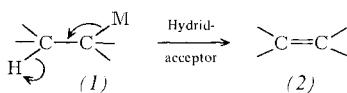


- [7] G. Brachtel u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 62, 138 (1975).
 [8] G. Brachtel u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 [9] H. Rieck u. R. Hoppe, Angew. Chem. 85, 589 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 673 (1973); Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 151 (1974).
 [10] G. Brachtel u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 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**][1]}

Von Manfred T. Reetz und Wilfried Stephan^{1*}

Im Gegensatz zur Olefin-Bildung durch baseninduzierte Halogenwasserstoff-Eliminierungen ist über entsprechende Hydridabspaltungen 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).



M = Li, Mg

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(sec-butyl)boran | Isobuten | >95 |
| 1,1-Diphenyl-1-hexyllithium | | 1,1-Diphenyl-1-hexen | 80 |
| 9,10-Dihydro-9-anthracenyl-lithium | | Anthracen | 86 |
| 2-Hexyl-lithium | | 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 Hydridabspaltung und Carbanionaddition^[4]. Stets wird das thermodynamisch instabiles 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 Dichloromethan tropft man bei -78°C 0.01 mol 2-Hexylmagnesiumchlorid in Ether. Man röhrt 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).

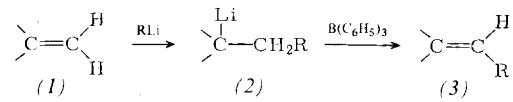
[4] Neben den Olefinen lassen sich in einigen Fällen Additionsprodukte nachweisen.

[5] H. C. Brown u. I. Moritani, J. Am. Chem. Soc. 75, 4112 (1953); D. C. Griffith, D. L. Meges u. H. C. Brown, Chem. Commun. 1968, 90.

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

Von Manfred T. Reetz und Dieter Schinzer^{1*}

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.