

HELMUT DANIEL und JÜRGEN PAETSCH

**Über die Metallierung von Tetramethylammoniumbromid
mit lithiumorganischen Verbindungen.
Zur Struktur der Stickstoff-Ylide**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Dezember 1964)

Eine metallorganische Struktur des Umsetzungsproduktes von Tetramethylammoniumbromid mit lithiumorganischen Verbindungen wurde durch Transmetallierungen mit Diphenylquecksilber und durch Peroxygenierungen bei -110° wahrscheinlich gemacht.

Bei der Umsetzung quartärer Ammoniumsalze mit lithiumorganischen Verbindungen als Basen entstehen durch α -Eliminierung Stickstoff-Ylide. Diese sind im allgemeinen instabil und können verschiedene Folgereaktionen eingehen. So werden die STEVENS-Umlagerung¹⁾, die SOMMELET-Umlagerung²⁾, die α',β -Eliminierung³⁾, die Fragmentierung⁴⁾ und weitere Umlagerungsreaktionen⁵⁾ quartärer Ammoniumverbindungen mit lithiumorganischen Reagenzien über Ylide als Zwischenstufen formuliert.

Sind solche Folgereaktionen einer α -Eliminierung aus strukturellen Gründen nicht möglich, so sind stabile Stickstoff-Ylide zu erwarten. So wurde eine ganze Reihe stabiler Stickstoff-Ylide beschrieben⁶⁾, in welchen jedoch das Ylid-Elektronenpaar durch elektronenanziehende Gruppen delokalisiert ist, wodurch der nucleophile Charakter eines Ylids mehr oder weniger verlorengegangen ist. Andere stabile Stickstoff-Ylide, wie *N*-Methyl-piperidinium-methylid⁷⁾ und *N*-Methyl-pyrrolidinium-methylid⁸⁾ konnten bisher nicht salzfrei hergestellt werden. Sie enthalten Lithiumsalze und können daher auch als lithiumorganische Ammoniumsalze betrachtet werden.

- ¹⁾ T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2107, 2119; G. WITTIG, Angew. Chem. **63**, 15 [1951]; **66**, 10 [1954]; E. F. JENNY und J. DRUEY, ebenda **74**, 152 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 155 [1962].
- ²⁾ M. SOMMELET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 56 [1937]; S. W. KANTOR und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4122 [1951].
- ³⁾ G. WITTIG und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **599**, 13 [1956]; **612**, 102 [1958]; **632**, 85 [1960]; Bull. Soc. chim. France **1957**, 798; F. WEYGAND, H. DANIEL und H. SIMON, Chem. Ber. **91**, 1691 [1958]; Liebigs Ann. Chem. **654**, 111 [1962]; A. C. COPE, N. A. LE BEL, P. T. MOORE und W. R. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3861 [1961].
- ⁴⁾ F. WEYGAND und H. DANIEL, Chem. Ber. **94**, 1688 [1961]; H. DANIEL und F. WEYGAND, Liebigs Ann. Chem. **671**, 111 [1964].
- ⁵⁾ F. WEYGAND, A. SCHRÖLL und H. DANIEL, Chem. Ber. **97**, 857 [1964].
- ⁶⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsc. chem. Ges. **72**, 527 [1939]; G. WITTIG, R. MANGOLD und G. FELLETSCHIN, Liebigs Ann. Chem. **560**, 116 [1948]; D. LLOYD und J. S. SNEEZUM, Tetrahedron [London] **3**, 334 [1958]; Z. ARNOLD, Angew. Chem. **73**, 176 [1961]; W. E. ROSEN, J. org. Chemistry **26**, 5190 [1961]; F. KRÖHNKE und W. ZECHER, Chem. Ber. **95**, 1128 [1962]; R. HUISGEN, H. STANGL, H. J. STURM und H. WAGENHOFER, Angew. Chem. **74**, 31 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 50 [1962]; F. KRÖHNKE und W. FRIEDRICH, Chem. Ber. **96**, 1195 [1963]; W. J. LINN, O. W. WEBSTER und R. E. BENSON, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2032 [1963]; D. J. CRAM und R. D. PARTOS, ebenda **85**, 1273 [1963].
- ⁷⁾ G. WITTIG und T. BURGER, Liebigs Ann. Chem. **632**, 85 [1960].
- ⁸⁾ G. WITTIG und W. TOCHTERMANN, Chem. Ber. **94**, 1692 [1961].

Auch das Trimethylammonium-methylid⁹⁾ (I), eine als Stammverbindung der Stickstoff-Ylide beschriebene, aus Tetramethylammoniumbromid und Phenyl- oder Butyllithium darstellbare Verbindung, enthält molare Mengen Lithiumbromid. Versuche, diese Verbindung salzfrei herzustellen, führen zu ihrem Zerfall in Trimethylamin und Polymethylen.

I ist salzartig, daher unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, jedoch löslich in THF⁴⁾, worin es sich langsam zersetzt. Als starke Base und starkes Nucleophil ist es sehr reaktionsfähig. Bisher wurde eine Reihe von Reaktionen des Trimethylammonium-methylids mit Wasser, Ketonen, Jod und Methyljodid⁹⁾, mit Säurechloriden¹⁰⁾, mit Alkylhalogeniden, Kohlenstoffdioxid, Benzonitril und Benzoesäure-äthylester¹¹⁾ näher untersucht. Diese Reaktionen, wie der Zerfall bei der Abspaltung von Lithiumbromid, die Substitutions- und Eliminierungsreaktionen mit Alkylhalogeniden, die Reaktionen mit C-H-aciden und elektrophilen Reaktionspartnern, können ebensogut erklärt werden unter der Annahme, daß es sich bei der aus Phenyllithium und Tetramethylammoniumbromid dargestellten Verbindung nicht um den Lithiumbromidkomplex des Trimethylammoniummethylids (Ia) handelt, sondern um ein lithiumorganisches Tetramethylammoniumsalz (Ib).



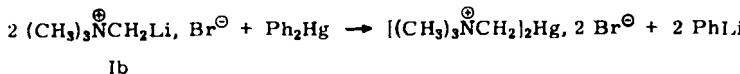
Die Frage nach der wahren Struktur von I war schon früher gestellt worden. Nach den bisherigen Versuchen erschien jedoch eine Ylidform 1a am wahrscheinlichsten¹²⁾. Ergebnisse weiterer Versuche machen es jetzt notwendig, erneut die Struktur von I zu diskutieren.

Lithiumorganische Verbindungen gehen mit quecksilberorganischen Verbindungen Transmetallierungsreaktionen¹³⁾ ein. Bei diesen Gleichgewichtsreaktionen wird die Lage des Gleichgewichtes durch die Elektronegativität der Metalle und durch die Stabilität der Carbanionen bestimmt¹⁴⁾. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite, wo das elektropositivste Metall mit dem stabilsten Carbanion zusammentritt.

Das Gleichgewicht von *Metallierungsreaktionen* C—H-acider Verbindungen wird dagegen durch die Basizität der organischen Reste bestimmt. Da die Protonen des Tetramethylammoniumbromids acider sind als die des Benzols, lässt sich Tetramethylammoniumbromid durch Phenyllithium metallieren.

In der *Transmetallierungsreaktion* ist jedoch das Phenylanion das stabilere Carbanion und wird darum im Gleichgewicht der Reaktion mit Diphenylquecksilber mit dem elektropositivsten Metall, dem Lithium, Phenyllithium bilden.

Nach Zugabe von Diphenylquecksilber zu einer Lösung von I in THF wurde der Gilman-Test auf Phenyllithium¹⁵⁾ positiv.



^{a)} THF, Abkürzung für Tetrahydrofuran.

9) G. WITTIG und M. H. WETTERLING, Liebigs Ann. Chem. 557, 193 [1947].

10) F. WEYGAND und H. DANIEL, Chem. Ber. 94, 3147 [1961].

¹¹⁾ F. WEYGAND, H. DANIEL und A. SCHROLL, Chem. Ber. 97, 1217 [1964].

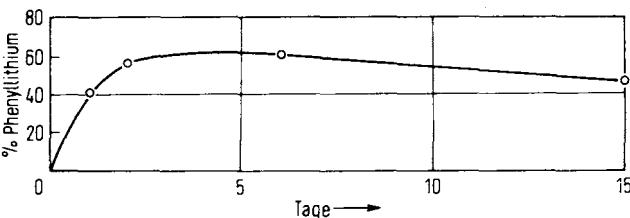
¹²⁾ G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956].

¹³⁾ H. GILMAN und R. JONES, J. Amer. chem. Soc. 63, 1439 [1941].

14) R. SALINGER und R. DESSY, Tetrahedron Letters [London] 1963, 729.
15) H. G. OLF und E. S. HARRIS, J. Am. Chem. Soc. 77, 5002 (1955).

¹⁵⁾ H. GILMAN und F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 [1925].

Hierauf wurde diese Reaktion quantitativ verfolgt. Um keine weiteren Phenylgruppen in die Reaktion einzuschleppen, wurde jetzt I mit Butyllithium hergestellt. Zur Bestimmung des gebildeten Phenyllithiums wurde mit wenig Wasser hydrolysiert und das hierbei gebildete Benzol gaschromatographisch quantitativ bestimmt. Unter diesen Bedingungen wird Diphenylquecksilber nicht zu Benzol hydrolysiert.

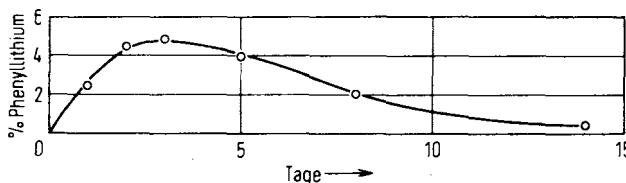


Abbild. 1. Phenyllithium (als Benzol bestimmt) aus Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromid (I) durch Transmetallierung mit Diphenylquecksilber

Die Ausbeute an Phenyllithium (Abbild. 1) dürfte höher liegen als die Menge des gefundenen Benzols, da einerseits die titrierte Alkalität der Lösungen von I höher ist als der wahre Gehalt an I und andererseits sich I schon während der Reaktion mit THF zersetzt. Angriffe des gebildeten Phenyllithiums auf das THF in Eliminierungs- und Fragmentierungsreaktionen¹⁶⁾ führen auch zum Benzol, so daß hierdurch die Bestimmung des gebildeten Phenyllithiums nicht beeinflußt wird.

Ausbeuten von 60% Phenyllithium werden nur erhalten, wenn frisch bereitete Lösungen von I in THF zur Transmetallierung verwendet werden. Eine nur wenige Stunden gealterte Lösung ergab maximal 44% Phenyllithium.

Andere Autoren haben Phenyllithium durch Carboxylieren mit festem Kohlendioxyd in Benzoësäure übergeführt und diese bestimmt¹³⁾. Diese Reaktion verläuft jedoch nicht eindeutig. Es entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Benzophenon¹⁷⁾. Nach der Umsetzung von reinem Phenyllithium in Äther mit festem Kohlendioxyd wurden nur 10% Benzoësäure erhalten. Dementsprechend wurden auch aus den Transmetallierungsansätzen nur 5% Benzoësäure erhalten (Abbild. 2). Die zwei Bestimmungsmethoden für Phenyllithium führen danach zu etwa dem gleichen Wert von 60%.



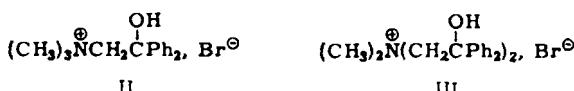
Abbild. 2. Phenyllithium (als Benzoësäure bestimmt) aus Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromid (I) durch Transmetallierung mit Diphenylquecksilber

16) A. REMBAUM, S. P. SIAO und N. INDICTOR, J. Polymer Sci. **56**, S 17 [1962], C. A. **56**, 13083 [1962].

17) H. GILMAN und P. VAN ESS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1258 [1933].

Die Ausbeute an Benzoesäure nimmt mit der Zeit wieder ab, da das gebildete Phenyllithium mit dem THF reagiert¹⁸⁾.

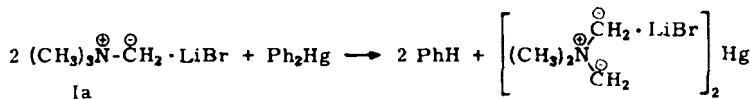
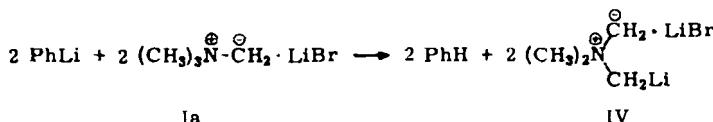
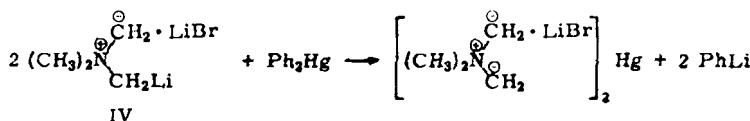
Um festzustellen, ob die Lösung von I in THF trotz wiederholtem Waschen des festen I mit Äther noch Dimetallierungsprodukt (IV) enthält, welches in der Transmetallierungsreaktion auf jeden Fall zu Phenyllithium reagiert hätte, wurde eine solche Lösung mit einem Überschuß an Benzophenon versetzt^{9,18)} und das Fällungsprodukt papierchromatographisch aufgetrennt. Hierbei wurden zwei Substanzen erhalten, die durch Cochromatographie als Mono- (II) und Dibenzophenon-Addukt (III) identifiziert wurden.



Zur Bestimmung der Mengenverhältnisse von II und III wurde der Versuch mit ¹⁴C-J-Benzophenon wiederholt.

Aufgrund der Radioaktivität der papierchromatographisch aufgetrennten Verbindungen II und III liegt nach der Metallierung Tetramethylammoniumbromid nur zu 15% als IV vor. Danach hätten sich, falls die Verbindung in der Ylidform vorliegen würde, nur 15% Phenyllithium bilden dürfen.

Die gefundene höhere Ausbeute an Phenyllithium könnte auch auf folgende Reaktion zurückzuführen sein:



Durch geringe Mengen an Dimetallierungsprodukt IV würde aus Diphenylquecksilber und Ia Benzol entstehen und so die Transmetallierung nur vorgetäuscht werden.

Dem widerspricht, daß sowohl durch Gilman-Test als auch durch Carboxylierung mehr als nur Spuren Phenyllithium gefunden wurden.

Lithiumorganische Verbindungen reagieren bei tiefen Temperaturen mit Sauerstoff zu stabilen Peroxyden¹⁹⁾. Somit sind auch bei der Reaktion von Ib mit Sauerstoff Peroxyde zu erwarten.

¹⁸⁾ G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 [1949].

¹⁹⁾ C. WALLING und S. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6032 [1955]; H. HOCK und Mitarb., Angew. Chem. **69**, 313 [1957]; **71**, 541 [1959]; Chem. Ber. **92**, 1115, 2716, 2723 [1959].

Wird eine Lösung von I in THF mit Stickstoff in eine auf -110° gekühlte, sauerstoffgesättigte THF/Äther-Mischung (4:1) eingeblasen, so entstehen bis zu 20% Peroxyde, wie durch Aufarbeitung und jodometrische Titration nachgewiesen werden konnte. Butyllithium liefert unter gleichen Bedingungen 29% Peroxyd.

20% Peroxyd wurden auch in einer analogen Umsetzung von gereinigtem I erhalten, welches kein IV mehr enthielt.

Als Nebenprodukt der Peroxygenierung von I entsteht „Formocholin“ (Trimethylhydroxymethyl-ammoniumhydroxyd), das in saurer Lösung zu Trimethylamin und Formaldehyd hydrolysiert. 10% Formaldehyd wurden als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bei der Umsetzung sowohl von gereinigtem als auch von rohem I gefaßt.

Eine metallorganische Verbindung Ib muß mit Sauerstoff unter den obigen Bedingungen zu Peroxyden reagieren. Eventuell könnte jedoch auch das Carbanion eines Ylids Ia mit Sauerstoff Peroxyde bilden.

Beim Pyridinium-fluoren-ylid²⁰⁾ war dies jedoch nicht nachweisbar. Das in wäßriger Kaliumhydroxydlösung hergestellte tiefblaue Ylid ist in Chloroform bei -110° gegen Sauerstoff vollkommen stabil. Erst bei -10° entfärbt sich diese Verbindung mit Sauerstoff, wobei Fluoren entsteht²⁰⁾.

Die beobachtete Transmetallierung von I mit Diphenylquecksilber und die Peroxygenierung machen eine metallorganische Struktur von I wahrscheinlich. Es wurden jedoch Reaktionen beschrieben, die hiermit nicht vereinbar sind:

Lithiumorganische Verbindungen reagieren mit Äthylenbromid zu Äthylen²¹⁾. I soll mit Äthylenbromid nicht reagieren¹⁸⁾. In einer Lösung von THF reagiert I jedoch stürmisch mit Äthylenbromid. Dabei wird etwas Äthylen gebildet. Die papierchromatographische Auftrennung der bei der Reaktion entstehenden Ammoniumsalze zeigte, daß neben den Eliminierungsreaktionen zu Äthylen und Vinylbromid auch in geringem Maße Substitutionsreaktionen ablaufen.

Weiterhin steht eine beobachtete Desaktivierung von I durch Lithiumjodid¹²⁾ nicht in Einklang mit einer metallorganischen Struktur Ib. Nach Zugabe einer fünffachen molaren Menge Lithiumjodid in THF zu einer Lösung von I in THF reagierte I jedoch normal gegen Benzophenon. Eine Desaktivierung war nicht eingetreten.

Damit sind alle bisher bekannten Reaktionen von I mit einer *metallorganischen Struktur* Ib vereinbar.

Wir danken Herrn Professor Dr. F. WEYGAND für die ständige Förderung dieser Arbeit. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet.

²⁰⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **83**, 253 [1950].

²¹⁾ G. WITTIG und G. HARBORTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 306 [1944].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE^{*)}

Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan: 600 ccm n-Hexan, 1.00 Mol (92.5 g) mit P₂O₅ getrocknetes und über eine Kolonne fraktioniertes *n-Butylchlorid* und 1.2 Mol (8.4 g) fein zerschnittenes *Lithium* wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler gerührt. Die Mischung erwärmte sich langsam zum Sieden. Um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, kühlte man zeitweise mit Eiswasser. Nach beendeter Reaktion wurde 2 Stdn. weitergerührt und nach 12stdg. Stehenlassen vom Bodensatz dekantiert. Gehaltsbestimmung durch Titration mit n/10 HCl: 0.8 mMol/ccm.

Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromid (I): 50 mMol (7.7 g) *Tetramethylammoniumbromid* wurden in einem 100-ccm-Schlenk-Rohr mit 50 mMol *n-Butyllithium* in n-Hexan versetzt. Das Hexan wurde bei 50° (i. Vak.) abdestilliert und durch die gleiche Menge Diäthyläther ersetzt. Nach 8-tägigem Schütteln auf der Maschine war der Gilman-Test¹⁵⁾ auf Butyllithium negativ. Der Niederschlag wurde durch eine G 4-Schlenk-Fritte abgesaugt, zweimal mit je 60 ccm Äther gewaschen, mit 40 ccm THF versetzt, einige Male umgeschüttelt und die gelbe Lösung durch die Fritte abgesaugt. Gehaltsbestimmung durch Titration mit n/10 HCl: 0.7 mMol/ccm. Die Lösung wurde sofort weiterverwendet.

Transmetallierung von I mit Diphenylquecksilber: 10.0 ccm einer Lösung von I in THF (5–8 mMol/ccm) wurden mit der äquimolaren Menge *Diphenylquecksilber* (Fluka) versetzt und auf der Maschine geschüttelt. Nach 1–15 Tagen wurde zur Bestimmung des *Phenyllithiums* entweder zur Carboxylierung auf fein zerstoßenes, festes CO₂ gegossen oder mit einigen Tropfen Wasser hydrolysiert. Die *Benzoesäure* aus der Carboxylierung wurde über das Natriumsalz abgetrennt und mit *Diazomethan* in Äther verestert. *Benzoesäure-methylester* und *Benzol* ließen sich gaschromatographisch²²⁾ quantitativ gegen Standardlösungen bestimmen.

Butyllithium und *Phenyllithium* wurden qualitativ durch den Gilman-Test¹⁵⁾ nachgewiesen. Der blaue bzw. grüne Triphenylmethanfarbstoff wurde dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel G mit Eisessig als Laufmittel cochromatographisch identifiziert.

Bestimmung des Verhältnisses von I zu IV über ¹⁴C-markierte Benzophenon-Additionsverbindungen: Eine Lösung von 1 mMol I in 2 ccm THF wurde in eine gerührte Lösung von 2 mMol (¹⁴C)-Benzophenon (8 · 10⁶ dpm/mMol) in 5 ccm THF eingetropft. Nach 2 stdg. Stehenlassen wurde mit einigen Tropfen 2n HCl angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Nach Papierchromatographie²³⁾ einer Äthanol. Lösung des Rückstandes wurden die Ammoniumsalze angefärbt und mit einem Endfensterzählrohr die Radioaktivität der Flecke ausgezählt (Tab. I).

Peroxygenierung des Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromids (I): In einem 1-l-Dewar-Gefäß wurde unter Magnetrührung ein Gemisch von Methanol/Äthanol (4:1) durch Zutropfen von flüssigem Stickstoff abgekühlt, bis das Gemisch teilweise erstarrte (–110° bis –120°). In

- ²¹⁾ Alle Arbeiten mit lithiumorganischen Verbindungen wurden unter Reinststickstoff ausgeführt. Äther und THF wurden einen Tag über Na-K-Legierung unter Rückfluß gekocht und unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt. n-Hexan wurde mit Chlorsulfinsäure 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, danach dekantiert, mit konz. Natronlauge neutralisiert und über P₂O₅ destilliert.
- ²²⁾ Perkin-Elmer-Fraktometer 116 H. Für Benzoesäure-methylester wurde eine Silikonfett-Säule bei 180°, für Benzol in THF eine Apiezonfett-Säule bei 90° verwendet, Helium als Trägergas.
- ²³⁾ Papierchromatographie der quartären Ammoniumsalze aufsteigend auf Papier 2040 b (Schleicher & Schüll) mit n-Butanol/Äthanol/Wasser/konz. Ammoniak (150:50:30:10), Sichtbarmachung der Flecke mit Dragendorffs Reagens (H. THIES und F. W. REUTHER, Naturwissenschaften 41, 230 [1954]).

Tab. 1. Papierchromatographische Trennung von
 ^{14}C -markiertem Benzophenon- (II) und
Dibenzophenon-Addukt (III) von I und IV

	Versuch A	Versuch B
Aufgetragene Menge (ipm)	335	390
II (R_F 0.65) (ipm)	238	282
III (R_F 0.85) (ipm)	107	103
II + III	345	385
Mol-% III	18.4	15.5
Mol III/Mol Li (%)	15.5	13.4
(Aus der Zweitmetallierung von IV bei der Transmetallierung zu erwartendes Phenyllithium)		

diesem Kältebad wurden in einem 250-ccm-Dreihalskolben 50 ccm THF/Äther (4:1) abgekühlt und unter Rühren mit getrocknetem Sauerstoff gesättigt. Durch einen Umlauftropftrichter wurden in die gekühlte Vorlage innerhalb von einer Stde. eine Lösung von 5.0 mMol I in 25 ccm THF (frisch bereitet) mit Stickstoff eingeblasen, so daß der Sauerstoff erst mit der gekühlten Lösung von I zur Reaktion kam. Nach Ansäuern mit 5 ccm 2n HCl und Erwärmenlassen auf Raumtemperatur wurden von den zwei Phasen aliquote Teile mit $n/100$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Eisessig jodometrisch titriert:

Äther. Phase 21.2% Peroxyd
Wäbr. Phase 1.3% Peroxyd

Die Blindwerte (unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Zutropfen von I) betragen weniger als 1 Tropfen $n/100$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ein aliquoter Teil der peroxygenierten Lösung I wurde mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt: 10.3% Formaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazen], Schmp. und Misch-Schmp. 161°.

Herstellung reiner Lösungen von Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromid (I): 10 ccm einer Lösung von I in THF (0.6 mMol/ccm) wurden in 100 ccm Äther unter Rühren eingetropft. Nach 2 Stdn. wurde vom Niederschlag dekantiert und zweimal mit je 20 ccm Äther gewaschen. Lösung in 10 ccm THF 0.2 mMol/ccm. Beim Umsetzen dieser Lösung mit Benzophenon wurde papierchromatographisch²³⁾ reines II erhalten.

Tab. 2. Peroxygenerung lithiumorganischer Verbindungen

mMol	Lösungsmittel	Temp.	% Peroxyd	Bemerkungen
1 11 mMol Ib	50 ccm THF	-70°	5	eingetropft
2 12 mMol Ib	50 ccm THF	-70°	5	eingetropft
3 14 mMol Ib	50 ccm THF	-70°	8.6	mit N_2 eingeblasen
4 11 mMol Ib	50 ccm THF/Äther	-110°	10.2	mit N_2 eingeblasen
5 4.5 mMol Ib	50 ccm THF/Äther	-110°	11.5	mit N_2 eingeblasen
6 5 mMol Ib	50 ccm THF/Äther	-110°	21.2	mit N_2 eingeblasen (wäbr. Ph. 1.3% Peroxyd)
7 5 mMol Ib	50 ccm THF/Äther	-110°	9.6	mit N_2 eingeblasen (mit Äthanol/HCl hydrolys.)
8 16.6 mMol Butyl-Li	50 ccm THF/Äther	-70°	28.6	mit N_2 eingeblasen
9 4.1 mMol gereinigtes Ib	50 ccm THF/Äther	-110°	11.5	mit N_2 eingeblasen (Lösung 4 Stdn. alt)
10 5.5 mMol Ib	50 ccm THF/Äther	-110°	20.2	mit N_2 eingeblasen (frische Lösung)

Umsetzung von Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromid (Ib) mit Äthylenbromid: 18.5 mMol I in 40 ccm THF wurden unter Kühlung mit 8 ccm (94 mMol) Äthylenbromid in 10 ccm THF versetzt. 20 ccm Gas wurden aufgefangen und zu 1.2-Dibrom-äthan bromiert und als solches gaschromatographisch²²⁾ identifiziert. Der Niederschlag wurde abgesaugt (1 g) und papierchromatographisch aufgetrennt²³⁾. Durch Cochromatographie wurden in dem Salzgemisch Tetramethylammoniumbromid (R_F 0.20), Trimethyl-brommethyl-ammoniumbromid (R_F 0.25), Trimethyl-[3-brom-propyl]-ammoniumbromid (R_F 0.30) und ein Ammoniumsalz mit R_F 0.05, wahrscheinlich des 1.4-Bis-trimethylammonio-butans, nachgewiesen.

Umsetzung von Trimethyl-lithiummethyl-ammoniumbromid mit Benzophenon in THF unter Zusatz von Lithiumjodid: 5.5 g (41 mMol) Lithiumjodid wurden i. Hochvak. bei 200° in einem Schlenk-Rohr entwässert. Danach wurde das Salz mit 25 ccm I in THF (0.35 mMol/ccm) gelöst, wobei sich die Lösung erwärmt. Diese Lösungswärme tritt auch beim Lösen von LiJ in reinem THF auf. Nach Zutropfen von 40 mMol Benzophenon in 10 ccm THF fielen 650 mg Salz aus. Papierchromatographisch konnte als Ammoniumsalz nur II nachgewiesen werden, R_F 0.65.

Versuch einer Peroxygenierung von Pyridinium-fluoren-ylid: Eine tiefblaue Lösung von Pyridinium-fluoren-ylid²⁰⁾ in Chloroform wurde wie oben in eine Sauerstoff-gesätt. THF/Äther-Mischung mit N₂ eingeblasen. Dabei trat bei -110° während einer Stde. keine Entfärbung ein. Beim Erwärmen unter Durchleiten von Sauerstoff entfärbte sich die Lösung bei etwa -10°. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein gelber Rückstand, aus welchem durch Sublimation Fluorenon isoliert werden konnte. Schmp. 75° (Lit.²⁰⁾: 83-84°, UV: λ_{max} 253.3 m μ (identisch mit einer authent. Probe). [583/64]