist der Abstand zwischen Lithium und dem Kohlenstoff in der 2'-Position (Fig. 1). Nach Gleichung 1 und 2 tritt keine zusätzliche Stabilisierung im *p*-Lithiobiphenyl X auf.



Vom 2,2'-Dilithiobiphenyl wurden vier Konformere, überbrückt-I, XI, *anti*-XII und *syn*-XIII untersucht (Tab. 2), deren relative Energien 0.0 (I), 16.8 (XI), 38.9 (XII) und 58.7 (XIII) kcal/Mol betragen. Nur XI, welches ähnlich zu IX intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Lithium und dem Benzolring besitzt, und I sind Energieminima.



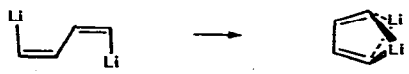
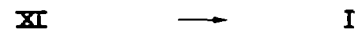
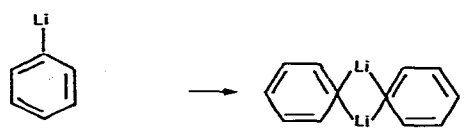

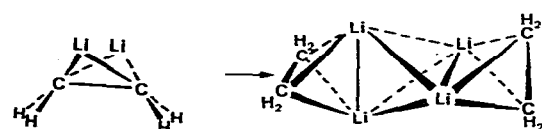
Der Energieunterschied zwischen I und XI ist die intramolekulare Assoziationsenergie und ist ein Mass für die stabilisierende Lithium-Lithium-Wechselwirkung. Einen ähnlichen Wert für diese Wechselwirkung erhält man nach der Disproportionierungsgleichung 3. Da diese Berechnungen nur für isolierte Moleküle in der



Gasphase gelten, ergibt sich die Frage, ob intramolekulare Assoziationsenergiegewinne auch noch die Stabilität und Struktur der Moleküle in Lösung beeinflussen können, oder ob intermolekulare Assoziationen energetisch wichtiger werden. Anhand von Modellverbindungen ist eine Abschätzung möglich. Tab. 3 gibt die Stabilisierungsenergien für intramolekulare Assoziation im Falle von 1,4-Dilithiobutadien und XI. (In I ist die Stabilisierungsenergie nur halb so

TABELLE 3

MNDO-BERECHNETE STABILISIERUNGSENERGIEN (kcal/Mol)

Systeme	Stabilisierungsenergie
	43.3, 34.8 ^a
	16.8
	73.1
	72.0, 41.5 ^a
	101.4 ^b

^a Ab initio Rechnung mit 4-31G/STO-3G. Siehe Ref. 2. ^b Ref. 15.

gross wie im überbrückten Dilithiobutadien, in dem die "Möbius-Hückel-Aromatizität" besonders ausgeprägt ist [2]). Die intermolekulare Dimerisierungsenergie von XI müsste, ähnlich wie für Phenyllithium oder Methyllithium, nach MNDO ca. 70 kcal/Mol betragen. In mindestens der gleichen Grössenordnung ist die Stabilisierungsenergie des zweifach überbrückten Dilithiummethans [15], was als Abschätzung für die intermolekulare Assoziationsenergie von I dienen kann. Damit ist zu folgern, dass Oligomerbildung aus I oder XI einander ähnliche Energiegewinne bringt, wobei I bevorzugt ist durch intramolekulare Lithium-Lithium-Stabilisierung, die weder in XI noch in anderen Dilithiobiphenylstellungsisomeren möglich ist. Dabei spielt es keine Rolle, dass die berechneten MNDO-Werte wahrscheinlich zu hoch sind, weil mit dieser Version die Kohlenstoff-Lithium-Bindungsstärke um ca. 30 kcal/mol [15] überschätzt wird.

Diskussion

Für die leichte *ortho*-Metallierung des Biphenyls und des *o*-Lithiumbiphenyls lassen sich mehrere Gründe anführen.

(a) Nach MNDO-Berechnungen ist thermodynamisch die Bildung von IX und I gegenüber den Stellungsisomeren deutlich begünstigt. Der Grund hierfür ist für IX die intramolekulare Komplexierung des Lithiums durch den benach-

barten Phenylring, die nur bei Lithium in *ortho*-Stellung vorliegen kann. Auf die Stabilisierung von I durch intramolekulare Assoziation wurde bereits hingewiesen [2].

(b) Aus kinetischen Gründen ist eine bevorzugte *ortho*-Metallierung von Biphenyl verständlich, wenn man annimmt, dass n-Butyllithium durch das π -System des einen Rings komplexiert werden kann. Damit liegen die *ortho*-Wasserstoffatome des anderen Rings räumlich so günstig, dass sie mit dem Butylrest in Wechselwirkung treten können. Wegen der geringen Komplexierung zwischen dem Phenylring und Lithium ist jedoch insgesamt die Selektivität nur mässig. In Übereinstimmung mit der erleichterten Weitermetallierung von IX zu I muss man eine starke Wechselwirkung von IX mit n-Butyllithium annehmen, wobei in Gegenwart von TMEDA ein zweikerniger Komplex gebildet werden kann [16]. Hier sind Reagens und Substrat in eine solche räumliche Lage gerückt, dass eine weitere *ortho*-Metallierung zwingend wird.

In diesem Zusammenhang ist das Ergebnis mit Phenanthren nicht überraschend. Im Komplex dieses starren Moleküls mit n-Butyllithium ist eine Aktivierung der 4-Position nicht möglich, ausserdem kann das 4-Lithiophenanthren nicht durch intramolekulare Komplexierung ähnlich IX stabilisiert werden. Eine selektive Metallierung tritt hier also nicht ein.

Lithierungsversuche an 4-Lithiophenanthren wie auch an zu IX analogen Systemen werden von uns zur Zeit unternommen. Wir versuchen weiterhin, eine Röntgenstrukturanalyse von I zu erhalten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden bis zur Aufarbeitung unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert. TMEDA wurde durch Stehen über CaH_2 getrocknet, THF und Diethylether durch Kochen am Rückfluss über Natrium/Benzophenon und Abdestillieren. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem PS-100-NMR-Spektrometer der Firma JEOL aufgenommen, als Lösungsmittel und Lock diente, wenn nichts anderes angegeben, CDCl_3 ; die Multiplizität der Signale, falls angegeben, bezieht sich auf das off-resonance-Spektrum. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren (Lösungsmittel: CDCl_3) diente ein C60 HL von JEOL. Die Massenspektren wurden auf einem VARIAN MAT CH-4B gemessen.

Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl (I)

In 45 ml n-Butyllithium in Hexan (74 mMol) und 11 ml TMEDA (8.6 g, 74 mMol) wurden 4.7 g Biphenyl (30.5 mMol) gelöst. Nach 3-täg. Stehen bei Raumtemperatur (oder 90 Min. bei 60°C) wurde die rotbraune Lösung auf -20°C gekühlt und von den erhaltenen, gutausgebildeten gelben Kristallen abgetrennt.

Derivatisierung von 2,2'-Dilithiobiphenyl mit D_2O

Die im vorigen Ansatz erhaltenen Kristalle von I wurden in 30 ml Pentan aufgeschlämmt und mit 2 ml D_2O (100 mMol) versetzt. Nach vollständiger Deuterolyse wurden LiOD und TMEDA 3 × mit Wasser ausgeschüttelt, das Pentan abgezogen und der Rückstand sublimiert. 1.8 g von II (38% d.Th. bezogen auf Biphenyl). Schmp. $69.5\text{--}71.5^\circ\text{C}$ (Lit. [17] 71°C für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$).

Darstellung von 2,2'-Diiodbiphenyl (III)

Die im obersten Ansatz erhaltenen Kristalle von I wurden bei -78°C mit 20 ml abs. THF und 15 g I_2 (59 mMol) versetzt. Spontane Reaktion unter Erwärmung bis über Raumtemperatur. Nach Stehen über Nacht wurde mit NaHSO_3 -Lösung und Et_2O versetzt, bis zur Entfärbung geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und der Ether abrotiert. Umkristallisieren aus Petrolether lieferte schwach gelbliche Blättchen von Schmp. $108-109^{\circ}\text{C}$ (Lit. [18] 109°C), Ausb. 3.75 g (30.3% d.Th. bezogen auf Biphenyl). Massenspektrum: $m/e = 406$ (M^+ ; 100%); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{TMS})$ 148.7; 138.7; 129.7; 129.2; 127.9; 99.5 ppm.

Darstellung von 5,5-Dimethyldibenzosilol (IV)

Die im obersten Ansatz erhaltenen Kristalle von I wurden bei -78°C mit 30 ml abs. THF und 5.4 ml Me_2SiCl_2 (5.7 g; 33 mMol) versetzt. Die Lösung entfärbte sich sofort. Nach 3-täg. Rühren bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Umkristallisieren erst aus Petrolether und dann aus Methanol ergab 2.8 g IV (44% d.Th. bezogen auf Biphenyl); Schmp. $56-57^{\circ}\text{C}$. Massenspektrum: $m/e = 210$ (M^+); 195 ($M^+ - \text{CH}_3$; 100%). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{TMS})$ 147.7s; 138.7s; 132.6d; 130.0d; 127.2d; 120.7d; -3.3q ppm. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.32 (s; 6 H); 7.09–7.91 (m; 8 H) ppm. Analyse: Gef.: C, 79.52; H, 6.72. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Si}$ (210.4) ber.: C, 79.95; H, 6.71%.

Darstellung von 5,5-Dimethyldibenzostannol (V)

Die aus 100 ml n-Butyllithium in Hexan (164 mMol), 19.1 g TMEDA (164 mMol) und 10.8 g Biphenyl (70 mMol) erhaltenen Kristalle von I wurden in 100 ml abs. Ether gelöst und bei -20°C unter Rühren langsam portionsweise mit 11.1 g $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ (50.3 mMol) versetzt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wurde hydrolysiert, vom $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ abfiltriert und V durch Sublimation isoliert. Ausb. 2.5 g (9.7% bezogen auf Biphenyl); farblose Kristalle; Schmp. $116-118^{\circ}\text{C}$ (Petrolether). Massenspektrum: Signalgruppen um $m/e = 301$ (M^+), 286 ($M^+ - \text{CH}_3$) und 271 ($M^+ - 2 \text{CH}_3$), innerhalb derer die Intensitäten dem natürlichen Verhältnis der Zinnisotope entsprechen. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{TMS})$ 148.1s; 140.7s; 136.2d; 129.0d; 127.4d; 122.4d; -8.6q ppm. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.50 (s + t [19]; 6 H); 7.00–7.94 (m; 8 H) ppm. Analyse: Gef.: C, 56.08; H, 4.83. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Sn}$ (290.97) ber.: C, 55.87; H, 4.66%.

Versuchte Synthese von 2,2'-Bis(trimethylstannyl)biphenyl (VI)

Die im obersten Ansatz erhaltenen Kristalle von I wurden bei -78°C mit 30 ml abs. THF und 8.8 g Me_3SnCl (44.3 mMol) versetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur und 3 Stunden Stehen wurde wie üblich aufgearbeitet. 2.7 g V (34% d.Th. bezogen auf Biphenyl); Schmp. $117-120^{\circ}\text{C}$. Mischschmelzpunkt mit authent. V: $116-119^{\circ}\text{C}$. Massenspektrum, $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ sind identisch mit denen von V.

Darstellung von 2,2'-Biphenylenquecksilber (VII)

Eine Lösung von I aus 50 ml n-Butyllithium (74 mMol); 8.6 g TMEDA (74 mMol) und 5.4 g Biphenyl (35 mMol) wurde unter Eiskühlung mit 9.8 g HgCl_2 (36 mMol) in 200 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ versetzt, filtriert, der schwere graue Nieder-

schlag 3 × mit je 20 ml Methanol gewaschen, getrocknet und aus 600 ml Nitrobenzol umkristallisiert. 3.77 g eines farblosen Kristallpulvers (30.5% d.Th. bezogen auf Biphenyl); Schmp. 330–331°C (Zersetzung; Lit. [11]: 335–336°C Zersetzung).

Darstellung von 2,2'-Dibrombiphenyl (VIII)

Zu einer aus 4.58 g Li (660 mMol) und 27.8 g n-Butylchlorid (300 mMol) bereiteten Lösung von n-Butyllithium in Petrolether wurden 18.5 g Biphenyl (120 mMol) und 31.3 g TMEDA gegeben und die Mischung unter Rückfluss gekocht bis keine Butanentwicklung mehr festzustellen war (ca. 3 Stunden). Danach wurde auf 0°C gekühlt und mit 40.65 g HgCl₂ (150 mMol) in 200 ml THF versetzt. Unter spontaner Erwärmung fiel VII aus. Nach Versetzen mit 300 ml Wasser wurde filtriert und das graue getrocknete Rohprodukt in 280 ml Eisessig unter Rühren 2 Tage mit 36.6 g Br₂ (460 mMol) behandelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 13.35 g VIII (35.6% d.Th. bezogen auf Biphenyl); Schmp. 77–79°C (Lit. [12]: 80–81°C). Mischschmelzpunkt mit einer authent. Probe von VIII 76–78°C. Massenspektrum: *m/e* = 310; 312; 314 (*M*⁺; 1 : 2 : 1); 231; 233 (*M*⁺ – ⁷⁹Br/⁸¹Br; 1/1); 152 (*M*⁺ – 2 Br; 100%). ¹³C-NMR: δ(TMS) 141.9; 132.4; 130.8; 129.3; 127.0; 123.4 ppm.

Metallierung von Phenanthren und Derivatisierung mit D₂O

7.13 g Phenanthren (40 mMol) wurden in einer Mischung aus 55 ml n-Butyllithium in Hexan (90 mMol) und 13.6 ml TMEDA (90 mMol) in der Wärme gelöst. Die tiefrote Lösung wurde 30 Min. auf 60–70°C erwärmt (Butanentwicklung; tiefroter Niederschlag). Nach Derivatisieren mit D₂O und Aufarbeiten wurde 5 g deuteriertes Phenanthren erhalten (Schmp. 98°C; Lit. [20]: 100.8–101.3°), weitere 0.7 g eines unreinen Produkts (Schmp. 74–76°C), das dem Massenspektrum zufolge zum allergrössten Teil aus deuteriertem Phenanthren bestand, und 1.3 g eines breiigen Rückstands, der monodeuteriertes 9,10-Dihydro-9-butylphenanthren enthielt. Das ¹³C-NMR-Spektrum der 1. Fraktion zeigte Aufspaltung der Signale von C(9/10), C(2/7; 3/6) (nicht unterscheidbar) und eventual C(12/13) wegen eines Deuteriumgehalts in β-Stellung. Triplets durch Deuterium in α-Position konnten nicht identifiziert werden.

Bei einem analogen Ansatz wurde der Niederschlag abfiltriert und deuterolyisiert; laut Massenspektrum des Derivats bestand er hauptsächlich aus Dilithiumphenanthren. ¹³C-NMR zeigte Deuterium in β-Stellung zu C(9/10), C(2/7; 3/6) und eventual C(11/14).

Darstellung von 2-Lithiobiphenyl aus Bis(2-biphenyl)quecksilber [13] und Derivatisierung mit Benzophenon.

2.54 g Bis(2-biphenyl)quecksilber (5 mMol) wurden in 9 ml TMEDA aufgeschlämmt und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 6.1 ml n-Butyllithium (10 mMol) versetzt, Sofortige Gelbfärbung; innerhalb kurzer Zeit hatte sich die Hg-Verbindung unter Erwärmen fast vollständig gelöst. Nach 30 Min. Nachrühren bei Raumtemperatur wurde mit 1.82 g Benzophenon (10 mMol) versetzt. Aufarbeitung nach 3-täg. Rühren ergab neben 0.3 g unreinem 2,2'-Bis(diphenylhydroxymethyl)biphenyl (Ausb. ca. 5%; Schmp. 237–250.5°C; Lit. [21]: 255.5–256.5°C) ein Öl von 2-Diphenylhydroxymethyl-biphenyl, das

durch 30-min. Erhitzen am Rückfluss mit Eisessig zu gut kristallisierendem 9,9-Diphenylfluoren umgesetzt wurde [22]. Ausb. 2.4 g (73% d.Th.); Schmp. 218–222°C (Lit. [23]: 222°C).

Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl aus Bis(2-biphenyl)quecksilber und Derivatisierung mit Benzophenon

2.3 g Bis(2-biphenyl)quecksilber (4.54 mMol) in 15 ml TMEDA wurden bei Raumtemperatur mit 11.2 ml n-Butyllithium (18.2 mMol) versetzt. Fast momentane Auflösung unter Erwärmung. Durch Erwärmen auf 50°C (2 Stunden) und Nachrühren über Nacht wurde die Reaktion zu Ende geführt. Danach wurden 3.9 g Benzophenon (18.2 mMol) zugefügt und die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann 5 Stunden auf 50°C erwärmt. Aufarbeitung ergab 3.2 g 2,2'-Bis(diphenylhydroxymethyl)biphenyl (68% d.Th.); Schmp. 252–255.5°C (Benzol/Petrolether; Lit. [21]: 255.5–256.5°C).

Supplementärmaterial

Z-Matrizen und Koordinaten der berechneten Moleküle I, IX–XIII können von den Autoren direkt angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn H. Herold für wertvolle Mithilfe bei präparativer und Literaturarbeit, Herrn Dr. E. Wilhelm für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren, Herrn J. Güntner für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn H. Zankl für die Ausführung der Elementaranalysen und dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- (a) U. Schöllkopf in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 121 ff, Thieme, Stuttgart, 1970; (b) B.J. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1974; (c) N. Meyer und D. Seebach, Chem. Ber., 113 (1980) 1304.
- A.J. Kos und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 7982.
- A.F. Halasa, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 369.
- (a) J.E. Mulvaney, Z.G. Gardlund, S.L. Gardlund und D.J. Newton, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 476; (b) J.E. Mulvaney und L.J. Carr, J. Org. Chem., 33 (1968) 3286; (c) D.Y. Curtin und R.P. Quirk, Tetrahedron, 24 (1968) 5791; (d) J.L. Mulvaney und D.J. Newton, J. Org. Chem., 34 (1969) 1936.
- J.J. Eisch und W.C. Kaska, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 1501.
- E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, S. 175, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- W.H. Atwell, D.R. Weyenberg und H. Gilman, J. Org. Chem., 32 (1967) 885.
- H. Gilman und R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 6380.
- R. Gelius, Angew. Chem., 72 (1960) 322.
- E. Amberger und M.-R. Kula, Chem. Ber., 96 (1963) 2562.
- G. Wittig und W. Herwig, Chem. Ber., 87 (1954) 1511; G. Wittig und G. Lehmann, Chem. Ber., 90 (1957) 876.
- H.-W. Schwichten, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 65 (1932) 1605.
- F.B. Hull, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 321.
- MNDO: M.J.S. Dewar und W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 4899, 4907; M.J.S. Dewar und H.S. Rzepa, *ibid.*, 100 (1978) 58; M.J.S. Dewar und M.L. McKee, *ibid.*, 99 (1977) 5231; M.J.S. Dewar, M.L. McKee und M.S. Rzepa, *ibid.*, 100 (1978) 3607. Die Lithium-Parameterisierung von W. Thiel und T. Clark, unveröffentlicht, ist mangels genügend experimenteller Werte als noch nicht endgültig anzusehen.
- A.J. Kos, E.D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach und J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 4996.

- 16 Dimere, mit TMEDA komplexierte lithiumorganische Verbindungen sind durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen: D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber., 111 (1978) 3157; R.P. Zerger und G.D. Stucky, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1973) 44.
- 17 C.D. Nenitzescu and D. Curcaneanu, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 70 (1937) 346, 348.
- 18 L. Mascorelli und D. Gatti, Gazz. Chim. Ital., 67 (1937) 807, 811.
- 19 Aufspaltung durch Kopplung mit ^{117}Sn und ^{119}Sn .
- 20 R.C. Jones und M.B. Neuworth, J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944) 1497, 1499.
- 21 H. Gilman und R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 6380.
- 22 E. Khotinsky und R. Patzewitch, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 42 (1909) 3106.
- 23 F. Ullmann und R. von Wurstemberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges.: 38 (1905) 4105.