

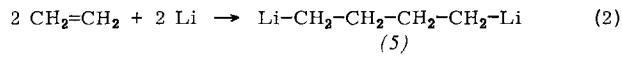
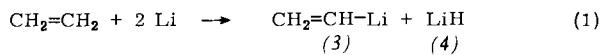
nyllithium (7) und 0.07 mmol Butyllithium (8) sowie wahrscheinlich noch mindestens 3.3 mmol Lithiumhydrid (4).

Bei tieferen Temperaturen (ab -30°C) entsteht keines dieser Produkte; bei höheren Temperaturen (ab RT) ist (5) nicht mehr stabil.

Die Organolithiumverbindungen wurden wie üblich durch Derivatisierung mit Ketonen, CO_2 und Chlorsilanen identifiziert. Ein einwandfreier Nachweis des Lithiumhydrids (4) steht noch aus. Wird mit Phenylidimethylchlorsilan (9) umgesetzt, so läßt sich auch Phenylidimethysilan (10) isolieren, das wahrscheinlich durch Reaktion von (4) mit (9) entstanden ist^[1].

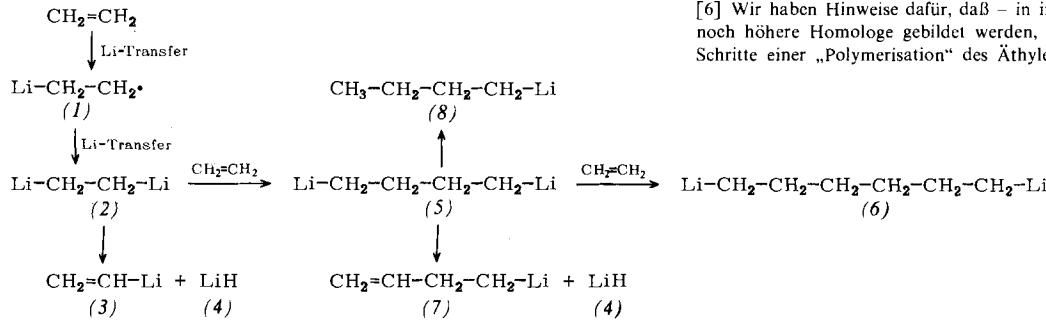
Deutung der Befunde und Diskussion:

Es findet ein Transfer von Lithium auf Äthylen statt. Dabei entstehen zunächst eine oder mehrere reaktive, kurzlebige Zwischenstufen. Aus diesen bilden sich nebeneinander Vinylolithium (3), Lithiumhydrid (4) und 1,4-Dilithiobutan (5), und zwar im Sinne von zwei Bruttoreaktionen (1) und (2).



Die Strukturen und Mechanismen, die bei diesen Reaktionen eine Rolle spielen, sind weitgehend unbekannt. Insbesondere ist nicht geklärt, auf welche Weise das Reaktionssystem Biphenyl/Naphthalin/Lithium in den Transfer-Prozeß eingeschaltet ist^[2].

Der Transfer von Lithium auf Äthylen sollte zur Bildung eines „Äthylen-Radikalations mit Lithiumkation als Gegenion“ (1)^[3] und vielleicht auch eines „1,2-Dilithioäthans“ (2)^[3] führen, und die Hypothese, daß (1) und/oder (2) Zwischenstufen bei unseren Reaktionen sind, liegt nahe (vgl. Reaktionsschema). Dabei fällt auf, daß sowohl ein Zerfall^[4] von (2) in Vinylolithium (3) und Lithiumhydrid (4) als auch eine Addition von Äthylen^[5] an (2), die „normalen“ Alkylolithiumverbindungen hätte. Beide Reaktionen würden eine Trennung der benachbarten Teilladungen in (2) bewirken, wären also besonders begünstigt.



Eben dieses „normale“ Verhalten manifestiert sich auch in den langsamten Folgereaktionen von 1,4-Dilithiobutan (5) (Schema). Es geht durch Addition von Äthylen in das nächsthöhere Homologe^[6], 1,6-Dilithiohexan (6), und durch Abspaltung von Lithiumhydrid in 3-Butenyllithium (7) über; daneben metalliert (5) noch das Lösungsmittel, unter Bildung von Butyllithium (8).

Unseres Wissens sind Verbindungen vom Typ (1) bisher unbekannt und solche vom Typ (2) nicht mit Sicherheit nachgewie-

sen^[7]; theoretische Arbeiten über (1) und (2) liegen nicht vor. Bruttoreaktion (1) hat Analogien in bekannten Reaktionen^[8]. Reaktion (2) ist neuartig.

Die postulierte Bildung von (1) und (2) ist prinzipiell plausibel. Lithium ist in Donor-Lösungsmitteln ein sehr starkes Reduktionsmittel und geht Mehrzentren-Elektronenmangelbindungen mit Kohlenstoff ein; im Fall von (2) wären es zwei Bindungen an primäre C-Atome.

Eingegangen am 27. November 1974,
ergänzt am 13. Januar 1975 [Z 160]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$: 74-85-1 / Li: 7439-93-2 / (2): 13067-82-8 /
(3): 917-57-7 / (5): 2123-72-0 / (6): 2223-57-6 / (7): 14660-39-0 /
(8): 109-72-8.

[1] Authentisches (4), das sicherlich weniger fein verteilt und mit einer Hydroxid-Schicht überzogen ist, reagiert unter entsprechenden Bedingungen nicht mit (9).

[2] Biphenyl (11) scheint der eigentlich aktive „Träger“ zu sein. Die beschriebenen Reaktionen laufen unter sonst gleichen Bedingungen auch in Gegenwart von (11) allein etwa gleich schnell ab: die Reaktion des Lithiums mit (11) allein springt jedoch in DMM schlecht an. Sie scheinen zwar auch in Gegenwart von Naphthalin allein abzulaufen, sind dann aber sehr viel langsamer (es ließen sich kleine Mengen des stabilen (3) nachweisen). In Abwesenheit von (11) und Naphthalin fanden wir keinerlei Umsetzung. Bei der Einwirkung von Lithium auf (11) in aprotischen Donor-Lösungsmitteln wie DMM entstehen Lösungen, die im Gleichgewicht neben (11) und Lithium Biphenyllithium (12) und vielleicht auch Biphenyldilithium (13) enthalten [Übersicht: V. Kalyanaraman u. M. V. George, J. Organometal. Chem. 47, 225 (1973); N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974); siehe auch: D. F. Lindow, C. N. Cortez u. R. G. Harvey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5406 (1972)]. Wir ziehen zwei Mechanismen (formuliert für (11) als Träger) in Betracht: 1. (12) und/oder (13) übertragen Elektronen und Lithiumkationen auf Äthylen [siehe hierzu: M. Szwarc: Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes. Wiley-Interscience, New York 1968]. 2. Im Reaktionssystem $2 \text{ Li} + (11) \rightleftharpoons \text{Li} + (12) \rightleftharpoons (13)$ bildet sich zur Reaktion mit Äthylen befähigtes Lithium (Oberflächenaktivierung, Transport in die Lösung). Es könnte ein Zusammenhang zwischen der Transfer-Aktivität eines Trägers [(11) ist aktiv, Naphthalin schwach aktiv, Anthracen inaktiv] und der Lage von dessen unterstem antibindenden Molekülorbital [siehe hierzu: A. Streitwieser, Jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley-Interscience, New York 1968, S. 425] bestehen.

[3] Wir verwenden wie üblich Namen und Formeln, die die wirklichen – durchweg unbekannten – Strukturen nur symbolisieren. Im Falle von (1) ist die getroffene Wahl zwangsläufig besonders willkürlich. Folgende Strukturen sind in Betracht zu ziehen: (1): Ionenpaar, 2-Lithioäthyl-Radikal und abgeleitete Aggregat-Strukturen; (2): monomeres, kovalentes (2) und eine Cluster-Struktur; (3): Cluster-Struktur.

[4] K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 179 (1950); R. A. Finnegan u. H. W. Kutta, J. Org. Chem. 30, 4138 (1965).

[5] P. D. Bartlett, C. V. Goebel u. W. P. Weber, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7425 (1969); A. Maercker u. W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 747, 70 (1971).

[6] Wir haben Hinweise dafür, daß – in immer kleineren Mengen – auch noch höhere Homologe gebildet werden, d.h. wir beobachten die ersten Schritte einer „Polymerisation“ des Äthylens [siehe hierzu: K. Clusius u.

H. Mollet, Helv. Chim. Acta 39, 363 (1956)]. Die erste Einschiebung (2) \rightarrow (5) ist rascher als die folgenden; die Homologen zersetzen sich teilweise durch Abspaltung von Lithiumhydrid sowie durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (Schema).

[7] H. Kuus, Uch. Zap. Tartu Gos. Univ. 1966, 133 [Chem. Abstr. 69, 67443 (1968)]; 1968, 245 [Chem. Abstr. 71, 49155 (1969)].

[8] Gewisse 1-Alkene reagieren bei 20–120°C in Abwesenheit eines Lösungsmittels mit Lithium-Dispersion unter Bildung von (4) und der entsprechenden 1-Lithio-1-alkine, wobei 1-Lithio-1-alkene als instabile Zwischenstufen nachweisbar sind: D. L. Skinner, D. J. Peterson u. T. J. Logan, J. Org. Chem. 32, 105 (1967).