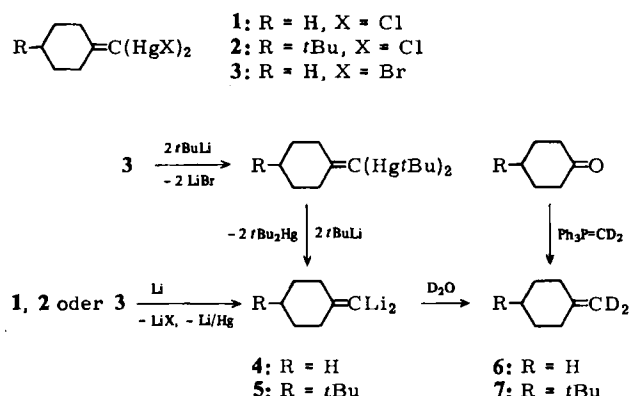


## Dilithiomethylen-cyclohexan – ein stabiles 1,1-Dilithioalken\*\*

Von Adalbert Maercker\* und Ralf Dujardin

Unter den Organopolyolithium-Verbindungen stehen die 1,1-Dilithioalkene im Mittelpunkt des Interesses, da sie nach ab-initio-Rechnungen für 1,1-Dilithioethen<sup>[1]</sup> 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<sup>[1]</sup>. Nach der Synthese eines 1,1-Dilithioalkans<sup>[2]</sup> 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 Vinylolithium und Lithiumhydrid zerfällt<sup>[2]</sup>, eine Reaktion, die bei 1,1-Dilithioethen – analoges Verhalten vorausgesetzt<sup>[1d]</sup> – 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<sup>[3]</sup>. 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<sub>2</sub>O (gaschromatographisch 81%, durch Destillation 51%) reines Dideuteriomethylen-cyclohexan 6 bildet, identisch mit einem durch Wittig-Reaktion hergestellten Vergleichspräparat<sup>[4]</sup>. 1 reagiert unter diesen Deuteriolysebedingungen nicht mit D<sub>2</sub>O, 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 Deuteriolyse 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<sup>[5]</sup>. Diese Methode wurde schon erfolgreich zur Herstellung von 1,3-Dilithiopropanen<sup>[6]</sup> und Dilithiomethan<sup>[2]</sup> angewendet, versagt jedoch mit den Chloroquecksilberverbindungen 1 und 2 sowie mit 1,1-Bis(chlormercurio)ethan<sup>[2]</sup>.

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 Schutzgasritze abfiltriert; das Filtrat versetzt man bei Raumtemperatur erneut tropfenweise mit 22 mmol *tert*-Butyllithium. Nach 2 h Rühren 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 Deuteriolyse tropft man unter Argon bei 0°C 10 mL D<sub>2</sub>O zu, rührt 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<sup>[4]</sup> vom Kp = 102–103°C. 6 wurde sowohl <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch in CDCl<sub>3</sub> (=CD<sub>2</sub>:  $\delta$  = 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-Trihydrohexitolen mit gluco-, manno- und ido-Konfiguration\*\*

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

Diepoxide von Triteritolen und Hexitolen können sowohl carcinogen als auch tumorstatisch wirken<sup>[1]</sup>. Die physiologische Wirkung hängt dabei stark von der Konfiguration der Isomere ab<sup>[2,3]</sup>. 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<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>. Beim Versuch der Umsetzung von 1 und 4 mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu den Titelverbindungen trat

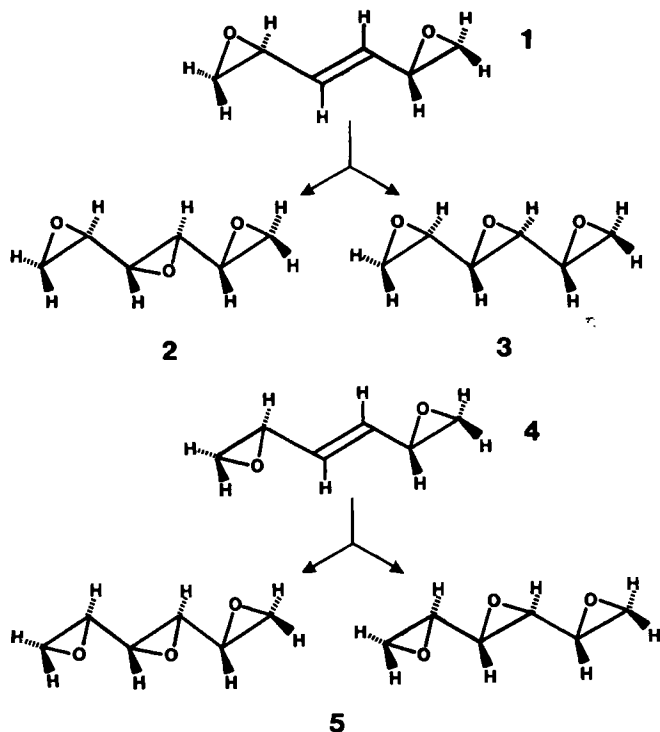
[\*] Prof. Dr. P. Köll, Dipl.-Chem. M. Oelting  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 25 03, D-2900 Oldenburg  
Dr. J. Kopf (Röntgen-Strukturanalyse)  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
der Universität Hamburg

[\*\*] 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

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

jedoch weitgehende Zersetzung auf. Payne-Epoxidierung<sup>[6]</sup> mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Methanol in Gegenwart von Acetonitril oder Trichloracetonitril<sup>[7]</sup> 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<sup>[8]</sup>.

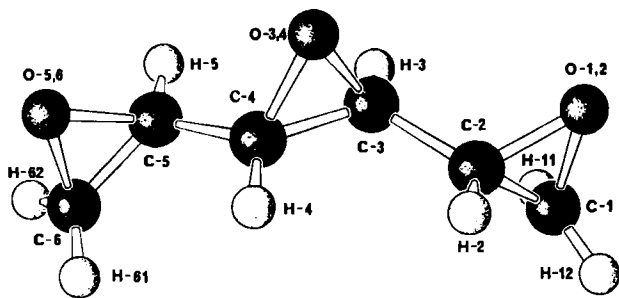


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [10] der asymmetrischen Einheit von 3:  $P2_12_1$ ,  $a = 460.5(4)$ ,  $b = 909.4(7)$ ,  $c = 1534.8(9)$  pm,  $Z = 4$ ; 912 unabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.027$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum 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<sup>[9]</sup>. 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-idoitol 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<sup>[11]</sup> (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  $^{13}\text{C}$ -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-allo*-Konfiguration haben.

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

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. Homer, F. L. Rose, A. L. Walpole, *Br. J. Pharmacol.* 6 (1951) 235.
- [3] J. Kuzman, *Carbohydr. Res.* 71 (1979) 123.
- [4] P. Köll, M. Oelting, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2557.
- [5] J. Kuzman, 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  $\text{KHCO}_3$ , 7.6 mL Acetonitril sowie 8.5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden 2.5 d bei RT gerührt. Anschließend wird mit 25 mL gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mit insgesamt 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in fünf Portionen extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird im Vakuum eingedunstet 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/ $\text{CCl}_4$  (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 Isomers).
- [9] Einige physikalische Daten: 2:  $F_p = 36-37^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D + 22.7$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.01$  (m, H-2,3,4,5), 2.86 (q, H-1,6), 2.71 (q, H-1',6');  $J_{1,1'} = J_{6,6'} = 5.0$ ,  $J_{1,2} = J_{5,6} = 2.4$ ,  $J_{1,2} = J_{5,6} = 3.8$  Hz. – 3:  $F_p = 51-52^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D - 49.3$  ( $c = 1.9$  in  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.02$  (s, H-2,3,4,5), 2.84 (q, H-1,6), 2.76 (q, H-1',6'); (400 MHz in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.81$  (d, H-3,4), 2.75 (m, H-2,5), 2.57 (q, H-1,6), 2.53 (q, H-1',6');  $J_{1,1'} = J_{6,6'} = 5.4$ ,  $J_{1,2} = J_{5,6} = 4.0$ ,  $J_{1,2} = J_{5,6} = 2.6$ ,  $J_{2,3} = J_{4,5} = 4.4$  Hz. – *rac*-5: Sirup;  $[\alpha]_D 0$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.68-3.00$  (m, 8H). 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.