

Preliminary communication

INTRAMOLEKULARE 1,3- UND 1,4-PROTONVERSCHIEBUNG ALS
 SEKUNDÄRREAKTION BEI DER ZERSETZUNG VON TETRAHYDRO-
 FURAN DURCH BENZYL- UND PHENYLLITHIUM

A. MAERCKER* und J. TROESCH

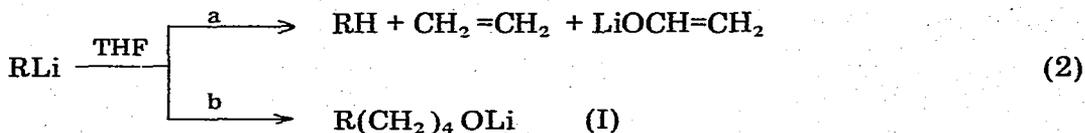
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Oktober 1975)

Summary

Benzyllithium in tetrahydrofuran, unlike in diethyl ether adds only one molecule of the primarily formed ethylene, the further reaction being interrupted by an intramolecular 1,3 proton shift, which is in contrast with the reaction in diethyl ether. With phenyllithium, however, two additions of ethylene are necessary before an intramolecular proton migration can occur. The cleavage of tetrahydrofuran by benzyllithium is catalyzed by ethylene.

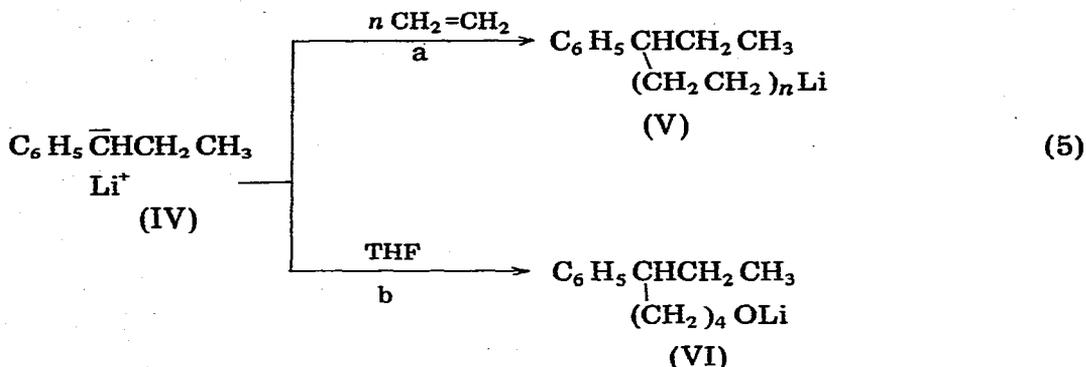
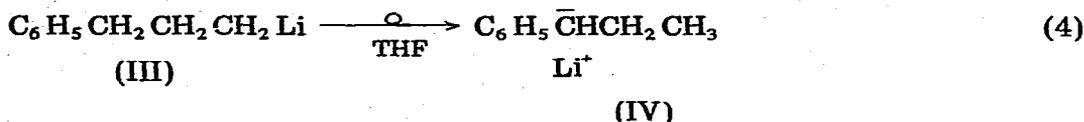
Lithiumalkyle zersetzen sich bekanntlich in Diäthyläther und Tetrahydrofuran (THF), wobei in beiden Fällen Äthylen gebildet wird (Gl. 1; 2a). Mesomeriestabilisierte lithiumorganische Verbindungen können ausserdem nucleophil am α -Kohlenstoffatom des THF angreifen unter Bildung der Lithiumalkoxide (I) nach Gl. 2b**. Das primär nach Gl. 1 und 2a entstandene Äthylen schiebt sich dann mehrmals in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung von noch unverbrauchter metallorganischer Verbindung ein, so dass schon nach kurzer Zeit höhere Alkylolithiumverbindungen (II) in der Lösung nachweisbar sind (Gl. 3) [2].



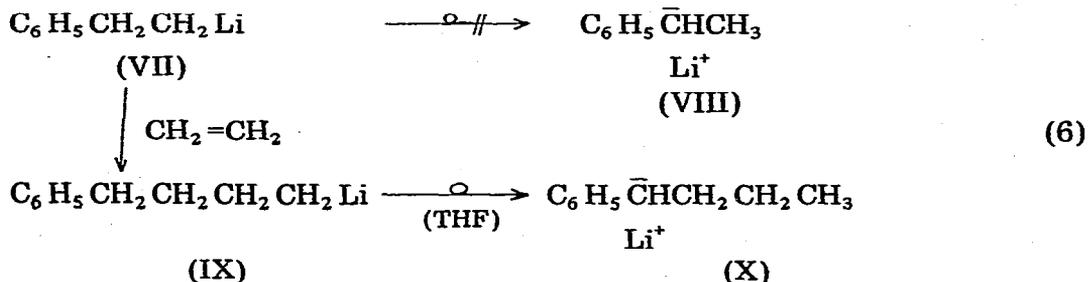
*Neue Adresse: Lehrstuhl für Organische Chemie der Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen 21, Paul-Bonatz-Strasse 9-11.

**Diese erstmals von Rembaum, Siao und Indictor [1] mit Äthyllithium beschriebene Reaktionsweise konnte von uns weder mit salzfreiem noch mit salzhaltigem Äthyllithium reproduziert werden.

Wir haben nun festgestellt, dass diese Sekundärreaktion zu II ($n = 1-9$) in Diäthyläther prinzipiell auch bei Benzylolithium und Phenyllithium* abläuft. In THF kommt es dagegen zu Kettenverzweigungen, da z.B. das aus Benzylolithium durch einmalige Addition von Äthylen entstehende 3-Phenylpropyllithium (III) in diesem Lösungsmittel eine rasche 1,3-Protonverschiebung zu 1-Phenylpropyllithium (IV) erleidet, das erst dann mit Äthylen und THF nach Gl. 5 weiterreagiert.

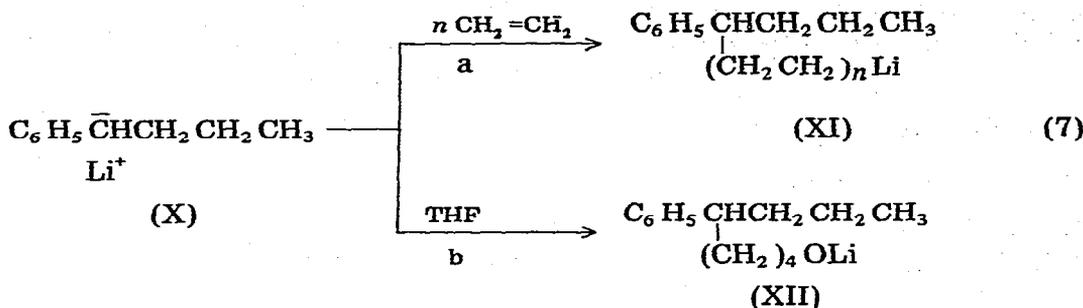


Dass es sich hierbei um intramolekulare Protonverschiebungen handeln dürfte, zeigt das Verhalten von Phenyllithium in THF. Hier kommt es erst nach zweimaliger Einlagerung von Äthylen in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung zur Umlagerung, IX \rightarrow X (Gl. 6), da der protophile Angriff aus stereoelektronischen Gründen von der "Rückseite" der benzyllischen C-H-Bindung erfolgen muss, was bei 2-Phenyläthyllithium (VII) intramolekular nicht möglich ist. Das über Folgeprodukte in Spuren ($\sim 1\%$) nachweisbare 1-Phenyläthyllithium (VIII) dürfte daher durch intermolekulare Metallierung des in der Lösung reichlich vorhandenen Äthylbenzols entstanden sein.



Eine theoretisch ebenfalls denkbare nochmalige 1,3-Protonverschiebung, ausgehend von V bzw. XI ($n = 1$), wurde nicht beobachtet.

*Dieser Befund steht im Widerspruch zu Beobachtungen von Bartlett, Tauber und Weber [3], die, allerdings beim Einleiten von Äthylen in die Lösung, keine Äthyleneinlagerung in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung des Phenyllithiums nachweisen konnten.



Interessanterweise lässt sich die Zersetzung von Benzylolithium sowohl in Diäthyläther als auch in THF beschleunigen, wenn man in die Lösung vor dem Stehenlassen Äthylen einleitet. Äthylen überführt ja das reaktionsträge Benzylolithium nach Gl. 3 in reaktionsfähige Alkylolithiumverbindungen II, von denen jede bei der protophilen Ätherspaltung [4] nach Gl. 1 oder 2a erneut ein Molekül Äthylen liefert (katalytischer Effekt bzw. Autokatalyse ohne Zugabe von Äthylen). Wenn kein Äthylen eingeleitet wird, dominiert in THF eindeutig die nucleophile Ätherspaltung nach Gl. 2b.

Exemplarisch seien folgenden Versuchsergebnisse angeführt: Eine Lösung von 120 mMol Benzylolithium [5] in 180 ml absol. THF wurde geteilt, und nachdem in die eine Hälfte (Lösung 1) eine Stunde lang trockenes Äthylen eingeleitet worden war, liess man beide Lösungen 1 Woche unter Schutzgas bei Raumtemperatur stehen. Nach der Hydrolyse wurden die Reaktionsprodukte gaschromatographisch analysiert. Lösung 1 enthielt 16 % Ausgangsmaterial, 25 % I (R = C₆H₅CH₂), 4 % IV, 26 % V (n = 1) und 15 % VI. Lösung 2 (ohne Äthylen) enthielt 32 % Ausgangsmaterial, 54 % I (R = C₆H₅CH₂), 1 % IV, < 1 % V (n = 1) und 10 % VI (jeweils Li = H).

Entsprechend enthielt eine Lösung von 50 mMol salzfreiem Phenylolithium [6] in 75 ml absol. THF nach 10-wöchigem Stehen bei Raumtemp. 41 % VII, 7 % X, 15 % XI (n = 1) und 6 % XI (n = 2). Daneben konnten noch 4 % n-Hexylbenzol aus II (n = 3) nachgewiesen werden. XII war vermutlich nur zu etwa 3 % enthalten, die Anwesenheit von I (R = C₆H₅) konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 A. Rembaum, S.-P. Siao und N. Indictor, J. Polymer Sci., 56 (1962) 17.
- 2 A. Maercker und W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 746 (1971) 70.
- 3 P.D. Bartlett, S.J. Tauber und W.P. Weber, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 6362.
- 4 G. Köbrich und A. Schrader, Angew. Chem., 85 (1973) 916.
- 5 H. Gilman und G.L. Schwabke, J. Org. Chem., 27 (1962) 4259.
- 6 G. Wittig und E. Benz, Chem. Ber., 91 (1958) 879.

*Die Bezeichnung "protophile Ätherspaltung" zur Unterscheidung von der "nucleophilen Ätherspaltung" wurde erstmals von Köbrich und Schrader [4] vorgeschlagen.