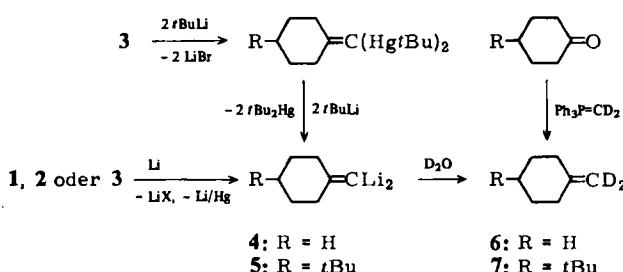
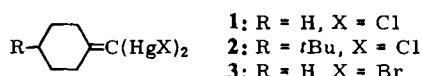


Dilithiomethylen-cyclohexan – ein stabiles 1,1-Dilithioalken**

Von Adalbert Maercker* und Ralf Dujardin

Unter den Organopolylithium-Verbindungen stehen die 1,1-Dilithioalke im Mittelpunkt des Interesses, da sie nach ab-initio-Rechnungen für 1,1-Dilithioethen^[1] eine orthogonale (perpendikulare) „Doppelbindung“ und außerdem einen Triplett-Grundzustand bevorzugen sollten. Darüber hinaus wurde für die Rotationsbarriere zu einer planaren Doppelbindung ein extrem kleiner Wert errechnet^[1]. Nach der Synthese eines 1,1-Dilithioalkans^[2] lag es nahe, dieses Verfahren auf die Herstellung entsprechender Alkene zu übertragen.

1,1-Dilithioethan hat den Nachteil, daß es schon bei Raumtemperatur in 8 h quantitativ zu Vinyllithium und Lithiumhydrid zerfällt^[2], eine Reaktion, die bei 1,1-Dilithioethen – analoges Verhalten vorausgesetzt^[1d] – zum noch stabileren Lithiumacetylid führen würde. Unser Ziel war daher die Synthese eines 1,1-Dilithioalkens, bei dem eine Abspaltung von Lithiumhydrid nicht in Frage kommt.



Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Dilithiomethylen-cyclohexan **4** verwendeten wir zunächst Bis(chlormercurio)methylen-cyclohexan **1**^[3]. Es ergibt bei Raumtemperatur in Diethylether unter Argon mit Lithiumpulver (Molverhältnis $\approx 1:14$) in 1 h eine schwarze Suspension aus **4**, LiCl und Lithiumamalgam, die mit D_2O (gaschromatographisch 81%, durch Destillation 51%) reines Dideuteriomethylen-cyclohexan **6** bildet, identisch mit einem durch Wittig-Reaktion hergestellten Vergleichspräparat^[4]. **1** reagiert unter diesen Deuterolysebedingungen nicht mit D_2O , auch nicht in Gegenwart von Lithium.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **4** war bisher nicht möglich, da es in Ethern und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist. Auch die Einführung einer *tert*-Butylgruppe in 4-Stellung, ausgehend von 4-*tert*-Butyl-1-bis(chlormercurio)methylen-cyclohexan **2**, verbesserte die Löslichkeit nicht. **5** wurde ebenfalls durch Deuterolyse charakterisiert; es entstand (gaschromatographisch 95%, durch Destillation 58%) reines **7**.

Frei von Lithiumamalgam und Lithiumhalogenid erhält man das Dilithioalken **4**, wenn man die Bromoquecksilberverbindung **3** verwendet und sie nicht mit Lithiumpul-

ver, sondern mit *tert*-Butyllithium in Cyclopentan umsetzt^[5]. Diese Methode wurde schon erfolgreich zur Herstellung von 1,3-Dilithiopropanen^[6] und Dilithiomethan^[2] angewendet, versagt jedoch mit den Chloroquecksilberverbindungen **1** und **2** sowie mit 1,1-Bis(chlormercurio)ethan^[2].

Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 27. Dezember 1983 [Z 564]

CAS-Registry-Nummern:

1: 67091-33-2 / 2: 88766-94-3 / 3: 88766-95-4 / 4: 88766-96-5 / 5: 88766-97-6 / 6: 1560-57-2 / 7: 88766-98-7 / Bis(*tert*-butylmercurio)methylen-cyclohexan: 88766-99-8.

[1] a) Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4332; b) S. Nagase, K. Morokuma, *ibid.* 100 (1978) 1661; c) W. D. Laidig, H. F. Schaefer, III, *ibid.* 101 (1979) 7184; d) Y. Apeloig, T. Clark, A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 43.

[2] A. Maercker, M. Theis, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 733.

[3] A. Mendoza, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 1.

[4] J. G. Atkinson, M. H. Fisher, D. Horley, A. T. Morse, R. S. Stuart, E. Synnes, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 1614.

[5] *Arbeitsvorschrift:* Zu 7.1 g (11 mmol) **3** in 30 mL wasserfreiem Cyclopentan tropft man bei Eiskühlung unter Argon 22 mmol *tert*-Butyllithium, das zuvor in einem größeren Ansatz aus Di-*tert*-butyl-quecksilber und Lithium (Molverhältnis 1:10) in Cyclopentan hergestellt wird. Aus der klaren Lösung wird LiBr durch eine Schutzgasritte abfiltriert; das Filtrat versetzt man bei Raumtemperatur erneut tropfenweise mit 22 mmol *tert*-Butyllithium. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur wird 4 unter Schutzgas abgesaugt und durch fünfmaliges Waschen mit je 50 mL wasserfreiem Cyclopentan von Di-*tert*-butyl-quecksilber und *tert*-Butyllithium befreit. Zur Deuterolyse tropft man unter Argon bei 0°C 10 mL D_2O zu, röhrt noch 10 min bei Raumtemperatur und ethert aus. Die organische Phase enthält nach dem Gaschromatogramm 91% 6 und ergibt bei der Destillation 0.6 g (57%) reines **6**^[4] vom $\text{Kp} = 102\text{--}103^\circ\text{C}$. **6** wurde sowohl ^{13}C -NMR-spektroskopisch in CDCl_3 ($=\text{CD}_2$; $\delta = 105.8$, quint., $J = 25.4$ Hz) als auch durch GC/MS-Kopplung (Glaskapillarsäule, Silicon OV-101, Länge 30 m) charakterisiert. Der Deuterierungsgrad der exocyclischen Methylengruppe betrug 91% (MS).

[6] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6848.

Synthese von 1,2:3,4:5,6-Trianhydrohexitolen mit *gluco*-, *manno*- und *ido*-Konfiguration**

Von Peter Köll*, Michael Oelting und Jürgen Kopf
Professor Kurt Heyns zum 75. Geburtstag gewidmet

Diepoxide von Tetritolen und Hexitolen können sowohl carcinogen als auch tumorstatisch wirken^[1]. Die physiologische Wirkung hängt dabei stark von der Konfiguration der Isomere ab^[2,3]. Obwohl diese Diepoxide Gegenstand intensiver Untersuchungen waren, wurden nach unserer Kenntnis die verwandten Triepoxide von Hexitolen bisher nicht hergestellt.

In Zusammenhang mit der Herstellung auch anderer Trianhydride von Hexitolen^[4] haben wir erstmals einige der zehn möglichen Isomere (vier Enantiomerenpaare, zwei *meso*-Verbindungen) synthetisiert und charakterisiert. Als Edukte dienten die von Kuszman und Sohár beschriebenen (*E*)-1,2:5,6-Dianhydro-3,4-didesoxy-3-hexenitole **1** und **4** mit *D-threo*- bzw. *erythro*-Konfiguration, die über mehrere Stufen aus *D*-Mannitol bzw. *D*-Glucitol gut zugänglich sind^[5]. Beim Versuch der Umsetzung von **1** und **4** mit *m*-Chlorperbenzoësäure zu den Titelverbindungen trat

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dipl.-Chem. M. Oelting
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

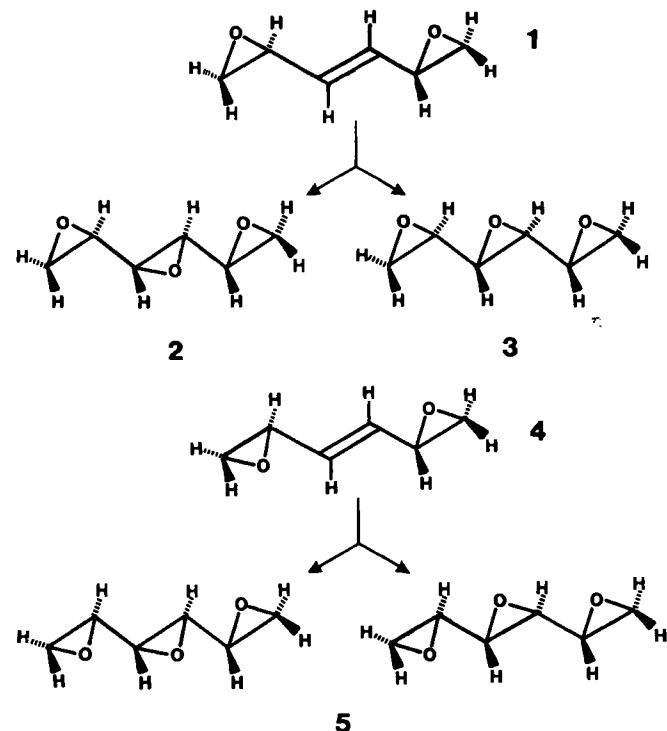
Dr. J. Kopf (Röntgen-Strukturanalyse)
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Wir danken Dr. B. Meyer für die NMR- und Ing. W. Schwarting für die Massenspektren.

[*] Prof. Dr. A. Maercker, R. Dujardin
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen 21

[**] Polylithiumorganische Verbindungen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

jedoch weitgehende Zersetzung auf. Payne-Epoxidierung^[6] mit H_2O_2 in Methanol in Gegenwart von Acetonitril oder Trichloracetonitril^[7] führte dagegen im Falle des D-threo-Isomers **1** zu einem 1:3-Gemisch zweier enantiomerenreiner Diastereomere **2** und **3** in 81% Ausbeute, die D-manno- oder D-ido-Konfiguration haben sollten. Beide kristallisierten nach chromatographischer Trennung.



Bei der Epoxidierung des erythro-Alkens **4** wird erwartungsgemäß nur ein optisch inaktives Produkt isoliert, das das Racemat **5** des Trianhydroglucitols sein sollte^[8].

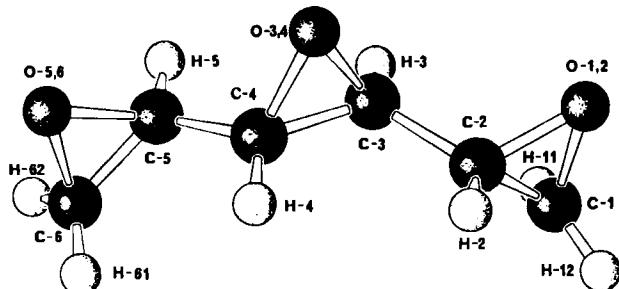


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [10] der asymmetrischen Einheit von 3: $P_2:2,2_1$, $a = 460.5(4)$, $b = 909.4(7)$, $c = 1534.8(9)$ pm, $Z = 4$; 912 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.050$, $R_w = 0.027$. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50655, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Triepoxidstruktur der isolierten Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, NMR-Daten sowie Massenspektren bestätigt. **2** und **3** zeigten darüber hinaus optische Aktivität^[9]. Eine eindeutige Konfigurationszuordnung war aufgrund dieser Daten jedoch nicht möglich. Erst eine Röntgen-Strukturanalyse bewies die D-ido-Konfiguration von **3**. Daraus folgt die D-manno-Konfiguration für **2**. Wie

Abbildung 1 zeigt, nimmt 1,2:3,4:5,6-Trianhydro-D-iditol **3** eine halbmondförmige Konformation mit günstiger gauche-Orientierung der Sauerstoffatome ein. Auch in der alternativen Zickzack-Konformation wäre eine derartige Anordnung möglich. Allerdings weist der niedrige Wert der Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{4,5} = 4.4$ Hz darauf hin, daß auch diese Konformation in Lösung eingenommen wird. Für die gebogene Konformation wäre ein wesentlich größerer Wert zu erwarten.

Ein Gemisch der 1,2:3,4:5,6-Trianhydrohexitole mit *gluco*-, *manno*- und *ido*-Konfiguration wird auch erhalten, wenn handelsübliches 1,3,5-Hexatrien^[11] (ca. 70% *E*- und ca. 30% *Z*-Isomer) wie oben beschrieben oxidiert wird. Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer, und es werden lediglich Racemate erhalten: *DL-gluco* : *DL-manno* : *DL-ido* beträgt 2:1:4 (Gesamtausbeute 13% bezogen auf eingesetztes Hexatrien).

Daneben werden geringe Anteile dreier Isomere erhalten, die durch Triepoxidierung von *Z*-Hexatrien entstanden sein sollten. Hiervon konnte die Hauptkomponente durch Kristallisation abgetrennt werden ($F_p = 80^\circ\text{C}$). Aufgrund des symmetrischen ^{13}C -NMR-Spektrums sowie der beobachteten Polarität sollte es sich um 1,2:3,4:5,6-Trianhydro-*meso*-galactitol handeln. Die bisher nicht präparativ isolierten Isomere müßten *meso-allo*- und *DL-alto*-Konfiguration haben.

Abschließend sei angemerkt, daß die sich von Cyclohexan (oder Benzol) ableitenden 1,2:3,4:5,6-Trianhydroinositole („Benzoltrioxepoxide“) schon länger bekannt sind^[12].

Eingegangen am 18. Oktober,
ergänzt am 22. Dezember 1983 [Z 594]

- [1] W. C. J. Ross, *J. Chem. Soc.* 1950, 2257.
- [2] J. A. Hendy, R. F. Horner, F. L. Rose, A. L. Walpote, *Br. J. Pharmacol.* 6 (1951) 235.
- [3] J. Kuszman, *Carbohydr. Res.* 71 (1979) 123.
- [4] P. Köll, M. Oelting, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2557.
- [5] J. Kuszman, P. Sohár, *Carbohydr. Res.* 83 (1980) 63.
- [6] G. B. Payne, P. H. Deming, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 659; G. B. Payne, *Tetrahedron Lett.* 1962, 763.
- [7] L. A. Arias, S. Adkins, C. J. Nagel, R. D. Bach, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 888.
- [8] *Arbeitsvorschriften*: 2 und 3: 133 mg 1 [5], 10 mL Methanol, 10 mg KHCO_3 , 7.6 mL Acetonitril sowie 8.5 mL H_2O_2 werden 2.5 d bei RT gerührt. Anschließend wird mit 25 mL gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mit insgesamt 50 mL CH_2Cl_2 in fünf Portionen extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird im Vakuum eingeengt und der Sirup säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel 60; Elutionsmittel Ether): 1. Fraktion ($R_F = 0.8$) 34 mg (22%) 2, 2. Fraktion ($R_F = 0.7$) 89 mg (59%) 3; Kristallisation beider Fraktionen aus Ether/Hexan. - *rac-5*: Aus 150 mg 4 [5] wurden auf dem gleichen Weg 100 mg (58%) *rac-5* als Sirup erhalten; $R_F = 0.74$ (Ether). - Triepoxidierung von 1,3,5-Hexatrien: 365 mg 1,3,5-Hexatrien [11] wurden analog 1 epoxidiert. Zur Trennung der Komponenten diente Kieselgel 60 mit Elutionsmittel Essigester/CCl₄ (1:3). 1. Fraktion ($R_F = 0.49$) 10 mg (2%) *rac-2*, 2. Fraktion ($R_F = 0.41$) 22 mg (4%) *rac-5*, 3. Fraktion ($R_F = 0.31$) 39 mg (7%) *rac-3* (diese Fraktion enthält geringe Anteile eines unbekannten Isomeren).
- [9] Einige physikalische Daten: 2: $F_p = 36-37^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = +22.7$ ($c = 1.1$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz in CDCl_3): $\delta = 3.01$ (m, H-2,3,4,5), 2.86 (q, H-1,6), 2.71 (q, H-1',6'); $J_{1,1'} = J_{6,6'} = 5.0$, $J_{1,2} = J_{5,6} = 2.4$, $J_{1,3} = J_{5,6'} = 3.8$ Hz. - 3: $F_p = 51-52^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = -49.3$ ($c = 1.9$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz in CDCl_3): $\delta = 3.02$ (s, H-2,3,4,5), 2.84 (q, H-1,6), 2.76 (q, H-1',6'); (400 MHz in C_6D_6): $\delta = 2.81$ (d, H-3,4), 2.75 (m, H-2,5), 2.57 (q, H-1,6), 2.53 (q, H-1',6'); $J_{1,1'} = J_{6,6'} = 5.4$, $J_{1,2} = J_{5,6} = 4.0$, $J_{1,3} = J_{5,6'} = 2.6$, $J_{2,3} = J_{4,5} = 4.4$ Hz. - *rac-5*: Sirup; $[\alpha]_D = 0$; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.68-3.00$ (m, 8 H). Das Massenspektrum zeigt analoge Zerfallswege wie bei den anderen Isomeren.
- [10] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56.
- [11] EGA-Chemie.
- [12] E. Vogel, H.-J. Altenbach, C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 84 (1972) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 939; R. Schwesinger, H. Prinzbach, *ibid.* 84 (1972) 990 bzw. 11 (1972) 942.