

(1985) 1060; g) B. C. Berries, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, 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. Eliasen, R. Mitelman, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 194.

[6] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asia, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 177.

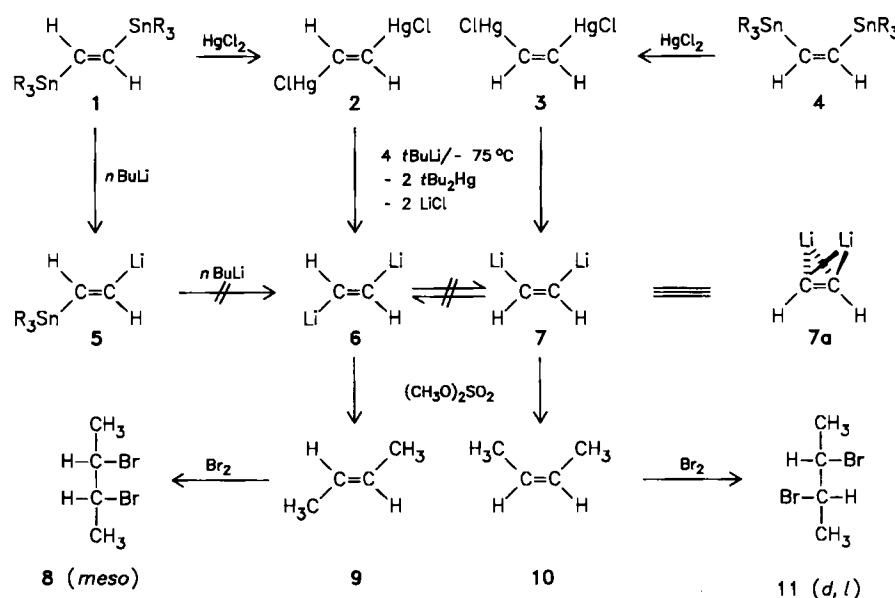
[7] Die Verbindungen 1-4 entstehen als Gemische der *cis*/*trans*-Enoether (60:40). Die Anteile von 1-4 wurden nach Umwandlung in die Ethylenacetale ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{TsOH}/\text{THF}$ ) gaschromatographisch bestimmt. Das Isomerenverhältnis 1:2:3:4 bleibt bei der Acetalbildung, 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 zurückzudrängen. Das 1,3-Dien wurde immer in drei- bis fünffachem Überschub eingesetzt.

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

Von Adalbert Maercker\*, Thomas Graule und Wolfgang Demuth

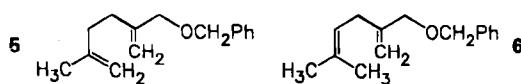
Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Addition von Lithium an Alkine haben wir kürzlich vicinale Dilithioalkele zugänglich gemacht<sup>[1]</sup>. 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 Vinyllithium<sup>[2]</sup>. Nicht in Einklang hiermit war der Befund, daß sich in *trans*-1,2-Bis(tributylstannyl)ethylen 1 ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) mit *n*-Butyllithium nur ein Stannylrest durch Lithium ersetzen läßt<sup>[3]</sup>. Wir sind daher der Überzeugung, daß selbst *n*-Butyllithium stabiler ist als *trans*-1,2-Dilithioethylen 6<sup>[4]</sup>. Der Übergang zu *tert*-Butyllithium für den  $\text{R}_3\text{Sn}/\text{Li}$ -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



[8] Ähnliche Regioselektivitätsverhältnisse wurden bei der oxidativen Kupplung von Tetrafluorethylen mit Tricarbonyl(isopren)eisen(0) 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)Fe<sup>0</sup> und (pyr)Fe<sup>0</sup> sowie mit ligandenfreien Katalysatoren extrem selektiv die Produkte 1-4 entstehen, zeigen andere von uns untersuchte (L)Fe<sup>0</sup>-Katalysatoren diese Selektivität nicht. Vielmehr werden neben den 1,2- und 1,4-Additionsprodukten 1-4 die Produkte der 1,2- und 1,4-Hydrovinylierung 5 bzw. 6 (30:70) isoliert. Das Verhältnis Addition:Hydrovinylierung in



der (L)Fe<sup>0</sup>-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-Phanthrothrin: 56:44; 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrothrin: 46:54; 3,4,5,6-Tetramethyl-1,10-phenanthrothrin: 34:66. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich nur auf die Additionsprodukte 1-4.

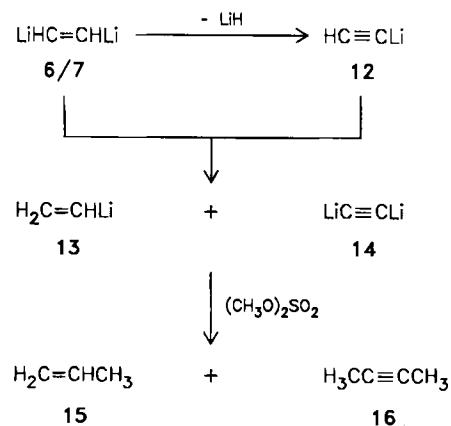
sich z. B. auch in Tetramethylstannan auf diese Weise maximal nur zwei Methylgruppen durch *tert*-Butylreste ersetzen<sup>[5]</sup>. Wir haben daher vor der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium das vierbindige Zinn durch das zweibindige Quecksilber ersetzt und so in der Tat einen doppelten Metall-Metall-Austausch 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*-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

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

Man könnte einwenden, daß die Derivatisierung auch stufenweise erfolgt sein kann, d.h. der zweite Hg/Li-Austausch erst nach der Einführung einer Methylgruppe stattgefunden hat. Dieser Einwand läßt sich leicht entkräften: Es konnte gezeigt werden, daß der Metall-Metall-Austausch in Gegenwart von Dimethylsulfat nur sehr schlecht funktioniert, da *tert*-Butyllithium mit Dimethylsulfat rascher reagiert als mit den Quecksilberverbindungen<sup>[6]</sup>. Auch der Befund, daß der Anteil an Di-*tert*-butylquecksilber in der Reaktionsmischung vor und nach der Derivatisierung gleich ist, spricht gegen einen Hg/Li-Austausch noch während der Zugabe des Dimethylsulfats. Die Kristallisation der 1,2-Dilithioethylen und damit die Abtrennung von Di-*tert*-butylquecksilber ist bisher nicht gelungen. Über die genaue Struktur und den Assoziationsgrad der Verbindungen können daher keine Aussagen gemacht werden.

Interessant ist die Beobachtung, daß man ausgehend vom *cis*-1,2-Bis(chlormercurio)ethylen **3** mit einem Anteil von 7% **2** bei -75°C zwar die 2-Butene **10** und **9** im Verhältnis 93:7 erhielt, daß jedoch bereits nach 10 Minuten bei 0°C der Anteil an *trans*-Produkt **9** auf 65% gestiegen war. Dies sprach zunächst für eine rasche Umlagerung des *cis*-1,2-Dilithioethylen **7** in das *trans*-Isomer **6**<sup>[7]</sup>. Inzwischen stellte sich jedoch heraus, daß diese *cis-trans*-Umlagerung **7** → **6** nur vorgetäuscht wird, und zwar aufgrund einer sehr viel höheren *kinetischen* Stabilität von **6** im Vergleich zu **7**. *cis*-1,2-Dilithioethylen **7** zersetzt sich nämlich besonders rasch unter Abspaltung von Lithiumhydrid<sup>[8]</sup>, und das dabei entstehende Lithioacetylen **12** wird erwartungsgemäß sofort zu Dilithioacetylen **14** metalliert. Als Metallierungsreagens kommen neben überschüssigem *tert*-Butyllithium auch die Dilithioethylen selbst in Frage. Das dabei entstehende Vinylolithium **13** wurde ebenso wie das Dilithioacetylen **14** von Dimethylsulfat derivatisiert, so daß schließlich neben **8** und **11** auch noch die Bromierungsprodukte von Propen **15** und 2-Butin **16** gaschromatographisch erfaßt werden konnten. Das aus dem Lithiumhydrid mit Dimethylsulfat entstehende Methan wurde massenspektrometrisch nachgewiesen.



Hinweise auf das Ausbleiben der Umlagerung **6** → **7** ergeben bereits Versuche, bei denen man *n*-Decan als Standard zugesetzt hatte. Trotz schwankender Ausbeuten war erkennbar, daß mit steigendem Anteil an *trans*-2-Buten **9** die Gesamtausbeute an 2-Buten **9** + **10** zurückging, während der Anteil an Propen **15** und 2-Butin **16** immer größer wurde<sup>[9]</sup>.

Der endgültige Beweis für diese Vorstellungen konnte dann aber mit Hilfe der Isotopentechnik erbracht werden. Dazu wurde sowohl **2** als auch **3** doppelt deuteriert hergestellt und jeweils in einem 4:1 *cis-trans*-Gemisch, beste-

hend aus  $[\text{D}_2]\text{-}3 + 2$  bzw.  $3 + [\text{D}_2]\text{-}2$ , mit *tert*-Butyllithium umgesetzt. In keinem der Fälle hat sich bei der Anreicherung des *trans*-1,2-Dilithioethylen **6** im Reaktionsgemisch dessen Isotopenzusammensetzung wesentlich geändert, d.h. eine Umlagerung **6** → **7** kann ausgeschlossen werden. Interessanterweise reichert sich in einer nicht vollständig deuterierten Probe von *cis*-1,2-Dilithioethylen das Deuterium an, was auf einen Isotopeneffekt bei der Lithiumhydridabspaltung ( $\text{LiH} > \text{LiD}$ ) zurückgeführt werden kann. Bei der Zersetzung einer undeuterierten Probe **7** in deuteriertem Diethylether wurde kein Deuterium in das Vinylolithium **13** eingebaut, d.h. das Lösungsmittel wird vergleichsweise langsam zersetzt<sup>[10]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**6:** In einem 10 mL-Schlenkrohr wurden in 2.0 mL wasserfreiem THF unter Argon 0.50 g (1.0 mmol) **2** aufgeschlämmt, das aus **1** ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) [11] durch Umsetzen mit  $\text{HgCl}_2$  hergestellt worden war [12]. Im Verlauf von 15 min trug man unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) bei -75°C 2.8 mL (4.0 mmol) einer 1.44 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (Metallgesellschaft, Frankfurt am Main) aus einer gasdichten Spritze ein und rührte noch 15 min bei dieser Temperatur weiter. Dann wurde mit 0.6 g (4.76 mmol) Dimethylsulfat in 2.0 mL Diethylether bei -75°C derivatisiert, wobei die entstehenden Gase in eine Lösung von 1.2 mmol Brom in 10.0 mL Chloroform mit *n*-Decan als Standard eingeleitet wurden. Zum vollständigen Übertragen der gelösten Gase ließ man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzte zum Rückfluß (35°C) und leitete noch ca. 10 min einen schwachen Argonstrom durch die Apparatur. Die gaschromatographische Analyse ergab in einer Gesamtausbeute von 84.3% an Dibromaddukten: 9.5% Ethylen (zumindest teilweise aus dem Lösungsmittel), 14.2% Propen **15**, 13.0% 2-Butin **16**, 47.3% *trans*-2-Buten **9** und 0.3% *cis*-2-Buten **10**.

**3:** hergestellt aus **4** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) [13] wurde analog mit *tert*-Butyllithium umgesetzt.

Ausgangsmaterial für  $[\text{D}_2]\text{-}2$  und  $[\text{D}_2]\text{-}3$  war das entsprechend aus Dideuteroacetylen bereitete *cis*-1,2-Dideutero-1,2-bis(trimethylstannylyl)ethylen  $[\text{D}_2]\text{-}4$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), aus dem durch Photoisomerisierung [13] auch die entsprechende *trans*-Verbindung  $[\text{D}_2]\text{-}1$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) dargestellt werden konnte.

Eingegangen am 4. Juni,  
veränderte Fassung am 21. Juli 1987 [Z 2282]

- [1] A. Maercker, T. Graule, U. Girreser, *Angew. Chem. 98* (1986) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 167.
- [2] Y. Apeloig, T. Clark, A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Israel J. Chem. 20* (1980) 43.
- [3] D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem. 144* (1978) 1.
- [4] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem. 138* (1987) 1.
- [5] D. Farah, T. J. Karol, H. G. Kuivila, *Organometallics 4* (1985) 662.
- [6] Es entstehen zwar auch hierbei kleine Mengen 2-Buten, aber kein 2-Butin, denn im Gegensatz zu 1,2-Dilithioethylenen spalten die Monolithioethylen-Vorstufen kein Lithiumhydrid ab.
- [7] Nach ab-initio-Rechnungen aus dem Jahre 1979 [2] sollte **6** um 1.4 kcal/mol weniger stabil sein als **7**. Die Energien der beiden 1,2-Dilithioethylenen wurden daher kürzlich mit verbesserten Methoden erneut berechnet mit dem Ergebnis, daß nur die *trans*-Verbindung 1.6 kcal/mol stabiler sein sollte als das *cis*-Isomer **7a**. Auch ein rechnerisch ermittelter Reaktionsmechanismus für die *cis-trans*-Isomerisierung wurde vorgeschlagen. Vgl. P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, T. Clark, J. A. Pople, *Angew. Chem. 98* (1986) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 169.
- [8] Die leichte Abspaltung von Lithiumhydrid aus 1,2-Dilithioethylenen ist bemerkenswert, da sie nach Rechnungen [2] stark endotherm verlaufen sollte, viel ungünstiger als die Abspaltung von  $\text{H}_2$  oder  $\text{Li}_2$ , die wir beide nicht beobachten konnten. Wir vermuten, daß Lithioacetylen zunächst mit Lithiumhydrid einen relativ stabilen Komplex bildet. Der Fall könnte ähnlich gelagert sein wie bei 1,2-Dilithioethan, wo man die experimentellen Ergebnisse auch erst nach Annahme eines extrem stabilen Komplexes aus Vinylolithium und Lithiumhydrid theoretisch erklären konnte. Vgl. P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 7617.
- [9] Etwas Vinylolithium **13** und Dilithioacetylen **14** entsteht auch schon während der Synthese bei -75°C, vermutlich durch Lithiumhydrid-Abspaltung aus der zweiten at-Komplex-Zwischenstufe, wie wir dies auch schon bei anderen Hg/Li-Austauschreaktionen beobachtet haben [4].
- [10] A. Maercker, W. Demuth, *Justus Liebigs Ann. Chem. 1977*, 1909.
- [11] E. J. Corey, R. H. Wollenberg, *J. Org. Chem. 40* (1975) 3788; J. C. Botta, R. N. Hanson, D. E. Seitz, *ibid. 46* (1981) 5221.
- [12] A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, Chi-Hua Wan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967*, 1141.
- [13] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem. 241* (1983) C45; *ibid. 304* (1986) 257.