

- [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).

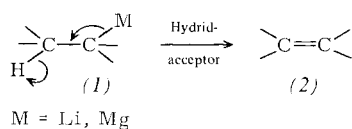


Tabelle 1. Olefine aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen.

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.

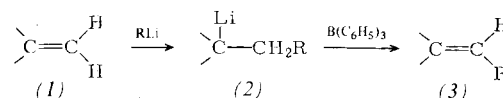
Eingegangen am 19. Oktober 1976 [Z 584a]

- [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.