

Bestrahlung von (5) und Aufarbeitung (Ausbeute 20%) erfolgen analog. Der Hydroxyphosphinsäuremethylester (9) vom Fp = 51 °C ließ sich nicht in zwei Diastereoisomere trennen.

Eingegangen am 4. Februar 1972 [Z 596]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Nachr. Chem. Techn. 19, 446 (1971); W. Adam u. Ju-Chao Liu, Chem. Commun. 1972, 73.

[2] C. N. Skold u. R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1970, 791; Zen-ichi Yoshida, T. Sugimoto u. S. Yonada, ibid. 1971, 4259; T. S. Reid, Advan. Heterocycl. Chem. 11, 1 (1970); K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1969.

[3] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968).

[4] W. Mach, Dissertation, Universität Marburg 1968; siehe auch Oxidation in feuchtem Benzol, K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach u. U. Schoeler, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[5] Siehe z.B. K. H. Schulte-Elte, B. Wilhalm u. G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 985 (1969); W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte u. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 54, 1913 (1971).

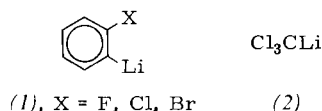
[6] A. Chatzidakis u. K. Dimroth, unveröffentlicht.

DTA-Untersuchungen zur Bildung von Dehydrobenzol und Dichlorcarben aus Halogenorganolithium-Verbindungen

Von Oleg M. Nefedov und Andrej I. Dyachenko^[*]

Herrn Professor Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet

Wir berichten über differentialthermoanalytische (DTA) Studien^[1] der Zersetzung von *o*-Halogenphenyllithium, *o*-XC₆H₄Li (1)^[1-3], und Trichlormethylolithium (2)^[3-5] in Gegenwart von Äthern oder Aminen. (1) und (2) erhielten wir durch Zusatz von 1.0–10 ml 1.0 N *o*-XC₆H₄Br



(2)

gleichen Lösungsmittel bei –150 °C. Danach wurde die Mischung in einer DTA-Apparatur innerhalb etwa einer Stunde auf Raumtemperatur angewärmt; Tabelle 1 zeigt die so ermittelten Zersetzungstemperaturen. Unabhängige Experimente^[6] haben bestätigt, daß die exothermen Effekte auf der Zersetzung von (1) oder (2) beruhen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die Stabilität der Verbindung (1) nur beim Übergang von acyclischen zu cyclischen Äthern als Lösungsmittel beträchtlich zu. Innerhalb dieser beiden Reihen von Äthern sind die Zersetzungstemperaturen trotz der unterschiedlichen Polarität der Äther annähernd gleich.

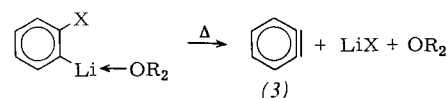


(3)



(4)

Diese Ergebnisse sind nicht mit einer Bildung von Dehydrobenzol (3) über ein intermediäres *o*-Halogenphenyl-Anion (4) zu vereinbaren^[7], denn dabei sollte die Stabilität von (1) mit steigender Polarität des Lösungsmittels abnehmen. Wir folgern aus den Ergebnissen, daß sich (3) durch konzertierte β -Eliminierung von LiX aus einem Komplex^[2, 3] von (1) und dem Äther (oder dem Trialkylamin) bildet.



Die Zersetzung des Komplexes beginnt offensichtlich mit der thermischen Dissoziation der koordinativen Bindung Li←O. Dabei wird eine Koordinationsstelle am Lithium frei, was zur sofortigen Eliminierung von Lithiumhalogenid aufgrund der intramolekularen Koordination X→Li führt. Wenn diese Vorstellung richtig ist, müßten die Komplexe von (1) mit cyclischen Äthern und andern stark basischen Liganden (z. B. Dimethoxyäthan oder Tetramethyl-

Tabelle 1. Thermische Stabilität von Halogenorganolithium-Verbindungen in polaren Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Dipolmoment (D)	Zersetzungstemperatur (°C) [a]				
		<i>o</i> -XC ₆ H ₄ Li (1) aus X = F	<i>o</i> -XC ₆ H ₄ Li (1) aus X = Cl	<i>o</i> -XC ₆ H ₄ Li (1) aus X = Br	Cl ₃ CLi (2) aus X' = H	Cl ₃ CLi (2) aus X' = Br
Diäthyläther	1.15	–48	–73	–85	–88	–89
Di-n-propyläther	1.18	–50	–73	–83	–84	—
Di-n-butyläther	1.22	—	–70	—	–87	–85
Triäthylamin	0.82	—	—	—	–87	–85
Tetrahydropyran	1.55	–21	–50	–75	–65	–67
Tetrahydrofuran	1.75	–20	–51	–75	–66	–66
Oxetan	1.92	–19	–50	–76	–65	–65
Methyloxiran	1.95	–20	–52	–73	—	—
1,2-Dimethoxyäthan	1.72	–19	–50	–80	–75	–75
Tetramethyläthylendiamin	—	–16	–48	—	–76	—

[a] Mittelwerte aus 3–4 Versuchen.

(X = F, Cl, Br) oder Cl₃CX' (X' = H, Br) in Isopentan oder n-Pentan zum gleichen Volumen 1.0 N n-Butyllithium im

äthylendiamin) aufgrund ihrer festeren Li←O-Bindung stabiler als die Komplexe mit Dialkyläthern sein.

Da die Beständigkeit der Komplexe von (1) mit cyclischen Äthern, Dimethoxyäthan und Tetramethyläthylendiamin tatsächlich unabhängig von der Polarität ist, scheint die Folgerung vernünftig zu sein, daß die Stärke der Li←O-

[*] Prof. Dr. O. M. Nefedov und A. I. Dyachenko
N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau B-334, Leninsky Prospekt 47 (UdSSR)

Bindung vor allem von den sterischen Eigenschaften der Lösungsmittel in bezug auf ihre Fähigkeit zur Inversion bestimmt wird.

Wie ebenfalls aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die Stabilität der Verbindungen (1) in der Reihenfolge $X = \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ zu. Dies ist im Einklang mit der unterschiedlichen Donorkraft der Halogenatome^[7, 8].

Eine analoge, wenn auch geringere Stabilisierung in Gegenwart polarer Lösungsmittel wurde auch bei (2) gefunden (Tabelle 1). Dies bedeutet zweifellos, daß sich auch Dichlorcarben nicht über das Anion (Cl_3C^-) bildet, sondern durch konzertierte α -Eliminierung von LiCl aus dem Komplex von (2) mit Äthern oder Aminen hervorheht^[10].

Es sei darauf hingewiesen, daß die Zersetzungstemperaturen von (2) in Triäthylamin und in acyclischen Äthern übereinstimmen. Dies mag als weiterer Beweis für den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf dienen, da nach Lewis und Brown^[9] Komplexe von Alkylolithiumverbindungen mit Dialkyläthern und den entsprechenden Trialkylaminen gleich beständig sind.

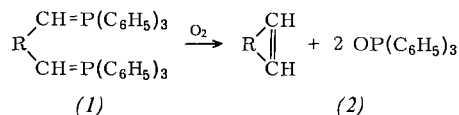
Eingegangen am 28. Februar 1972 [Z 610]

Bildung makrocyclischer Polyolefine bei der Autoxidation bifunktioneller Alkylphosphorane

Von Hans Jürgen Bestmann und Hans Pfüller^[*]

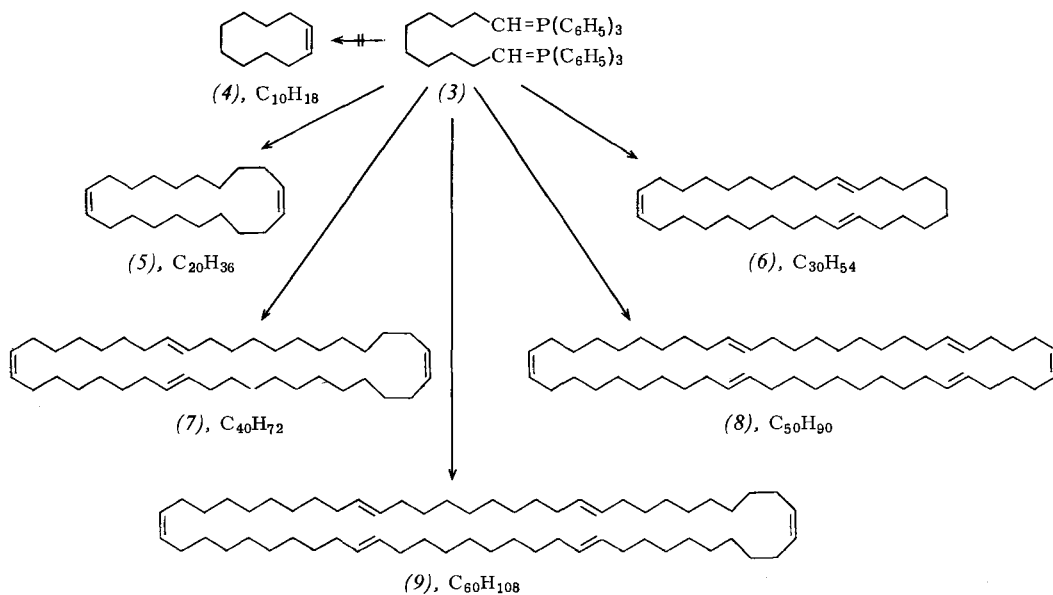
Herrn Professor Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Autoxidation von Alkylphosphoranen (Yliden) der Struktur $\text{R}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ liefert Olefine $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ ^[1] und Triphenylphosphanoxid. Bei Verwendung bifunktioneller Alkylphosphorane (Bisylide) (1) erhält man Cycloolefine (2)^[2, 3]. (1), $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$,



reagiert unter cyclisierender Dimerisierung zum 1,5-Cycloocta-dien^[2]. Unsere weiteren Untersuchungen haben folgendes ergeben:

Läßt die Struktur des Ausgangs-bisylids vom Typ (1) bei der Autoxidation einen intramolekularen Ringschluß zu



[1] O. M. Nefedov u. A. I. Dyachenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 198, 593 (1971).

[2] O. M. Nefedov, A. I. Dyachenko u. A. Ya. Shteinshneider, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1845.

[3] O. M. Nefedov, A. I. Dyachenko u. A. Ya. Shteinshneider: V. International Conference on Organometallic Chemistry, Abstracts. Moskau 1971, Bd. 1, S. 598.

[4] G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[5] G. Köbrich, H. Büttner u. E. Wagner, Angew. Chem. 82, 177 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 169 (1970).

[6] Auf 10–20°C unterhalb der Zersetzungstemperatur erwärmte Reaktionsmischungen mit (1) oder (2) ergeben mit CO_2 nach Ansäuern 80–100% *o*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ bzw. Cl_3CCOOH , mit Alkoholen 85–100% XC_6H_5 bzw. Cl_3CH .

[7] R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Academic Press, New York 1967, S. 9ff., 43ff.

[8] H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2217 (1956).

[9] H. L. Lewis u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4664 (1970).

[10] Nach EHT-Berechnungen des Cl_3CLi -Moleküls entspricht die Elektronenverschiebung von Cl nach Li dem Übergang des Moleküls aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand.

einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring zu, so bildet sich dieser überwiegend oder ausschließlich. Aus einer Verbindung wie (3) entsteht dagegen kein mittlerer Ring wie (4), sondern man erhält durch Dimerisierung, Trimerisierung etc. makrocyclische Polyolefine wie (5)–(9). Weitere Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für alle angeführten reinen Mono-, Di- und Trimeren der Tabelle liegen korrekte Analysendaten, NMR- und Massenspektren vor. Die Bildung der weiteren Cyclooligomeren, bei denen in einigen Fällen lediglich die Abtrennung des trimeren Produktes gelang, gibt sich neben C,H-Analyse und NMR-Spektrum eindeutig im Feldionen-Massenspektrum zu erkennen. Hier ergeben die Molekülionen die stärksten Massenspektrenlinien, z. B. (6), $M^+ = 414$, (7), $M^+ = 552$, (8), $M^+ = 690$, (9), $M^+ = 828$. Nach der Hydrierung treten entsprechend schwerere Molekülionen auf.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dr. H. Pfüller
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Henkestraße 42