

auf eine gewisse Überlappung der π -Orbitale dieser Chromophore schließen^[7]. Die intramolekulare n, π^* -Energieübertragung ist schnell verglichen mit der Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands eines Ketons, d.h. die Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung k_{ET} müßte etwa $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ sein. Die Energieübertragung zwischen n, π^* -angeregten Carbonylgruppen ist ein interessantes Phänomen. Bei einer Reihe untersuchter Systeme^[10–13] fand man sowohl schnelle als auch langsame Prozesse. Kürzlich wurde durch Messung der Circularpolarisation der Fluoreszenz von *meso*-Diketonen nach Anregung mit circular polarisiertem Licht^[13] festgestellt, daß es zwischen räumlich benachbarten Carbonylgruppen zu einer raschen Energieübertragung kommt.

Der Triplett-Triplett-Löschung als weiterer möglicher Ursache der Racemisierung im angeregten Zustand messen wir dagegen geringe Bedeutung bei, und zwar aufgrund der Reaktionsbedingungen und der Tatsache, daß es für diesen Vorgang bei 1,2-Dioxetanen bisher kein Beispiel gibt.

Aus diesen vorläufigen Ergebnissen schließen wir, daß die Synthese einer Verbindung, die nur im angeregten Zustand chiral ist, durch chemische Erzeugung eines angeregten *meso*-Diketons über ein optisch aktives 1,2-Dioxetan möglich ist. Um jedoch eine rasche Racemisierung im angeregten Zustand zu verhindern, muß der räumliche Abstand der Chromophore vergrößert werden. Mit diesen Verbindungen können wir dann die Geschwindigkeit von intramolekularen Energieübertragungen bestimmen.

Eingegangen am 29. Februar 1988 [Z 2637]

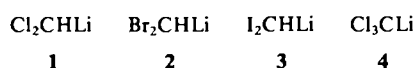
- [1] T. Wilson, *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two* 9 (1976) 265.
- [2] P. D. Bartlett, M. E. Landis in H. H. Wasserman, R. W. Murray (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979, S. 243.
- [3] A. L. Baumstark in A. A. Frimer (Hrsg.): *Singlet O₂*, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, S. 1.
- [4] E. W. Meijer, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3997.
- [5] H. Wynberg, H. Numan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 603.
- [6] H. Numan, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2232.
- [7] E. W. Meijer, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1145.
- [8] H. Numan, C. B. Troostwijk, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1761.
- [9] H. Wynberg, H. Numan, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3870.
- [10] P. J. Wagner, T. Nakahira, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8474.
- [11] P. Lechtken, N. J. Turro, *Angew. Chem.* 85 (1973) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 314.
- [12] E. A. Lissi, M. V. Encinas, F. Castaneda, F. A. Olea, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 251.
- [13] P. H. Schippers, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 145.

Höhere Thermostabilität und Selektivität von Köbrich-Reagentien durch Transmetallierung**

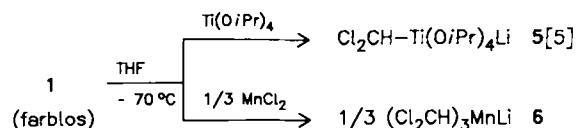
Von Thomas Kauffmann*, Rolf Fobker und Michael Wensing

Kann die Stabilität extrem thermolabiler Organolithiumverbindungen durch Komplexierung an Übergangsmetalle erhöht werden, ohne daß die Nucleophilie zu sehr abnimmt? Wir prüften dies am Beispiel der Köbrich-Reagentien **1** (Zers. -65°C)^[2] und **2–4** (Zers. -100°C und darunter)^[2,3] und fanden zum Teil erhebliche Stabilitätssteige-

rungen. Die näher untersuchten Transmetallierungsprodukte **5–7** erwiesen sich als Dichlormethylierungsreagentien hoher Chemoselektivität^[4].



Transmetallierungen: Es zeigte sich, daß die Zersetzungstemperatur der nach oder analog Schema 1 aus **1–4** erhaltenen Transmetallierungsprodukte optisch bestimmt werden kann: Solange kein Zerfall einsetzt, liegen klare,



Schema 1.

meist intensiv farbige Lösungen vor; bei der Grenztemperatur der Stabilität werden sie unter gleichzeitiger Trübung tiefbraun bis schwarz. Daß diese auffällige Veränderung als Stabilitätskriterium zulässig ist, zeigten die Umsetzungen der Transmetallierungsprodukte mit Aldehyden und Ketonen, die nur ca. 10°C unterhalb der so bestimmten Zersetzungstemperatur mit guter Ausbeute ablaufen.

Die in situ durchgeführten Transmetallierungen ergaben in der Regel stabilere Reagentien (Tabelle 1). Die Reaktionen von **1** mit $\text{Ti(OiPr)}_3\text{Cl}$ sowie besonders mit CuCl führten dagegen zu deutlicher Destabilisierung. Die auffälligste Erhöhung der Zersetzungstemperatur wurde durch Komplexierung mit Ti(OiPr)_4 erzielt: Für die Reagentien Hal_2CHLi in der Reihenfolge $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ um etwa 75, 80 bzw. 90 K. at-Komplexe sind jeweils stabiler als die entsprechenden Neutralkomplexe.

Tabelle 1. Farbe in Lösung und Zersetzungstemperatur der gemäß Schema 1 in situ hergestellten Transmetallierungsprodukte (Strukturen hypothetisch).

	Farbe	Zers.-Temp. [°C]		Farbe	Zers.-Temp. [°C]
5 [5]	gelbgrün	+ 10	$\text{Cl}_2\text{CHTa(OEt)}_3\text{Li}$	gelbgrün	- 30
$\text{I}_2\text{CHTi(OiPr)}_4\text{Li}$	gelbgrün	- 10	$\text{Cl}_2\text{CHNb(OEt)}_3\text{Li}$	rotbraun	- 30
$\text{Cl}_2\text{CHTi(OnPr)}_4\text{Li}$	gelb	- 15	$\text{Cl}_2\text{CHTi(OEt)}_4\text{Li}$	grün	- 40
$\text{Br}_2\text{CHTi(OiPr)}_4\text{Li}$	gelb	- 20	$\text{Cl}_2\text{CHTi(OiPr)}_3$ 7	gelbgrün	- 60
$\text{Cl}_2\text{CHHf(OEt)}_4\text{Li}$	farblos	- 20	$\text{Cl}_2\text{CTi(OiPr)}_4\text{Li}$ 8	gelb	- 80
$\text{Cl}_2\text{CHHf(OEt)}_3$	gelb	- 30	$(\text{Cl}_2\text{CH})_2\text{CuLi}$	gelb	- 60
$\text{Cl}_2\text{CHTi(NEt}_2)_4\text{Li}$	gelb	- 30	$\text{Cl}_3\text{CTi(OiPr)}_3$	rot	< - 90
				gelb	< - 110

Aldehyd-vs.-Keton-Selektivität: Wie Tabelle 2 zeigt, reagiert **1** im 1:1:1-Konkurrenzversuch (Schema 2) bei -90°C ganz unselektiv mit dem Substratpaar Benzaldehyd/Acetophenon zu den Dichlormethylierungsprodukten **9** und **10**. Dagegen erwiesen sich die für dasselbe Substratpaar untersuchten Transmetallierungsprodukte **5–7** als in hohem Maße aldehydselektiv. Auch bei Konkurrenzumsetzungen von **5–7** mit dem Substratpaar Heptanal/3-Pentanon wurde hohe Aldehydselektivität erzielt. In Einzelversuchen konnte Acetophenon mit den Reagentien **5–7** in guten Ausbeuten dichlormethyliert werden, mit **5** allerdings nur bei 0°C (bei -78°C Enolatbildung).

Gruppierungsselektivität^[7]: Die Reagentien **5–7** dichlormethylieren völlig gruppierungsselektiv das α -Dimethyl-

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, R. Fobker, Dr. M. Wensing
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 25. Mitteilung: [1].

