

Bei der Umsetzung von 9c mit Methyljodid entsteht ein 1:1-Gemisch aus 10a und 11a, bei der mit Acetylchlorid eines aus 10b und 11b (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 9. Juni,
veränderte Fassung am 29. Juli 1987 [Z. 2288]

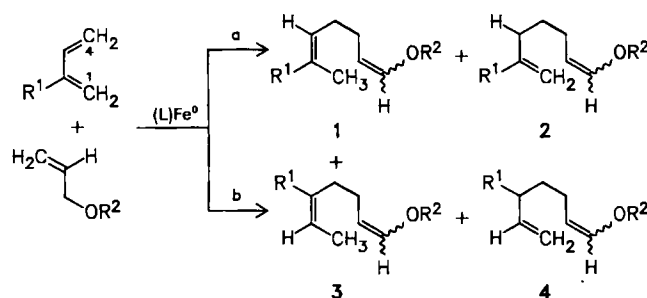
- [1] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941.
- [2] a) M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7201; b) M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovská, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1377.
- [3] a) H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1154; b) H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* 96 (1984) 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 631.
- [4] K. Grohmann, R. Iyengar, L. S. Miller, R. Piña in *Abstract of papers, Nr. 3, des 193. ACS National Meetings*, 5.-10. April 1987.
- [5] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
- [6] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6862.
- [7] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 812.
- [8] Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, Verbindungen des Typs 6 mit kleinen 3a,6a-Brücken herzustellen. Die Umsetzung von Benzocyclobutendion mit Harnstoff (12 h Erhitzen unter Rückfluß in Benzol in Gegenwart von Trifluoressigsäure; Wasserabscheider) ergab kein Glykolurinderivat, sondern überraschenderweise 4-Amino-6-(2-carboxyphenyl)-s-triazin-2-on (34%; Fp = 250°C), das durch Erwärmen mit Triethyloxoniumtetrafluorborat auf 110°C und Versetzen der erkalteten Schmelze mit 50proz. wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung in 2-Amino-4-(2-carboxyphenyl)-6-ethoxy-s-triazin umgewandelt werden kann (36%; Fp = 219°C (Zers.)); die Konstitution ist durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse gesichert).
- [9] a) D. F. Kutepov, A. A. Potashnik, D. N. Khokhlov, V. A. Tuzhilina, *Zh. Obsh. Khim.* 29 (1959) 855; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 1481f; b) D. F. Kutepov, S. S. Dupov, O. G. Struhov, *Zh. Strukt. Khim.* 5 (1964) 309; *Chem. Abstr.* 61 (1964) 3819g.
- [10] L. I. Suvorova, L. V. Epishina, O. V. Lebedev, L. I. Khmel'nitskii, S. S. Novikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 10 (1979) 2282, 2286; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 94365x, 94366y.
- [11] 5c, C₁₃H₂₀N₄O₂, MG = 264.3, *Pbca*, *Z* = 8, *a* = 935.2(3), *b* = 1497.8(6), *c* = 2059.7(7) pm, *V* = 2.885 × 10⁹ pm³, *ρ* = 1.217, CuKα-Strahlung, 2 < 2θ < 58°, 1941 symmetrieunabhängige Reflexe *F*₀ > 3σ(*F*). Lösung mit Direkten Methoden. *R* = 0.096. Wir danken Herrn Dr. H. Lotter für die Durchführung der Messung. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52604, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.
- [13] G. Szeimies in R. A. Abramovitch (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Plenum, New York 1983, S. 329-359.
- [14] M. Toda, Y. Hirata, S. Yamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970: *Tetrahedron* 28 (1972) 1477.
- [15] J. G. Radziszewski, J. W. Downing, M. Jawdoski, P. Kovacic, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 594.
- [16] 7b: Das Molekül hat nahezu C₂-Punktsymmetrie. Bindungslängen (in pm, Standardabweichungen: 0.3-0.4 pm): C3a-C6a 154.9, C8a-N1 149.7, N1-C2 126.9, C2-N3 140.0, C2-O 133.7, N3-C3a 148.6, C3a-N4 147.9, N4-C5 126.9, C5-N6 140.0, N6-C6a 148.5; Winkelsumme an N3 337.6°, an N6 339.7°. Der Cyclohexanring hat Twistkonformation. - C₁₂H₁₈Cl₂N₄O₂, MG = 321.2, rhombisch, *Pna2₁*, *Z* = 4, *a* = 994.2(4), *b* = 1128.6(2), *c* = 1341.1(2) pm, *V* = 1.5047 × 10⁹ pm³, *ρ* = 1.418, MoKα-Strahlung, 2 < 2θ < 45°, 1854 symmetrieunabhängige Reflexe *F*₀ > 3σ(*F*), Lp-Korrektur. Lösung mit Direkten Methoden. *R* = 0.033, *R_w* = 0.0036. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52604, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [18] R. Gompper, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 92 (1983) 781.
- [19] K. Müllen, persönliche Mitteilung; vgl. [5].
- [20] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 558.
- [21] M. Goldstein, T. T. Wenzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1655.

Ungewöhnliche ligandgesteuerte Regioselektivität in der eisenkatalysierten Kupplung von Allylethern an 2-substituierte 1,3-Diene**

Von James M. Takacs*, Lawrence G. Anderson,
G. V. Bindu Madhavan und Franklin L. Seely

Die übergangsmetallkatalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung, die nützliche, neuartige Formen der Bindungsbildung ermöglicht oder ungewöhnliche Selektivitäten zeigt, wird außerordentlich viel in der organischen Synthese angewendet^[1,2]. Kürzlich haben wir berichtet, daß lösliche (bpy)Fe⁰-Komplexe (bpy = 2,2'-Bipyridin) die selektive 1:1-Kupplung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien an Allylbenzylether katalysieren (Benzol, 25°C, 8 h, 80%)^[3]. Diese neue eisenkatalysierte Kupplungsreaktion ist eine Ergänzung zu der bereits bekannten thermischen En-Chemie^[4,5]. Im folgenden zeigen wir, daß die (L)Fe⁰-katalysierte Kupplung monosubstituierter 1,3-Diene mit Allylethern durch die Wahl des Liganden entweder in Richtung 1,4-Addition oder in Richtung der bisher unbekannten 1,2-Addition gelenkt werden kann. Diese Kupplungsreaktionen sind eindrucksvolle Beispiele dafür, daß Liganden die kinetische Selektivität eines katalytisch aktiven Metallkomplexes beeinflussen können.

Katalytisch aktive, lösliche Eisen(0)-Komplexe können durch Reduktion von Fe(acac)₃ mit 3.1 Äquivalenten Et₃Al in Gegenwart eines 1,3-Diens und von 1.1 Äquivalenten eines geeigneten Liganden leicht in situ hergestellt werden^[6]. Allylbenzylether reagiert mit Isopren (in Benzol, 25°C, 3-10 h) in Gegenwart von 5-10 Mol-% des (L)Fe⁰-Katalysators zu einem Gemisch der vier isomeren Kupplungsprodukte 1-4 (Schema 1; R¹ = CH₃, R² = CH₂Ph). Die Ausbeuten liegen zwischen 30 und 90% (Tabelle 1)^[7]. Die Produktzusammensetzung wird durch den Liganden L drastisch beeinflusst.



Schema 1. Fe⁰-katalysierte Addition von Allylethern an monosubstituierte Butadiene. a) Addition an C4; b) Addition an C1. 1 und 3 sind die Produkte von 1,4-Additionen, 2 und 4 die von 1,2-Additionen.

Zwei ungewöhnliche Selektivitätstypen sind dabei von besonderem Interesse: Zum einen wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in bezug auf die 2-substituierte 1,3-Dieneinheit regioselektiv gebildet (Addition an C4 gegen Addition an C1). Zum anderen kann die Selektivität in bezug auf die 1,4- und 1,2-Addition innerhalb beider Additionsrichtungen variiert werden (Tabelle 1). So reagiert Allylbenzylether mit Isopren in Gegenwart von 10 Mol-%

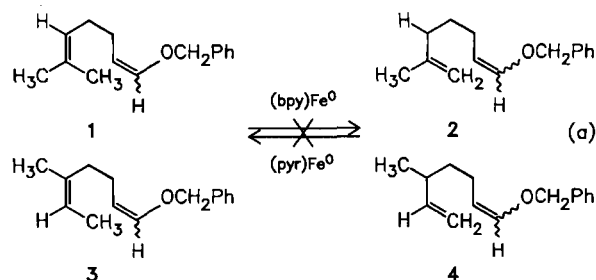
[*] Prof. J. M. Takacs, L. G. Anderson, Dr. G. V. B. Madhavan, F. L. Seely
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, dem Petroleum Research Fund (ACS) und dem University of Utah Research Committee gefördert.

(bpy)Fe⁰ (in Benzol, 25°C, 8 h) in 80% Ausbeute zu den Enolethern 1–4 (Tabelle 1), unter denen mit 90% die Produkte der C4-Addition 1 und 2 dominieren^[8]. Dagegen addieren sich carbanionische Nucleophile an den [(η⁴-Isopren)Fe(CO)₃]-Komplex kinetisch kontrolliert bevorzugt (90%) in der 3-Position des koordinierten Isoprens, während thermodynamisch kontrolliert ausschließlich Produkte der C4-Addition resultieren (C1-Addition wird nicht beobachtet)^[1d]. Unter den Produkten der C4-Addition bei der (bpy)Fe⁰-katalysierten Reaktion beträgt der Anteil am 1,2-Additionsprodukt 2 mehr als 70% (1 : 2 = 27 : 73). Die in geringen Anteilen durch Kupplung an das höher substituierte Ende der Isopreneinheit (C1-Addition) entstandenen Produkte 3 und 4 (10% Ausbeute) werden bei Verwendung des (bpy)Fe⁰-Katalysators mit niedriger Selektivität gebildet (3 : 4 = 56 : 44). Die mit dem Katalysator (bpy)Fe⁰ erzielten Selektivitäten sind weder vom Solvens (Benzol, Ether, THF) noch vom Substituenten des Allylethers (R² = CH₂Ph, CH₂C₆H₁₁, Tetrahydropyranyl (THP)) stark abhängig (Tabelle 1).

Unter den Produkten der C4-Addition, die bei der Kupplung von Allylbenzylether und Isopren in Gegenwart von 10 Mol-% (pyr)Fe⁰ (pyr = Pyridin; in Benzol, 25°C, 10 h, 70%) gebildet werden, überwiegt – anders als bei der (bpy)Fe⁰-katalysierten Reaktion – das 1,4-Additionsprodukt 1 (1 : 2 = 94 : 6). Allerdings ist die Regioselektivität bezüglich C4- oder C1-Addition nur schwach ausgeprägt (62 : 38). Bei den Produkten der C1-Addition dominiert mit ca. 70% das der 1,2-Addition (3 : 4 = 24 : 76). Lösliche Eisenkatalysatoren, die als Liganden 2,2'-Bichinolin, 1,10-Phenanthrolin oder methylsubstituierte 1,10-Phenanthroline enthalten, sowie Katalysatoren ohne zusätzliche Liganden zeigen ähnliche Produktverteilungen wie der (pyr)Fe⁰-Katalysator^[9]. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Die genaue Ursache für die Katalysatorselektivität ist bisher noch nicht geklärt. Allerdings zeigen vorläufige Untersuchungen, daß die ligandgesteuerte Selektivität kinetisch bedingt ist. Wir fanden, daß sich die isolierten 1,2- und 1,4-Additionsprodukte nicht ineinander umwandeln, wenn sie aktivem (bpy)Fe⁰- oder (pyr)Fe⁰-Katalysator ausgesetzt werden [Gl. (a)]. Darüber hinaus entsprechen die Verhältnisse C4/C1-Addition den relativen Reaktivitäten von Isopren und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien gegenüber den (L)Fe⁰-Katalysatoren: Aus Allylbenzylether und einer äquimolaren Mischung der beiden Diene in großem Überschuß entsteht mit (bpy)Fe⁰ ein Produktgemisch, in dem das Produkt des Isopren-Einbaus im Verhältnis 4 : 1 enthalten ist. Bei der entsprechenden (pyr)Fe⁰-katalysierten Reaktion ist in Übereinstimmung mit der niedrigen C4/C1-Selektivität dieses Katalysators der Einbau von Isopren nicht deutlich bevorzugt.



In der Kupplungsreaktion von Schema 1 können auch strukturell komplexere Diene eingesetzt werden. Myrcen, 2-(2-Phenyl-2-trimethylsilyloxyethyl)-1,3-butadien und 2-Trimethylsilylmethyl-1,3-butadien ergeben bei Behandlung mit den verschiedenen Katalysatoren (L)Fe⁰ die entsprechenden Kupplungsprodukte 1–4. In allen Fällen werden die trisubstituierten Olefine 1 und 3 nur mit der gezeigten E-Konfiguration gebildet. Die Selektivitäten ähneln denen, die für Isopren beobachtet wurden. So reagiert Myrcen mit Allylbenzylether in Gegenwart von 10 Mol-% (bpy)Fe⁰ (in Benzol, 25°C, 21 h, 79%) zu einem 8.0 : 59.2 : 13.6 : 19.2-Gemisch aus 1–4 (R¹ = CH₂CH₂CH = C(CH₃)₂, R² = CH₂Ph), während die (pyr)Fe⁰-katalysierte Reaktion (in Benzol, 25°C, 12 h, 82%) zu einem Produktgemisch der Zusammensetzung 1 : 2 : 3 : 4 = 63.3 : 27.1 : 4.4 : 5.2 führt. Andere Diene wie 1-Vinylcyclohexen, 1,3-Decadien und 2-(α-Acetoxybenzyl)-1,3-butadien werden durch die bisher untersuchten (L)Fe⁰-Katalysatoren nicht effizient mit Allylbenzylether gekuppelt.

Eingegangen am 3. Februar, veränderte Fassung am 9. Juli 1987 [Z 2084]

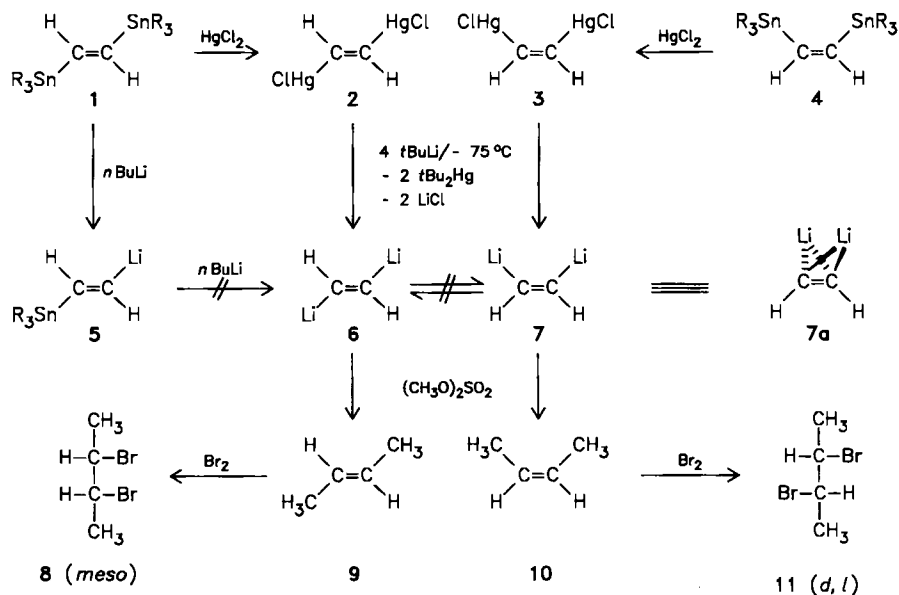
[1] a) R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3, Wiley, New York 1983; b) S. G. Davies: *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon, New York 1982; c) H. M. Colquhoun, J. Horton, D. J. Thompson, M. V. Twigg: *New Pathways for Organic Synthesis: Practical Application of Transition Metals*, Plenum, New York 1984; Beispiele speziell für das Synthesepotential der Organoeisenchemie: d) M. F. Semmelhack, H. T. M. Le, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1455; e) A. J. Pearson, C. W. Ong, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3780; f) M. Rosenblum, M. M. Turnbull, B. M. Foxman, *Organometallics* 5 (1986) 1062; g) M. E. Wright, G. O. Nelson, R. S. Glass, *ibid.* 4 (1985) 245; h) H. tom Dieck, R. Diercks, *Angew. Chem.* 95 (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 778; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1138; i) H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *ibid.* 98 (1986) 819 bzw. 25 (1986) 810.

[2] Beispiele für andere übergangsmetallkatalysierte Olefin-Kupplungen: a) B. M. Trost, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4586; b) P. A. Wender, N. C. Ihle, *ibid.* 108 (1986) 4678; c) B. M. Trost, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1; d) T. Antonsson, A. Heumann, C. J. Moberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 518; e) L. E. Overman, A. F. Renaldo, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2235; f) W. D. Wulff, R. W. Kaesler, G. A. Peterson, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 107

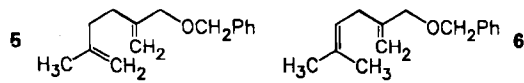
Tabelle 1. Die Substrat- und Ligandenabhängigkeit der Produktverteilung bei der Kupplungsreaktion von Allylethern mit Isopren (Schema 1, R¹ = CH₃).

R ²	Solvens	Ligand L	Produktverteilung				C4- : C1-Addition	1 : 2	Ausbeute [%] [9]
			1	2	3	4			
CH ₂ Ph	Benzol	2,2'-Bipyridin	24.0	65.2	6.1	4.7	89.2 : 10.8	26.9 : 73.1	80
CH ₂ Ph	Ether	2,2'-Bipyridin	24.4	64.1	6.7	4.8	88.5 : 11.5	27.6 : 72.4	33
CH ₂ Ph	THF	2,2'-Bipyridin	32.1	59.7	7.1	1.1	91.8 : 8.2	35.0 : 65.0	—
CH ₂ C ₆ H ₁₁	Benzol	2,2'-Bipyridin	18.4	71.5	7.2	2.9	89.9 : 10.1	20.5 : 79.5	42
THP	Benzol	2,2'-Bipyridin	29.6	62.2	4.4	3.8	91.8 : 8.2	32.2 : 67.8	52
CH ₂ Ph	Benzol	2,2'-Bichinolin	59.6	4.1	11.8	24.5	63.7 : 36.3	93.6 : 6.4	33
CH ₂ Ph	Benzol	1,10-Phenanthrolin	59.9	7.4	11.9	20.8	67.3 : 32.7	89.0 : 11.0	46
CH ₂ Ph	Benzol	4,5,6,7-Me ₄ -1,10-phen	58.6	4.7	11.7	25.0	63.3 : 36.7	92.6 : 7.4	29
CH ₂ Ph	Benzol	Pyridin (1 Äquiv.)	57.6	3.9	9.3	29.2	61.5 : 38.5	93.7 : 6.3	70
CH ₂ Ph	Benzol	kein Ligand	60.5	3.9	10.5	25.1	64.4 : 35.6	93.9 : 6.1	88

- (1985) 1060; g) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdag, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 107 (1985) 5670; h) H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 120; G. Buono, C. S. G. Peiffer, C. Triantaphylides, P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1782; j) P. Brun, A. Tenaglia, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 385; k) H. Lehmkuhl, Y. L. Tsien, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2437.
- [3] J. M. Takacs, L. G. Anderson, G. V. B. Madhavan, M. W. Creswell, F. L. Seely, W. F. Devroy, *Organometallics* 5 (1986) 2395.
- [4] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 556; b) W. Oppolzer, V. Snieckus, *ibid.* 90 (1978) 506 bzw. 17 (1978) 476; c) W. Oppolzer, *ibid.* 96 (1984) 840 bzw. 23 (1984) 876; d) D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder-Ene Reactions*, Springer, New York 1984; e) B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 426; f) W. Oppolzer, P. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3305; g) L. F. Tietze, U. Beifuss, *ibid.* 27 (1986) 1767.
- [5] B. M. Jacobson, G. M. Arvanitis, C. A. Eliassen, R. Mitelman, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 194.
- [6] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asia, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 177.
- [7] Die Verbindungen 1-4 entstehen als Gemische der *cis/trans*-Enolether (60:40). Die Anteile von 1-4 wurden nach Umwandlung in die Ethylenacetale (HOCH₂CH₂OH/TsOH/THF) gaschromatographisch bestimmt. Das Isomerenverhältnis 1:2:3:4 bleibt bei der Acetalbildung, die typischerweise nach 8 h bei 25°C zu 60-100% erfolgt ist, unverändert. In Konkurrenz zur Kupplung tritt die Cyclooligomerisierung des 1,3-Diens. Es wurde jedoch nicht versucht, diese Nebenreaktion durch eine Optimierung des Katalysators oder der Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Das 1,3-Dien wurde immer in drei- bis fünffachem Überschuß eingesetzt.



- [8] Ähnliche Regioselektivitätsverhältnisse wurden bei der oxidativen Kupplung von Tetrafluorethylen mit Tricarbonyl(isopren)isen(a) beobachtet: A. Bond, B. Lewis, M. Green, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1109.
- [9] Die Regioselektivität bei der Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in bezug auf die Allylether-Komponente ist ebenfalls stark vom Liganden abhängig [4]. Während mit den Katalysatoren (bpy)Fe⁰ und (pyr)Fe⁰ sowie mit ligandfreien Katalysatoren extrem selektiv die Produkte 1-4 entstehen, zeigen andere von uns untersuchte (L)Fe⁰-Katalysatoren diese Selektivität nicht. Vielmehr werden neben den 1,2- und 1,4-Additionsprodukten 1-4 die Produkte der 1,2- und 1,4-Hydrovinylisierung 5 bzw. 6 (30:70) isoliert. Das Verhältnis Addition:Hydrovinylisierung in



der (L)Fe⁰-katalysierten Reaktion von Allylbenzylether mit Isopren variiert als Funktion von L; L = pyr: >95:5; bpy: >95:5; 2,2'-Bichinolin: 55:45; 1,10-Phenanthrolin: 56:44; 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin: 46:54; 3,4,5,6-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin: 34:66. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich nur auf die Additionsprodukte 1-4.

cis- und *trans*-1,2-Dilithioethylen**

Von Adalbert Maercker*, Thomas Graule und Wolfgang Demuth

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Addition von Lithium an Alkine haben wir kürzlich vicinale Dilithioalkene zugänglich gemacht^[1]. Aus offenkettigen Alkinen entstehen dabei in Diethylether unlösliche *trans*-Produkte, während Cyclooctin das lösliche *cis*-1,2-Dilithiocycloocten liefert. *cis*- und *trans*-1,2-Dilithioethylen waren bisher allerdings präparativ nicht zugänglich, obwohl zumindest für die *trans*-Verbindung rechnerisch eine höhere Stabilität gefunden wurde als für Methyl- und Vinylithium^[2]. Nicht in Einklang hiermit war der Befund, daß sich in *trans*-1,2-Bis(tributylstannyl)ethylen 1 (R = n-C₄H₉) mit *n*-Butyllithium nur ein Stannylrest durch Lithium ersetzen läßt^[3]. Wir sind daher der Überzeugung, daß selbst *n*-Butyllithium stabiler ist als *trans*-1,2-Dilithioethylen 6^[4]. Der Übergang zu *tert*-Butyllithium für den R₃Sn/Li-Austausch bei 1 hatte jedoch wenig Aussicht auf Erfolg, da die für den zweiten Austausch erforderliche at-Komplex-Zwischenstufe mit vier *tert*-Butylgruppen am fünfbindigen Zinn sterisch zu aufwendig wäre. So lassen

sich z. B. auch in Tetramethylstannan auf diese Weise maximal nur zwei Methylgruppen durch *tert*-Butylreste ersetzen^[5]. Wir haben daher vor der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium das vierbindige Zinn durch das zweibindige Quecksilber ersetzt und so in der Tat einen doppelten Metall-Metall-Austausch erzielen können. Die bereits bei -75°C in Diethylether oder THF entstehenden Verbindungen 6 und 7 wurden mit Dimethylsulfat derivatisiert, was den Vorteil hatte, daß die gasförmigen Reaktionsprodukte *trans*- 9 und *cis*-2-Buten 10 aus der Reaktionsmischung ausgetrieben und nach dem Einleiten in eine Lösung von Brom in Chloroform als *meso*- 8 bzw. *d,l*-2,3-Dibrombutan 11 quantitativ erfaßt werden konnten. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch sowie mit einer GC/MS-Kombination.

* Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. T. Graule, Dr. W. Demuth
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

** Polyolithiumorganische Verbindungen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 5. Mitteilung: [1].