

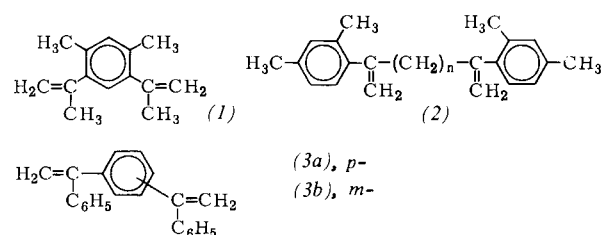
# 1,3-Bis(1-lithio-3-methyl-1-phenylpentyl)benzol, eine in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösliche Organodilithiumverbindung<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Schulz und Hartwig Höcker<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Einige Vinylverbindungen wie 1,1-Diphenylethylen<sup>[1]</sup>,  $\alpha$ -Isopropenyl-naphthalin und 1-Isopropenyl-2,4-dimethylbenzol<sup>[2]</sup> lassen sich anionisch nicht homopolymerisieren. Durch Elektronenübertragung von Alkalimetallen (in polaren Lösungsmitteln, z. B. Tetrahydrofuran) bilden sie monomere Radikalanionen, die zu dimeren Dianionen kombinieren.

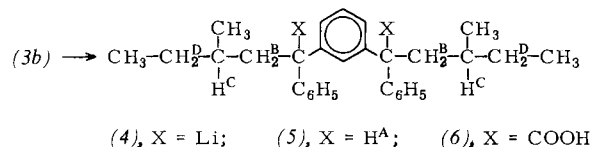
Entsprechende Divinylverbindungen reagieren in Gegenwart von Elektronenüberträgern unter Polykombination, und zwar je nach Struktur der Divinylverbindung ausschließlich inter- oder auch intramolekular<sup>[3]</sup>. Einige der so erhaltenen Polyanionen eignen sich als Initiatoren für die anionische Polymerisation z. B. von Styrol und Butadien. Die Divinylverbindungen (1) und (2) neigen dabei zu Nebenreaktionen (z. B. Protonenabspaltung)<sup>[4a]</sup>, während (3a)



und (3b) einheitliche Produkte ergeben<sup>[3]</sup>. Besonders auffallend ist die hohe Cyclodimerisierungstendenz von (3b) in Gegenwart von Elektronenüberträgern<sup>[5]</sup>, die zum Tetraanion führt.

Die Reaktion anionisch nicht homopolymerisierbarer Divinylverbindungen mit Butyllithium sollte zu Organodilithiumverbindungen führen. Wenn diese sich in unpolaren Solventien (Benzol, Toluol) lösen, bieten sie die Möglichkeit, die anionische bifunktionelle 1,4-Polymerisation von 1,3-Dienen zu initiieren. Da alle bisher bekannten Organodilithiumverbindungen wegen Assoziatbildung in solchen Solventien kaum löslich sind, müssen entweder polare Substanzen wie Ether oder Amine zugegeben werden, oder sie müssen mit geringen Mengen an Monomer (Dien) zu Oligomeren umgesetzt werden („seeding“-Technik). Nachteile sind der höhere 1,2-Gehalt der Polymere bzw. die Uneinheitlichkeit des Initiators.

Die Verbindungen (1) und (2) reagieren selbst mit überschüssigem *sec*-BuLi in Toluol oder Benzol bei 65 °C innerhalb von 24 h nur zu vernachlässigbar kleinen Umsätzen. (3a) wird von BuLi vorzugsweise monolithiiert. (3b) jedoch bildet mit *sec*-BuLi (Molverhältnis 1:2) innerhalb von 2 h in



[\*] Prof. Dr. H. Höcker, Dipl.-Chem. G. Schulz  
Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Toluol bei Raumtemperatur quantitativ das Diaddukt (4), das zu 1,3-Bis(3-methyl-1-phenylpentyl)benzol (5) protoniert wird<sup>[4]</sup>.

Im Gas- und Gelchromatogramm von (5) tritt die Ausgangsverbindung (3b) nicht mehr auf; höhere Addukte sind aufgrund des Gelchromatogramms auszuschließen. Das IR-Spektrum zeigt keine Absorption bei 900 cm<sup>-1</sup>, die für die Doppelbindungen in (3b) charakteristisch ist. Strukturbeweisend sind das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta$  = 7.11 und 7.00 (14 arom. H), 3.94 (t, 2 H<sup>A</sup>,  $J_{AB}$  = 7 Hz), 1.8 (breit, 4 H<sup>B</sup>), 1.2 (m, 2 H<sup>C</sup> + 4 H<sup>D</sup>), 0.6–1.0 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>)] sowie das Massenspektrum (70 eV) [ $m/e$  = 398 ( $M^+$ ), 327 ( $M^+ - C_5H_{11}$ ), 179 (327 – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]. Daneben entsteht durch McLafferty-Umlagerung und Abspaltung von Isopenten das Fragment mit  $m/e$  = 257.

Die primär gebildete Dilithiumverbindung (4) ist in Benzol und Toluol bis zu einer Konzentration von 0.1 mol/l löslich. Eine Trübung der Lösung trat selbst nach zehn Wochen im Kühlschrank nicht auf.

Die Bifunktionalität des Initiators (4) wurde mit chemischen Methoden an 0.1 M Lösungen in Toluol geprüft.

1. Die Doppeltitration nach Gilman<sup>[7]</sup> ergab 95% des berechneten Gehalts an aktiven Organolithiumgruppen.
2. Das Produkt der Umsetzung mit festem CO<sub>2</sub> wurde durch Ausschütteln mit wäßriger NaOH isoliert. Das IR-Spektrum der durch Ansäuern erhaltenen Carbonsäure ist mit der erwarteten Struktur (6) in Einklang; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen einer Dicarbonsäure quantitativ:  $\delta$  = 0.3–1.6 (18 Methyl-, Methyl-, Methin-H), 2.26 (4 H<sup>B</sup>), 7.15 (14 arom. H), 12.07 (2 Carboxyl-H).
3. Die Dilithiumverbindung (4) eignet sich als bifunktioneller Initiator für die anionische 1,4-Polymerisation von 1,3-Butadien und für die Herstellung von Blockcopolymeren (z. B. mit Styrol) vom Typ ABA<sup>[8]</sup>.

## Arbeitsvorschrift

40 ml Toluol oder Benzol, die mehrere Tage über Kalium in einer Argon-Atmosphäre gekocht worden waren, werden nach Zusatz einer kleinen Menge *sec*-BuLi im Vakuum direkt in eine Reaktionsapparatur destilliert, die 1.412 g (0.005 mol) (3b) enthält. Wenn sich (3b) (bei 20 °C) gelöst hat, werden 10.0 ml einer 1 M Lösung von *sec*-BuLi zugegeben. Nach 1 h Stehen bei 20 °C ist die 0.1 M Lösung der Dilithiumverbindung (4) gebrauchsfertig; sie kann mehrere Wochen bei –20 °C aufbewahrt werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1979 [Z 413]

- [1] G. Spach, H. Monteiro, M. Levy, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 58, 1809 (1962); J. Jagur, M. Levy, M. Feld, M. Szwarc, ibid. 58, 2168 (1962); J. Jagur, H. Monteiro, M. Szwarc, ibid. 59, 1353 (1963); M. Matsuda, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc. (London) A 288, 212 (1965); J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, ibid. A 288, 224 (1965).
- [2] H. Hopff, H. Lüsi, Makromol. Chem. 62, 31 (1963).
- [3] G. Lattermann, H. Höcker, Makromol. Chem. 175, 2865 (1974); H. Höcker, G. Lattermann, J. Polym. Sci., Symp. 54, 361 (1976).
- [4] a) G. Schulz, Dissertation, Universität Mainz 1979; b) H. Höcker, G. Schulz, Dtsch. Pat.-Anm. (25. 9. 1979), BASF.
- [5] G. G. H. Schulz, H. Höcker, Makromol. Chem. 178, 2589 (1977).
- [6] R. P. Foss, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey, Macromolecules 10, 287 (1977); G. Beinert, P. Lutz, E. Franta, P. Rempp, Makromol. Chem. 179, 551 (1978); L. J. Fetters, C. W. Kamienski, R. C. Morrison, R. N. Young, Macromolecules 12, 344 (1979).
- [7] H. Gilman, F. K. Cartledge, Organomet. Chem. 2, 447 (1974).
- [8] G. Schulz, H. Höcker, noch unveröffentlicht.