

- [7] G. Brachtel u. R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 62, 138 (1975).
 [8] G. Brachtel u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [9] H. Rieck u. R. Hoppe, *Angew. Chem.* 85, 589 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 673 (1973); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408, 151 (1974).
 [10] G. Brachtel u. R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 63, 339 (1976).
 [11] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 78, 52 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 95 (1966); *Angew. Chem.* 82, 7 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 25 (1970); *Adv. Fluorine Chem.* 6, 387 (1970).

Stereoselektive Hydrideliminierung aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen^[**][1]

Von Manfred T. Reetz und Wilfried Stephan^[*]

Im Gegensatz zur Olefin-Bildung durch baseninduzierte Halogenwasserstoff-Eliminierungen ist über entsprechende Hydridabsaltungen aus Carbanionen wenig bekannt. Wir berichten hier über Hydridacceptoren, die unter milden Bedingungen die Eliminierung β -ständiger Wasserstoffatome aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen bewirken. Es gelang uns, mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat^[2], Tricyclohexylboran und Tri(*sec*-butyl)boran^[3] strukturell sehr verschiedene Lithium- und Magnesium-Verbindungen (1) in die Olefine (2) zu überführen unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylmethan bzw. Trialkylborhydriden (siehe Tabelle 1).

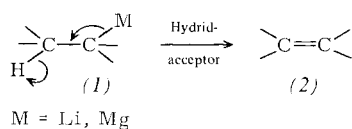


Tabelle 1. Olefine aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen.

Metall-Verbindung	Hydrid-acceptor	Olefin [a]	Ausb. [%]
2-Hexylmagnesiumchlorid	Triphenylmethyl-tetrafluoroborat	1-Hexen (79) trans-2-Hexen (10) cis-2-Hexen (11)	74
Cyclohexylmagnesiumchlorid		Cyclohexen	75
1-Decylmagnesiumchlorid		1-Decen	28
1,1-Diphenyl-1-hexyllithium		1,1-Diphenyl-1-hexen	65
tert-Butyllithium	Tri(<i>sec</i> -butyl)boran	Isobuten	> 95
1,1-Diphenyl-1-hexyllithium		1,1-Diphenyl-1-hexen	80
9,10-Dihydro-9-anthracenyl-lithium		Anthracen	86
2-Hexyllithium		1-Hexen (68) trans-2-Hexen (23) cis-2-Hexen (9)	60
1-Decyllithium		1-Decen	< 4
2-Hexyllithium	Tricyclohexylboran	1-Hexen (68) trans-2-Hexen (22) cis-2-Hexen (10)	62
1-Decyllithium		1-Decen	< 4

[a] Die Zahlen in Klammern geben die Isomerenverhältnisse an.

Überraschend sind die guten Ausbeuten mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat, da die Reaktion von Carbanionen mit Carbeniumionen zu C—C-Verknüpfungen führen sollte^[4].

[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, cand. chem. W. Stephan
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Während dieser Hydridacceptor schon bei -20 bis -78°C innerhalb einer Stunde glatte Eliminierungen herbeiführt, erfordern die isoelektronischen, jedoch neutralen Trialkylborane längere Reaktionszeiten (> 16 Stunden) bei 30 bis 55°C . Tabelle 1 läßt erkennen, daß die Ausbeuten an Olefin von der Struktur der metallorganischen Verbindung abhängen und in der Reihe primär $<$ sekundär $<$ tertiär deutlich zunehmen. Letzteres beruht auf der durch sterische Faktoren beeinflussten Konkurrenz zwischen Hydridabsaltung und Carbanionaddition^[4]. Stets wird das thermodynamisch instabilere Hofmann-Produkt bevorzugt gebildet. Diese Selektivität dürfte ihren Ursprung nicht so sehr in einem möglicherweise erhöhten Hydridcharakter der β -ständigen Wasserstoffatome am primären Alkylrest haben, als vielmehr in sterischen Einflüssen: Der Angriff des Hydridacceptors am weniger substituierten Alkylrest ist aus räumlichen Gründen leichter^[5]. Die *cis/trans*-Verhältnisse sind schwieriger zu erklären.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 3.3 g (0.01 mol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei -78°C 0.01 mol 2-Hexylmagnesiumchlorid in Ether. Man rührt 1 h bei -78°C , erwärmt auf Raumtemperatur und hydrolysiert. Die etherische Lösung wird gaschromatographisch untersucht (Squalan, 90 m Kapillarsäule, 60°C , 40 ml He/min): 74% Ausbeute an Hexenen; Isomerenverhältnisse siehe Tabelle 1.

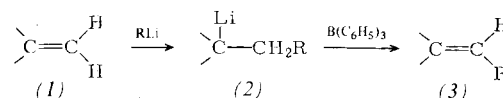
Eingegangen am 19. Oktober 1976 [Z 584a]

- [1] 2. Mitteilung über Hydrideliminierungen. – 1. Mitteilung: M. T. Reetz u. C. Weis, *Synthesis*, im Druck.
 [2] Triphenylmethyl-tetrafluoroborat wird in der Carbenium-Chemie häufig als Hydridacceptor angewandt: L. F. Fieser u. M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*. Wiley, New York 1967, Bd. 1, S. 1256; Umsetzungen mit Alkylquecksilber-Verbindungen: J. M. Jerkunica u. T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6274 (1971).
 [3] Triphenylboran wurde erstmals von Wittig verwendet, um eine Hydridübertragung bei tertiären phenyl-substituierten Alkylolithium-Verbindungen zu bewirken: G. Wittig u. W. Stilz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 598, 85 (1956); vgl.: E. I. Negishi, *J. Organomet. Chem.* 108, 281 (1976).
 [4] Neben den Olefinen lassen sich in einigen Fällen Additionsprodukte nachweisen.
 [5] H. C. Brown u. I. Moritani, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4112 (1953); D. C. Griffith, D. L. Meigs u. H. C. Brown, *Chem. Commun.* 1968, 90.

Nucleophile Substitution von Vinyl-Wasserstoffatomen durch Carbanionen^[**][1]

Von Manfred T. Reetz und Dieter Schinzer^[*]

Hydrideliminierungen aus Carbanionen sind präparativ nützlich, da metallorganische Verbindungen nicht nur durch Halogen-Metall-Austausch oder Etherspaltung darstellbar sind, sondern auch durch Addition an aktivierte Olefine, durch Deprotonierung und durch Umlagerung. Wir berichten hier über Additions-Eliminierungsreaktionen, die die Substitution vinyl-ständiger Wasserstoffatome durch beliebige Kohlenstoffreste im Eintopfverfahren bewirken.



[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Ing. D. Schinzer
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Wir setzten aktivierte Olefine des Typs (1) mit organischen Lithium-Verbindungen um und erhielten Lithium-Derivate (2)^[2], aus denen sich ein zum Lithium β -ständiges Wasserstoff-

Tabelle 1. Trisubstituierte Olefine durch Additions-Eliminierungsreaktionen [a].

Ausgangs-olefin (1)	Alkyl-lithium	Produkt (3)	Ausb. [%]
1,1-Diphenyl-ethylen	<i>n</i> -Butyllithium	1,1-Diphenyl-1-hexen	89
	<i>tert</i> -Butyllithium	1,1-Diphenyl-3,3-dimethyl-1-buten	65
	Phenyllithium	Triphenylethylen	84
	Cyclopropyllithium	1-Cyclopropyl-2,2-diphenylethylen	70
1-Phenyl-1-(tri-methylsilyl)-ethylen	<i>n</i> -Butyllithium	1-Phenyl-1-(tri-methylsilyl)-1-hexen [b]	75
	<i>tert</i> -Butyllithium	1-Phenyl-1-(tri-methylsilyl)-3,3-dimethyl-1-buten [b]	80
	Cyclopropyllithium	1-Cyclopropyl-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)ethylen [b]	85
1-Phenyl-1-(di-phenylphosphino)-ethylen	<i>n</i> -Butyllithium	1-Phenyl-1-(diphenylphosphino)-1-hexen [b]	90

[a] Addition in Tetrahydrofuran bei 0°C; Hydrideliminierung mit Triphenylboran [3] bei Raumtemperatur.

[b] Stereochemie oder Zusammensetzung des *Z/E*-Gemisches noch unsicher.

atom mit Triphenylboran^[3] als Hydrid-Ion eliminieren ließ. Endprodukte waren die Olefine (3).

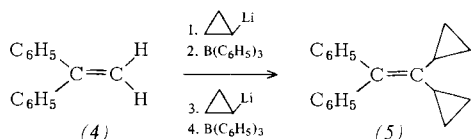


Tabelle 1 zeigt, daß diese C—C-Verknüpfungen unter Erhaltung der Olefinfunktion auch dann glatt ablaufen, wenn sterisch so anspruchsvolle Gruppen wie *tert*-Butylreste eingeführt werden. Bemerkenswert ist die Anwendbarkeit der Reaktion auf Vinylsilane, da diese leicht abwandbar und synthetisch interessant sind^[4]. Schließlich sei erwähnt, daß auch zweifache Substitutionen im Eintopfverfahren möglich sind, wie die Darstellung von (5) aus (4) dokumentiert (61 % Ausbeute).

Darstellung von 1,1-Diphenyl-1-hexen

Bei 0°C tropft man 13 ml einer 1.65 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zur Lösung von 3.65 g (0.02 mol) 1,1-Diphenylethylen in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Man rührt 85 min bei Raumtemperatur und versetzt die tiefrote Lösung mit 5 g (0.021 mol) Triphenylboran^[3] in 30 ml Tetrahydrofuran, wonach eine allmähliche Entfärbung eintritt. Nach 15 h verdünnt man mit 50 ml Petrolether (Kp=40 bis 60°C), trennt die Phasen und extrahiert die untere Phase zweimal mit Petrolether. Die vereinigten Petroletherphasen werden mit einer 10proz. Natriumhydroxid-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man engt ein und erhält 4.2 g (89 %) reines 1,1-Diphenyl-1-hexen; ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe^[5].

Eingegangen am 19. Oktober 1976 [Z 584b]

[1] 3. Mitteilung über Hydrideliminierungen. – 2. Mitteilung: M. T. Reetz u. W. Stephan, Angew. Chem. 89, 46 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 1 (1977).

[2] Die Addition von Alkylolithium-Verbindungen an konjugierte Olefine wurde erstmals beschrieben von K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, Justus Liebigs Ann. Chem. 473, 1 (1929); Übersicht über Additionsreaktionen von Lithiumverbindungen: U. Schöllkopf in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 1.

[3] Tri(*sec*-butyl)boran kann ebenfalls verwendet werden [1].

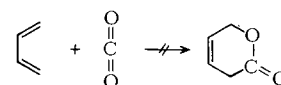
[4] Übersicht: R. F. Cunico, J. Organomet. Chem. 109, 1 (1976).

[5] G. Köbrich u. J. Stöber, Chem. Ber. 103, 2744 (1970).

δ -Lactone durch Carbonylierung von Vinyloxiranen^[1]

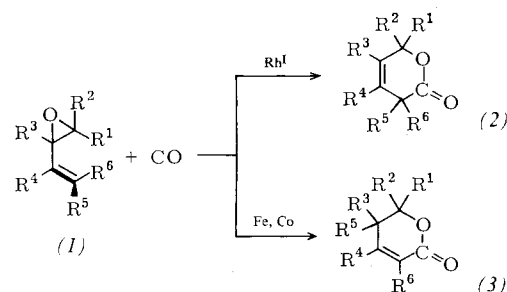
Von Rudolf Aumann und Horst Ring^[*]

Man kennt bisher kein Verfahren zur direkten Verknüpfung von Kohlendioxid mit 1,3-Dienen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion zu δ -Lactonen^[2].



Die Umwandlung von 1,3-Dienen in δ -Lactone läßt sich jedoch bequem in zwei Stufen erreichen, wenn das Dien zuerst epoxidiert und das Epoxid (1) anschließend in Gegenwart von Übergangsmetallen carbonyliert wird.

Durch fraktionierende Destillation erhält man die Lactone mit 10 bis 75 % Ausbeute. Mit Rh^I-Katalysatoren entstehen β,γ -ungesättigte Lactone (2), mit Fe- und Co-Katalysatoren jedoch bevorzugt α,β -ungesättigte Lactone (3). Mit der Lactonbildung konkurrieren Isomerisierungen zu offenkettigen β,γ - und α,β -ungesättigten Ketonen^[3], Entoxygenierung und Polymerisation. R³=Alkyl begünstigt die Lactonbildung; R⁵=CO₂CH₃ führt zu fast quantitativer Entoxygenierung



unter Bildung von CO₂; R¹ und R⁶=Alkyl fördert die Bildung offenkettiger Ketone.

5-Methyl-3,6-dihydropyran-2-on (2), R³=CH₃, R¹=R²=R⁴ bis R⁶=H

7.0 g (83 mmol) Isoprenepoxid^[4] und 0.2 g (0.4 mmol) (1,5-Cyclooctadien-RhCl)₂^[5] in 40 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Edelstahlautoklaven unter 150 atm Kohlenmonoxid 50 h bei 70°C geschüttelt. Durch fraktionierende Destillation der gelben Reaktionsmischung erhält man 6.5 g (75 %) 5-Methyl-3,6-dihydropyran-2-on, Kp=53–54°C/0.1 Torr, n_D²⁰=1.4762. Umsetzung und Aufarbeitung müssen unter Luftausschluß erfolgen! ¹H-NMR (CCl₄): δ =1.72 ppm (br s, 3 H), 2.88 (m, 2 H), 4.64 (m, 2 H), 5.26 (m, 1 H). MS (70 eV): m/e=112 (M⁺, 72 %). IR (Film): 1744, 1400, 1210, 1070, 796 cm⁻¹.

Eingegangen am 25. Oktober 1976 [Z 590]

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann, Dipl.-Chem. H. Ring, Organisch-Chemisches Institut der Universität Orléansring 23, D-4400 Münster

[1] 5. Mitteilung der Reihe: Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. – Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft