

Journal of Organometallic Chemistry, 401 (1991) C1–C4
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21496PC

Preliminary communication

Polythiumorganische Verbindungen

XV *. Reduktive Spaltung einer Cyclobutan- σ -Bindung und Umlagerung der primär entstehenden 1,4-Dilithioverbindung unter 1,7-Protonverschiebung bei der Umsetzung von Diphenylmethylenecyclobutan mit elementarem Lithium

Adalbert Maercker * und Klaus-Dieter Klein

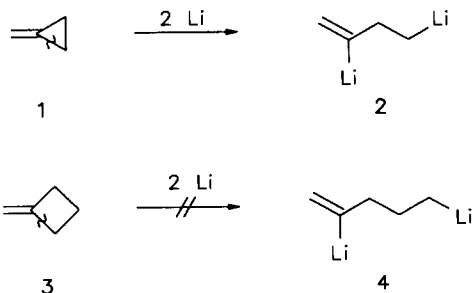
*Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse,
 D-5900 Siegen (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1990)

Abstract

Diphenylmethylenecyclobutane (**5**) in diethyl ether reacts smoothly at room temperature with lithium powder, whereby a cyclobutane σ -bond is reductively cleaved. The 1,4-dilithio compound **7** which is formed primarily, however, slowly undergoes rearrangement with 1,7-proton shift yielding another, presumably double-bridged 1,4-dilithio compound **8**, which is rather stable in diethyl ether.

Methylenecyclopropan (**1**) reagiert schon bei Raumtemperatur bereitwillig mit Lithiumpulver, wobei unter Spaltung einer σ -Bindung das ungewöhnlich stabile 2,4-Dilithio-1-buten (**2**) entsteht [1]. Die Übertragung der Reaktion auf das Methylenecyclobutan (**3**) zur Synthese von 2,5-Dilithio-1-penten (**4**) gelang nicht. Selbst die Einwirkung von Ultraschall in Diethylether oder THF als Lösungsmittel brachte keinen Erfolg.

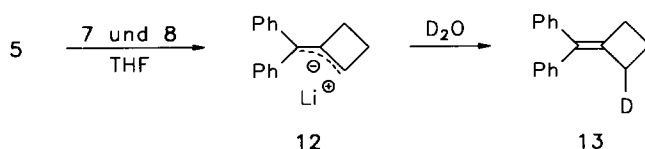


* XIV. Mitteilung: *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

kcal/mol (120.5 kJ/mol) stabiler ist als 1,4-Dilithiobutan ($2 \times sp^3$) [6]. Die 1,7-Protonverschiebung **7** \rightarrow **8**, die nach unseren bisherigen Untersuchungen an ω -Phenylallyllithiumverbindungen [7] wohl kaum *intramolekular* verlaufen wird, muß sich jedoch innerhalb eines Clusters abspielen. Dafür spricht der Befund, daß die Reaktion, auch wenn man sie in Gegenwart von *n*-Butyllithium oder *tert*-Butyllithium durchführt, niemals zur Trilithioverbindung **10** führt, und die Umlagerungsgeschwindigkeit weitgehend unabhängig von der Konzentration gefunden wird. ^1H -, ^{13}C - und ^6Li -NMR-spektroskopische Studien machen für **8** eine dimere Struktur wahrscheinlich [3].

In Diethylether- d_{10} läßt sich die Ummetallierung **7** \rightarrow **8** bequem ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen. Besonders auffällig ist die Intensitätsabnahme des α -Methylen-Triplets von **7** bei $\delta = -0.79$ ppm zugunsten des Methyl-Signals von **8** bei $\delta = 0.79$ ppm. Daneben beobachtet man charakteristische Veränderungen im Aromatenbereich, vor allem die Tieffeldverschiebung nach $\delta = 8.02$ ppm des zum Lithium *ortho*-ständigen Protons und die Hochfeldverschiebung zentriert bei $\delta = 6.79$ ppm der beiden zum Lithium *meta*-ständigen Protonen in **8**. Sämtliche Phenylprotonen kamen zuvor als Multiplett zentriert bei $\delta = 7.33$ ppm. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur ist die Umlagerung beendet. Dabei spielt es für die Geschwindigkeit der Reaktion keine Rolle, ob die Lösung 0.4- oder 1.05-molar ist. Die Deuterolyse liefert nach dieser Zeit reines 1,1-Diphenyl-1-penten- d_2 **11** in 66% Ausbeute, jedoch kein **9**, und Ausgangsmaterial (**5**) ist selbst gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die Dilithioverbindung **8** ist in Diethylether bemerkenswert stabil; noch nach 30 Tagen bei Raumtemperatur ist das ^1H -NMR-Spektrum nahezu unverändert.

Geht man zu THF als Lösungsmittel über, so sind die Ergebnisse weit schlechter. **11** wird nach zwei Stunden nur in 8% Ausbeute gefunden neben 25% deuterierter Ausgangsverbindung **13** [8], da in THF die Metallierung des Edukts **5** durch bereits gebildete Produkte **7** und **8** bevorzugt abläuft. Auffallend ist hier der stark vermehrte Anteil an polymerem Material unter den Reaktionsprodukten.



Arbeitsvorschriften

1.0 g (4.5 mmol) **5** [9] in 25 ml sauerstoff- und wasserfreiem Diethylether werden unter Argon mit 0.16 g (22.7 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [10] bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Nach etwa 15 Min. färbt sich die Mischung gelb und nimmt nach weiteren 15 Min. eine dunkelrote Farbe an. Nach 4 h wird unter Schutzgas vom überschüssigen Lithiumpulver abfiltriert. Dies ist unbedingt erforderlich, da sonst bei der Hydrolyse 1,1-Diphenylpentan als Hauptprodukt entsteht [11]. Die klare rote Lösung wird auf 0°C (Innentemperatur) gekühlt, vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase je dreimal mit 2%iger Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat fraktionierend destilliert. Man erhält 0,64 g (2.9 mmol = 65%

d.Th.) 1,1-Diphenyl-1-penten (enthält 2% **5**) vom Kp. 95–97° C/0.08 Torr (Lit. [2] Kp. 93–107° C/0.05 Torr). MS (70 eV): m/z 222 (M^+ , 42%), 193 (88%), 180 (11%), 179 (12%), 178 (30%), 165 (23%), 116 (13%), 115 (100%), 91 (40%).

Ein weiterer Ansatz wird nach 20 h mit Deuteriumoxid deuterolysiert. Man erhält 0.67 g (3.0 mmol = 66% d.Th.) reines **11**. MS (70 eV): m/z 224 (M^+ , 50%), 195 (55%), 194 (90%), 181 (13%), 180 (21%), 179 (34%), 166 (19%), 165 (19%), 116 (100%), 115 (33%), 92 (33%), 91 (28%).

Bei weiteren Ansätzen werden nach dem "Anspringen" der Reaktion binnen 30 Min. 5 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan bzw. tert-Butyllithium in Pentan zutropft. Bei der Deuterolyse nach 6 h erhält man neben jeweils 2.4 mmol (54% d.Th.) **11** im ersten Fall 0.3 mmol (7% d.Th.) in zweiten Fall 0.16 mmol (4% d.Th.) deuteriertes Ausgangsmaterial **13**. MS (70 eV): m/z 221 (58%), 220 (43%), 205 (65%), 192 (100%), 191 (98%), 189 (47%), 179 (22%), 165 (46%), 142 (22%), 129 (60%), 115 (36%), 91 (51%), 77 (14%). **13** ist mit 25% d.Th. auch in Abwesenheit von n- oder tert-Butyllithium Hauptprodukt, wenn man in THF als Lösungsmittel arbeitet und nach 2 h deuterolysiert. **11** entsteht hierbei nur zu 8% d.Th.

Dank. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 A. Maercker und K.-D. Klein, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 83.
- 2 A. Maercker, *Liebigs Ann. Chem.*, 732 (1970) 151.
- 3 H. Günther, O. Eppers, K.-D. Klein und A. Maercker, in Vorbereitung.
- 4 W. Bauer, M. Feigel, G. Müller und P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6033.
- 5 Das unsubstituierte 1,4-Dilithiobutan hat nach *ab-initio*-Rechnungen in der Gasphase eine doppelt überbrückte Struktur: P. von R. Schleyer, A.J. Kos und E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7617.
- 6 A.J. Kos, P. Stein und P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C1.
- 7 A. Maercker und M. Passlack, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 540; 116 (1983) 710.
- 8 E. Dunkelblum und S. Brenner, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 669.
- 9 G. Rio und D. Bricout, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1971) 3557.
- 10 A. Maercker und M. Theis, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 378.
- 11 Vgl. A. Maercker und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1742.