

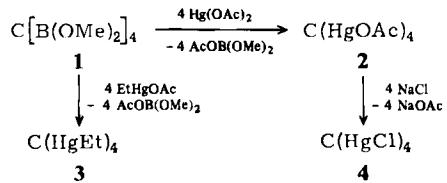
Tetralithiomethan**

Von Adalbert Maercker* und Manfred Theis

Tetralithiomethan **5** wurde erstmals von Lagow et al.^[1] beschrieben, die es in Ausbeuten von maximal 40.5% (nachgewiesen als CD₄ neben anderen deuterierten Produkten) durch Reaktion von Tetrachlormethan und Lithiumdampf erzeugen konnten. Das hauptsächliche Nebenprodukt bei dieser Reaktion ist Lithiumcarbid neben Spuren von Perlithioethen und Perlithioethan. Steigert man die Reaktionstemperatur von 750 auf 800°C, so sinkt die Ausbeute an CLi₄ auf 14% zugunsten von Perlithioethen.

Von Lagow et al.^[2] stammen auch Arbeiten über das Pyrolyseverhalten von Tetralithiomethan. Die Autoren berichten, daß es thermolabil bezüglich einer Zersetzung zu Lithiumcarbid über Perlithioethen und Perlithiopropin ist.

In Anlehnung an bereits publizierte Verfahren zur Synthese von polyolithiierten Kohlenwasserstoffen^[3,4], die mehrere Li-Atome an einem C-Atom („isocentrisch“) tragen, fanden wir nun zwei weitere Methoden zur Erzeugung von **5**. Die Umsetzung des Methantetraboronsäure-octamethylesters **1**^[5] mit Quecksilber(II)-acetat liefert Tetrakis(acetoxymercurio)methan **2**, das seinerseits mit Natriumchlorid in Tetrakis(chloromercurio)methan **4** überführt werden kann^[6,7]. Verwendet man Ethylquecksilberacetat^[8] anstelle von Quecksilber(II)-acetat, so erhält man in Anlehnung an eine von Breitinger und Kress^[9] für die entsprechende Methylverbindung entwickelte Synthese das Tetrakis(ethylmercurio)methan **3**.

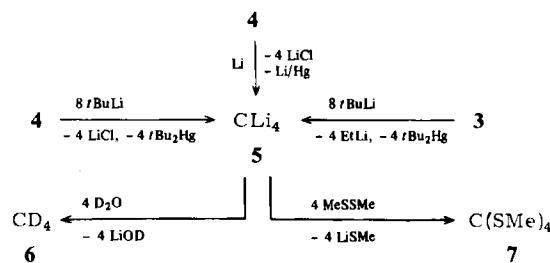


Die Umsetzung von **4** mit Lithiumstaub in Diethylether nach dem in^[3] beschriebenen Verfahren führt innerhalb von 3 h zu einer schwarzen Suspension, die bei der normalen und inversen Deuteriolyse vergleichsweise wenig Tetradeuteriomethan neben überwiegend Tetradeuterioethen und Hexadeuterioethan ergibt^[10]. Interessanterweise stimmt diese Produktverteilung mit der von Lagow et al.^[1] beschriebenen qualitativ überein; sie ist auf Dimerisierung radikalischer Zwischenstufen zurückzuführen.

Die Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan/Tetrahydrofuran führt aufgrund der atypischen Reaktionsweise isocentrisch polyolithierter Kohlenwasserstoffe mit Anionen-Abfangreagentien zu einer Vielzahl von Substanzen, unter denen Tetrakis(trimethylsilyl)methan nur zu <5% vorhanden war.

Viel bessere Ergebnisse erhält man, wenn man zur Ummetallierung von **4** *tert*-Butyllithium im Überschuß verwendet, wie dies für analoge Verbindungen^[3,4] ebenfalls bereits beschrieben wurde. In diesem Falle ändert sich der Mechanismus der Ummetallierung von radikalisch nach ionisch, so daß keine Kupplungsprodukte entstehen. In Cyclopantan bildet sich ein amalgamfreies, jedoch lithium-

chloridhaltiges, unlösliches Produkt, das, nachdem es filtriert und durch Waschen mit Cyclopantan von anhaftendem Di-*tert*-butylquecksilber befreit worden war, zum qualitativen Nachweis von **5** deuteriolysiert wurde. Die Reaktionsgase enthielten neben Spuren von Dideuterioacetylen nur Tetradeuteriomethan **6**, das allerdings gaschromatographisch von dem als Schutzgas verwendeten Argon nicht abgetrennt werden konnte. Auch hier liefert die Silylierung nur unbefriedigende Ergebnisse.



Verwendet man als Substrat **3** anstelle von **4** und mindestens stöchiometrische Mengen an *tert*-Butyllithium in Cyclopantan, so erhält man nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur eine tiefrotbraune Lösung, deren Deuteriolyse **6** und Spuren von Dideuterioacetylen als Derivate liefert, die direkt oder indirekt auf CLi₄ **5** zurückzuführen sind. Daneben enthält das Reaktionsgas als Hauptprodukt CH₃CH₂D (aus EtLi) und gegebenenfalls (CH₃)₃CD (aus überschüssigem *t*BuLi). Die Silylierung verlief dagegen wiederum unbefriedigend.

Den besonderen Anforderungen der Polylithioalkane an ein Derivatisierungsreagens wird offensichtlich Dimethyl-disulfid gerecht. So lassen sich die tieffarbigen Lösungen mit Dimethyl-disulfid in Hexan bei -50°C quasi titrieren. Die Aufarbeitung lieferte in quantitativer Rohausbeute Tetrakis(methylthio)methan **7** vom Fp = 36–40°C, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol bei 64°C schmolz (Fp = 65°C^[11]). **3** und **4** reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit Dimethyl-disulfid; *tert*-Butyllithium reagiert dagegen rascher mit Dimethyl-disulfid als mit **3** oder **4**.

Die ¹³C- und ⁶Li-NMR-spektroskopische Untersuchung von ⁶Li-markiertem **5** in [D₂]₁₂Cyclohexan brachte aufgrund der Begleitsubstanzen (EtLi, *t*Bu₂Hg, *t*BuLi), der geringen Konzentration an CLi₄ und der zu erwartenden geringen Empfindlichkeit dieses Kohlenstoffatoms (hohe Multiplizität, fehlender NOE) keine sicheren Resultate.

Ein qualitativ sehr gutes Produkt **5** – einen tiefrotbraunen, äußerst pyrophoren Feststoff – erhält man, wenn man aus CLi₄-Lösungen das Solvens und die leicht flüchtigen und sublimierbaren Begleitprodukte abzieht^[12]. In der ursprünglichen Lösung kann ein Komplex aus CLi₄ **5** und Di-*tert*-butylquecksilber vorgelegen haben, insbesondere da die Lösungen sehr lichtempfindlich sind (empfindlicher als *t*Bu₂Hg) und **5** nach dem Abziehen von *t*Bu₂Hg in Hexan nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.

Eingegangen am 8. August,
in veränderter Fassung am 26. Oktober 1984 [Z 956]

[1] a) C. Chung, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1078; b) F. J. Landro, J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 1.

[2] L. A. Shimp, J. A. Morrison, J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5951.

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

[4] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem. 96* (1984) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 224.

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

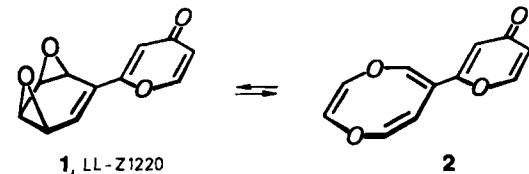
[**] Polylithiumorganische Verbindungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. D. Breitinger und Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Erlangen, danken wir für Diskussionsbeiträge. – 2. Mitteilung: [4].

- [5] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 19.
[6] D. S. Matteson, R. B. Castle, G. L. Larson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 231.
[7] D. Breitinger, W. Morell, K. Grabetz, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 390.
[8] Erhalten durch Komproportionierung von Quecksilber(II)-acetat und Diethyliqueksilber in Methanol bei Raumtemperatur; Kristallisation bei -30°C aus Methanol.
[9] W. Kress, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1983.
[10] Der Grad der Umsetzung wurde gravimetrisch anhand des abgeschiedenen Quecksilbers zu über 80% bestimmt.
[11] H. Böhme, G. Ahrens, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1022.
[12] *Arbeitsvorschrift:* In 10 mmol einer 0.25 M Lösung von *tert*-Butyllithium, das zuvor in einem größeren Ansatz aus Di-*tert*-butylquecksilber und Lithium (Molverhältnis 1:10) in Cyclopentan hergestellt wird, trägt man unter Argon portionsweise 0.93 g (1 mmol) gut getrocknetes 3 ein und läßt 24 h bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht röhren. Die tiefrotbraune Lösung wird in eine Sublimationsapparatur mit Argon-Ansatz überführt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wird auf 10^{-3} Torr evakuiert, die externe Kühlung entfernt und das abdestillierende Lösungsmittel in einer Kühlzelle aufgefangen. Wenn sämtliches Lösungsmittel aus dem Gemisch entfernt ist, erhitzt man den festen Rückstand unter Lichtausschluß auf 100°C , wodurch bei 10^{-3} Torr die Nebenprodukte Di-*tert*-butylquecksilber und Ethyllithium sowie überschüssiges *tert*-Butyllithium absublimieren. Es verbleibt ein tiefrotbrauner, extrem pyrophorher Rückstand von ClLi_5 . Zur Derivatisierung wurde dieses Produkt in 5 mL Hexan aufgeschlämmt und bei -30°C unter Röhren mit einer Lösung von 0.5 g (5.32 mmol) Dimethyl-disulfid in 5 mL Hexan versetzt. Man ließ das Gemisch sich auf Raumtemperatur erwärmen, filtrierte vom Lithiumthiomethanolat ab und engte das Filtrat im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne ein. Man erhielt 0.16 g (80%) 7 vom $\text{Fp} = 50\text{--}54^{\circ}\text{C}$, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol bei $63\text{--}64^{\circ}\text{C}$ schmolz ($\text{Fp} = 65^{\circ}\text{C}$ [11]).

Synthese des Antibioticums LL-Z1220 – ein Beitrag zur Kenntnis des 1,4-Dioxocin-Systems

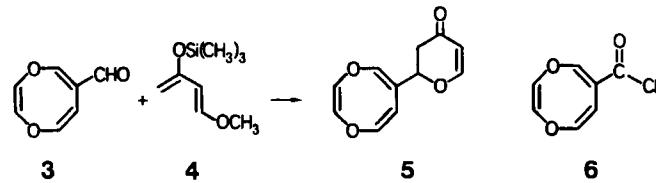
Von Hans-Josef Altenbach*, Johann Lex,
Dieter Linkenheil, Burkhard Voss und Emanuel Vogel*

Nachdem Arenmonoxide bald nach ihrer Synthese^[1] als primäre Zwischenprodukte des oxidativen Metabolismus aromatischer Verbindungen erkannt worden waren^[2], bestand Grund zur Annahme, daß auch Vertreter der später synthetisierten Benzoldi-^[3] und -trioxide^[4] in der Natur vorkommen. Tatsächlich isolierten 1972 Borders und Lancaster aus einer nichtbestimmten Pilzart das als LL-Z1220 bezeichnete Antibioticum 1^[5], ein Benzoldioxoid mit einem γ -Pyron-Substituenten. Für das Vorliegen eines *syn*-Benzoldioxid-Derivats sprach neben dem NMR-Vergleich mit den *syn*- und *anti*-Benzoldioxid-Stammverbindungen^[3], daß sich 1 thermisch mit dem 1,4-Dioxocin-Valenztautomer 2, das ebenfalls antibiotisch wirksam ist, ins Gleichgewicht setzt^[5c]. Wir berichten hier über die erste Synthese von 1.



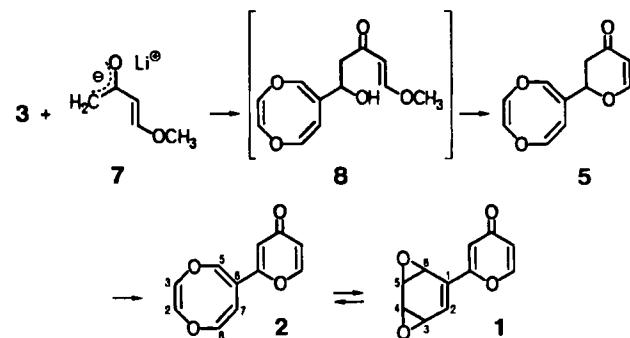
Angesichts der chemischen Empfindlichkeit von *syn*-Benzoldioxiden schien es zweckmäßig, das Zielmolekül in folgenden Etappen aufzubauen: 1. Herstellung von 1,4-Dioxocin-6-carbaldehyd 3^[6] als Schlüsselverbindung der

Synthese, 2. Umwandlung von 3 in 2 unter Nutzung der Aldehydfunktion für den Aufbau des γ -Pyron-Substituenten und 3. thermische Äquilibrierung von 2 mit 1 und Abtrennung von 1 aus dem bei Raumtemperatur eingefrorenen Gleichgewichtsgemisch. Im Licht der Vorarbeiten^[5c, 6] reduzierte sich das eigentliche Syntheseproblem auf die Überführung des Aldehyds 3 in das Valenztautomer 2 des Naturstoffs. Dieser Schritt sollte sich durch Reaktion von 3 mit dem Danzigsky-Dien 4^[7] oder mit lithiiertem 4-Methoxy-3-buten-2-on 7, gefolgt von einer Dehydrierung des hierbei als Produkt erwarteten Dihydro- γ -pyrons 5 nach einer der in der Flavon- und Chromon-Chemie bewährten Methoden^[8], realisieren lassen^[9].



Schema 1. 3 → 5: 1. THF, -40°C , 1 Äquiv. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, 4 h; 2. 0°C , H_2O , NaHCO_3 -Lösung.

3 reagiert mit 4 (jeweils 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Bor trifluorid-Ether bei -40°C ; nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat-Lösung und Aufarbeitung durch Chromatographie an Silicagel (Ether) erhält man das erwartete 5 [farblose Nadeln, $\text{Fp} = 61\text{--}62^{\circ}\text{C}$ (Ether/Pentan, 1:1); Ausb. 25%]^[12] neben sehr labilem 8 (ca. 10%)^[12] und unverändertem 3. Das offensichtlich aus einer Mukaiyama-Aldoladdition^[13] hervorgegangene 8 cyclisiert bei Nachbehandlung mit Trifluoressigsäure leicht zu 5, was den Schluß erlaubt, daß 5 zumindest teilweise über 8 entstanden ist. Zur Gewinnung von 5 ist es jedoch vorteilhafter, 3 mit dem aus 4-Methoxy-3-buten-2-on und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid generierten Enolat 7 umzusetzen und das gebildete 8 mit Trifluoressigsäure in Benzol



Schema 2. 7: THF, -78°C , $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, 10 min; 3 → 8: Zu 7 bei -78°C 3 in THF zutropfen, 15 min, 0°C , H_2O ; 8 → 5: Benzol/Trifluoressigsäure, RT, 18 h; 5 → 2: $\text{DMSO}/\text{I}_2/\text{konz. H}_2\text{SO}_4$, 90°C , 20 min; 2 → 1: Aceton, 5 h, Rückfluß.

zu 5 zu cyclisieren (Ausb. 60%). Versuche zur Dehydrierung von 5 zu 2 führten selbst bei Anwendung verhältnismäßig milder Verfahren^[8] stets zu undefinierten Produktgemischen. Es war daher überraschend, daß die Umsetzung von 5 mit Iod/Dimethylsulfoxid/konz. Schwefelsäure^[14] bei 90°C das gewünschte 2 ergab. Das durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silicagel/Essigester)

* Prof. Dr. E. Vogel, Priv.-Doz. Dr. H.-J. Altenbach,
Dr. J. Lex, D. Linkenheil, Dr. B. Voss
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41