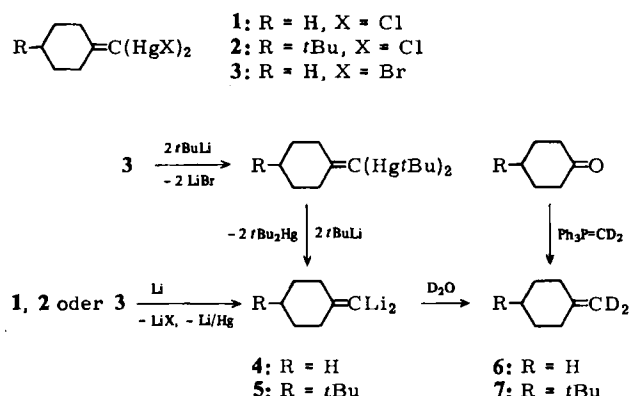


## Dilithiomethylen-cyclohexan – ein stabiles 1,1-Dilithioalken\*\*

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].