

Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen

Von Adalbert Maercker*

In memoriam Georg Wittig

Reaktionen mit Organoalkalimetall-Verbindungen werden meist in Ethern als Solventien durchgeführt. Daß dabei Etherspaltungen auftreten, weiß man schon lange. Der Mechanismus der Spaltung und vor allem die Tatsache, daß ein und derselbe Dialkylether oft nach verschiedenen Mechanismen zersetzt wird, wurden erst bei neueren Untersuchungen erkannt. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß auch bei rein aliphatischen Ethern ein beachtlicher Anteil an Wittig-Etherumlagerung auftreten kann. Zu Überraschungen können Sekundärreaktionen führen, bei denen aus Alkyl- und Aryllithium-Verbindungen in Diethylether oder Tetrahydrofuran – manchmal unter Umlagerung – neue Organolithium-Verbindungen entstehen. Vielfältig sind auch die Reaktionen von Alkyl-aryl-ethern mit Alkalimetallen, für die fünf von sechs denkbaren Mechanismen diskutiert werden. Die Spaltung von Anisol läßt sich z. B. schon durch Variation des Lösungsmittels so steuern, daß einmal ausschließlich die Aryl-Sauerstoff-Bindung, das andere Mal zu fast 100% die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten wird. Verwirrung stiftete auch das Auftreten von Biphenyl als Nebenprodukt bei der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung von Anisol. Es ließ sich zeigen, daß Biphenyl nicht durch Dimerisierung von Phenyl-Radikalen entsteht, sondern über 2-Methoxybiphenyl. Die Vielzahl der Spaltungsmechanismen reduziert sich auf zwei, wenn man für die kinetisch kontrollierte Reaktion zwei verschiedene σ^* -Radikal anionen als Zwischenstufe annimmt. Beim Vergleich der Reaktivität von Thioethern und Ethern ergeben sich nicht nur graduelle, sondern prinzipielle Unterschiede – die Spaltung der Thioether ist thermodynamisch kontrolliert.

1. Einleitung

Zusammenfassungen über Etherspaltungen, in denen auch die Spaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen gründlich gewürdigt werden, sind schon in den Jahren 1954^[1], 1965^[2] und 1967^[3] erschienen^[4]. Eine neuere Übersicht aus dem Jahre 1983^[5], die allerdings die genannten Teilgebiete nur kurz streift, bringt wenig Neues. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich daher im wesentlichen auf Entwicklungen der letzten 20 Jahre; dabei werden auch viele noch unveröffentlichte Ergebnisse aus dem eigenen Arbeitskreis berücksichtigt. Ältere, bereits in den früheren Zusammenfassungen^[1-3] erwähnte Arbeiten werden nur zitiert, wenn dies für das Verständnis der neu entwickelten mechanistischen Vorstellungen erforderlich ist. Auch die zahlreichen Synthesen mit metallierten Benzyl-^[6], Allyl-^[7-12] und Vinylethern^[13-17], bei denen die -Etherbindung erst nach der eigentlichen Synthese mit anderen Methoden gespalten wird, werden hier nicht behandelt.

2. Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen

2.1. Primärreaktionen

2.1.1. Protophile Spaltungen

Für die protophile Spaltung eines Dialkylethers mit der Base R"Li kommen theoretisch vier Reaktionsweisen in

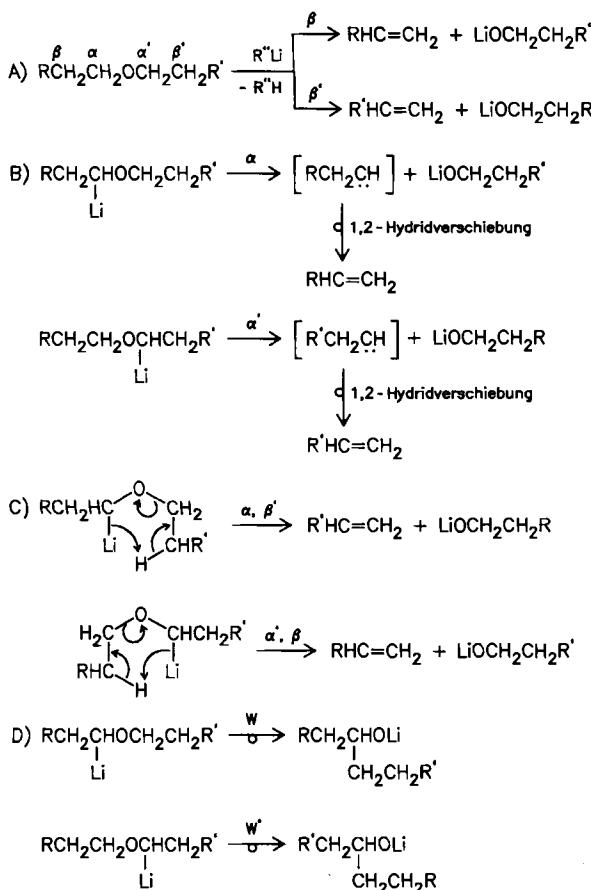
Frage (Schema 1): β -, α - und α,β' -Eliminierung sowie Wittig-Umlagerung, wobei sich die Zahl der Möglichkeiten noch verdoppelt, wenn R ≠ R' ist. Es fällt auf, daß β -, α - und α',β -Eliminierung sowie β' -, α' - und α,β' -Eliminierung jeweils zu den gleichen Endprodukten führen, so daß nur die Wittig-Umlagerung durch Produktanalyse erkannt werden kann.

Ein Beispiel für die Spaltung eines Dialkylethers unter β -Eliminierung ist vermutlich die Reaktion von 2-Methoxyoctan mit Isopropyllithium [Gl. (1)]^[18]. α -Eliminierungen wurden bei Dimethylether und Butyl-methyl-ether beobachtet^[19]. Das intermedial auftretende, nicht faßbare Methylen-Carbenoid lagerte sich an die Alkyllithium-Verbindung an oder konnte in Gegenwart von Cyclohexen als Norcaran abgefangen werden [Gl. (2)]^[20]. Befindet sich am Nachbaratom des Carbenoid-Zentrums ein Wasserstoff-atom, stabilisiert sich das Carbenoid im allgemeinen durch 1,2-Hydridverschiebung (Schema 1)^[21]. Die erste α,β' -Eliminierung wurde an metalliertem Benzyl-ethyl-ether entdeckt^[22], der Mechanismus mit Hilfe der Isotopentechnik gesichert [Gl. (3)]^[23]. Die Wittig-Etherumlagerung^[24] wurde erstmals bei der Behandlung von Benzyl-methyl-ether mit Phenyllithium beobachtet [Gl. (4)]^[22].

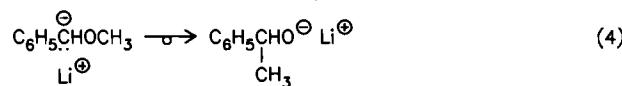
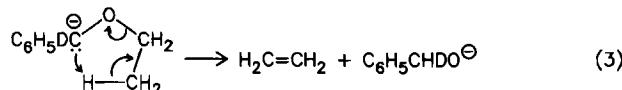
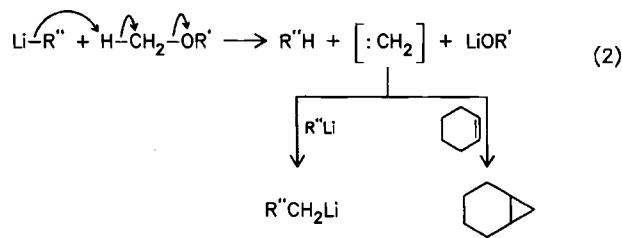
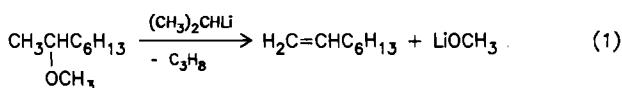
Die Zersetzung von Diethylether durch Organolithium-Verbindungen zu Ethylen und Lithiummethanolat ist schon lange bekannt^[19]. Als Mechanismen wurden α -^[19], β -^[3], ja sogar α',β -Eliminierung^[25] postuliert (Schema 2), obwohl eine Unterscheidung durch Produktanalyse – wie schon erwähnt – nicht möglich ist. Zur Aufklärung des Spaltungsmechanismus haben wir sowohl α -deuterierten als auch β -deuterierten Diethylether in hoher Reinheit hergestellt und mit Perdeuterioethylolithium umgesetzt^[26]. Überraschenderweise werden die beiden Ether nach unterschiedlichen Me-

[*] Prof. Dr. A. Maercker

Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

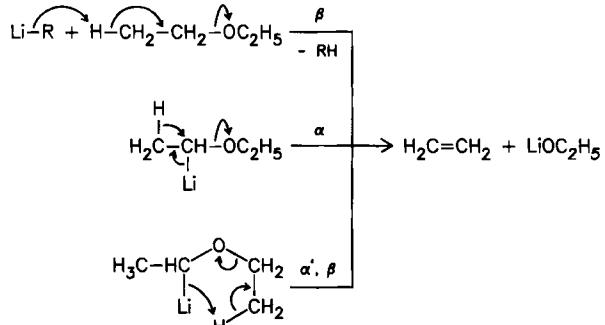


Schema 1. Reaktionsweisen der protophilen Dialkyletherspaltung. A) β - oder β' -Eliminierung. B) α - oder α' -Eliminierung. C) α, β' - oder α', β -Eliminierung. D) Wittig-Umlagerung (W oder W').



chanismen zersetzt. Während bei α -deuteriertem Diethylether ausschließlich β -Eliminierung gefunden wird, wird ihr Anteil bei β -deuteriertem Diethylether wegen des Isotopeneffekts^[27] auf 45% zurückgedrängt. Daneben werden 10% α - und 45% α', β -Eliminierung beobachtet. Konkur-

renzversuche mit 1:1-Gemischen aus α - und β -deuteriertem Diethylether einerseits – dabei wurde fast ausschließlich der α -deuterierte Ether angegriffen – sowie α - und nicht-deuteriertem Diethylether andererseits – hier wurden beide Ether in gleichem Maß zersetzt – zeigen, daß der un-deuterierte Diethylether ebenso wie der α -deuterierte unter β -Eliminierung gespalten wird.



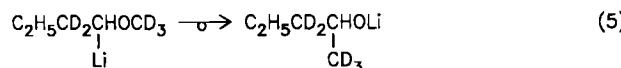
Schema 2. Vorgeschlagene Mechanismen der Zersetzung von Diethylether durch Organolithium-Verbindungen.

Ausgehend von Diethylether^[26] wurden nun systematisch Ether mit kürzeren und längeren Alkylgruppen untersucht, so daß schließlich mit sieben weiteren α - und/oder β -deuterierten Dialkylethern der Spaltungsmechanismus – auch bei gemischten Dialkylethern – vollständig aufgeklärt werden konnte^[28].

Mit Ausnahme von Dimethylether, für den ausschließlich α -Eliminierung gefunden wurde, zersetzen sich alle untersuchten Dialkylether nach mehreren Mechanismen, wobei je nach Substitutionsmuster oder Deuterierung einmal der eine und einmal der andere Mechanismus bevorzugt ist. Für den Reaktionsablauf wurden folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden^[28]:

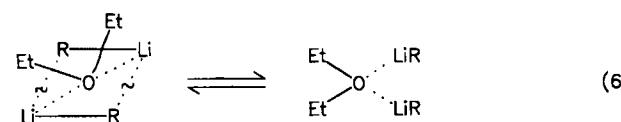
Enthält der Ether eine β -Methylgruppe, so greift die Alkylolithium-Verbindung ganz überwiegend eine der C–H-Bindungen dieses primären β -C-Atoms, vermutlich unter E2-Eliminierung, an; allerdings dürfte dabei die Entfernung des Protons der Lösung der C–O-Bindung voraussetzen. So findet man bei allen Ethylethern, z. B. Diethylether oder Butyl-ethyl-ether, nahezu ausschließlich β -Eliminierung an der Ethoxygruppe. Vergleichbar, wenn auch etwas geringer, ist lediglich noch die Reaktivität der α -Methylgruppe, wie die Spaltung von Ethyl-methyl-ether beweist, bei der die α -Eliminierung an der Methoxygruppe mit ca. 40% in starke Konkurrenz zur β -Eliminierung (60%) tritt. Bereits der Isotopeneffekt^[27] in β -deuteriertem Ethyl-methyl-ether reicht aus, um die α -Eliminierung sogar zur Hauptreaktion (ca. 80%) werden zu lassen. Die Deuterierung hat dabei einen ganz ähnlichen Effekt wie die Verlängerung der Alkylkette. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich von β -deuteriertem Ethyl-methyl-ether mit Butyl-methyl-ether, die nahezu identische Spaltungsmodelle zeigen. Den höchsten Anteil an α -Eliminierung – abgesehen von Dimethylether, bei dem ja nur α -Eliminierung möglich ist – bringt mit 90% bei β -deuteriertem Butyl-methyl-ether erwartungsgemäß die Kombination von Alkylkettenverlängerung und β -Deuterierung mit sich. Bei drei β -deuterierten Dialkylethern konnte neben α - und β -Eliminierung auch noch ein erheblicher Anteil an α', β -Eliminierung nachgewiesen werden^[28].

Immer dann, wenn sowohl die α - als auch die β - oder α',β -Eliminierung gehindert sind, kommt es in größerem Umfang zu Wittig-Umlagerungen. Ein Maximum von 21% haben wir z. B. bei den spezifisch deuterierten Dibutyl- und Butyl-methyl-ethern ($C_2H_5CD_2CH_2)_2O$ bzw. $C_2H_5CD_2CH_2OCD_3$ [Gl. (5)] beobachtet^[28]. Außer bei Di-



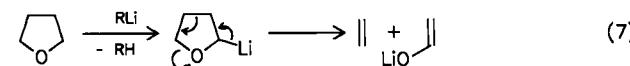
methylether wurde bei allen Ethern in untergeordnetem Maß Wittig-Umlagerung festgestellt. Dibutylether sowie Butyl-trideuteriomethyl-ether liefern immerhin noch 12% Wittig-Umlagerungsprodukt. Aussagen über den Mechanismus dieser für rein aliphatische Ether neuen Wittig-Umlagerung lassen sich im Augenblick noch nicht machen^[28].

Auch die Kinetik der Spaltungsreaktionen haben wir noch nicht im einzelnen untersucht. Bemerkenswert allerdings ist der Befund^[29-31], daß der Temperaturkoeffizient für die Spaltung von Diethylether durch *n*-Butyllithium oder Isobutyllithium negativ wird, wenn man in Heptan als Lösungsmittel arbeitet und äquimolare Mengen der Reaktanten verwendet. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Absenken der Temperatur von +30°C auf -21°C wird mit der Verschiebung des Solvationsgleichgewichts (6) nach links zugunsten eines kinetisch aktiveren Solvats erklärt. Andere einfache Ether verhalten

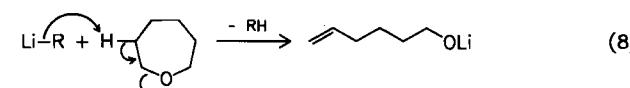


sich ebenso, nicht dagegen gemischte Ether wie *n*-Butyl-*tert*-butyl-ether, für den man einen positiven Temperaturkoeffizient bei der Spaltung mit *n*-Butyllithium gefunden hat^[32].

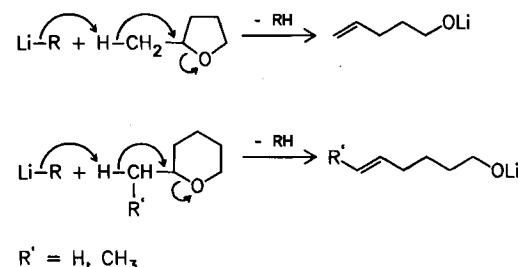
Die Untersuchungen wurden auch auf Tetrahydrofuran (THF) ausgedehnt, das kinetisch den einfachen Ethern ähnelt, d. h. die Geschwindigkeit der Spaltung mit *n*-Butyllithium nimmt bei Erhöhung der Temperatur von -20°C auf +20°C ab^[33,34]. Der Mechanismus der Spaltung von THF ist jedoch völlig anders als der bei den offenkettigen Dialkylethern: An die α -Metallierung schließt sich eine $[\pi 4s + \pi 2s]$ -Cycloreversion unter Bildung von Ethylen und dem Acetaldehydenolat an [Gl. (7)]^[35,36]. Ein β -Wasser-



stoffatom des Rings wird nicht angegriffen, da die sterischen Voraussetzungen für eine E2-Eliminierung im Fünfring ungünstig sind. Erst der Siebenring kann die dazu erforderliche Konformation problemlos annehmen [Gl. (8)]^[36,37].



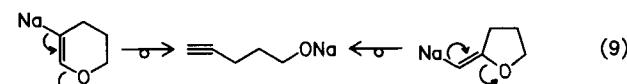
Alkylsubstituenten in der 2-Position des Fünfrings begünstigen die β -Eliminierung, wobei aber erwartungsgemäß ausschließlich ein Proton der Seitenkette abgelöst wird (Schema 3)^[36,38,39]. Auch beim 2-substituierten Sechs-



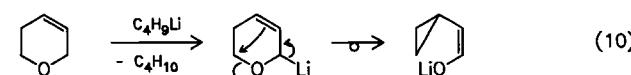
Schema 3. β -Eliminierung mit *n*-Butyllithium bei 2-alkylsubstituiertem THF und Tetrahydropyran.

ring wird ausschließlich die Seitenkette protophil angegriffen^[38], selbst wenn man die Methylgruppe durch eine Ethylgruppe ersetzt (Schema 3)^[40]. Interessanterweise wird die β -Eliminierung zugunsten der α -Metallierung unterdrückt, wenn man zu Butylkalium als Base übergeht^[39].

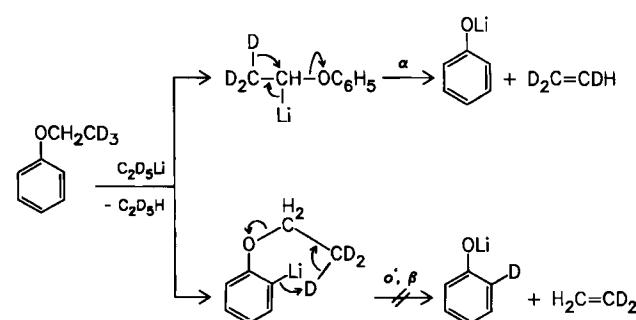
Die Reaktionsweise von Dihydropyranen hängt von der Stellung der Doppelbindung im Ring ab. Dihydropyran mit der Doppelbindung in α,β -Position läßt sich mit Amylnatrium in der β -Vinylposition metallieren; durch β -Eliminierung entsteht dann 4-Pentinolat, das man auch aus 2-Methylentetrahydrofuran erhält [Gl. (9)]^[41]. Ist die Doppel-



bindung in β,γ -Position, metalliert *n*-Butyllithium in der 2-Stellung, und durch Umlagerung entsteht ein cyclopropyl-substituiertes Enolat [Gl. (10)]^[42].



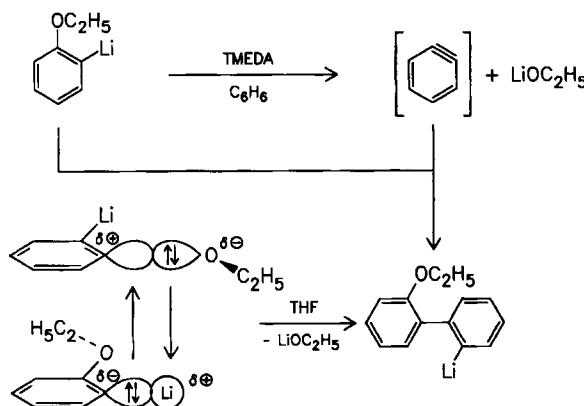
Die Reaktionsweise von Alkyl-*aryl*-ethern mit Perdeuteroethylolithium haben wir an unterschiedlich deuteriertem Phenetol gründlich untersucht^[43]. Der Mechanismus der Spaltung ist hier wieder – wie bei Diethylether^[26,28] – sehr stark vom Ort der Deuterierung abhängig. Während bei α -deuteriertem Phenetol die bereits von *Letzinger et al.*^[23] mit Propylnatrium gefundene β -Eliminierung bestätigt wurde, konnte bei β -deuteriertem Phenetol (Schema 4) diese Art



Schema 4. Reaktion von β -deuteriertem Phenetol mit Perdeuteroethylolithium.

der Eliminierung überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden^[43]. Hauptreaktion ist in jedem Fall die *ortho*-Metallierung^[44]; die im Anschluß daran erwartete α' , β -Eliminierung (α' soll darauf hinweisen, daß sich die mit α und β bezeichneten Positionen auf verschiedenen Seiten des Sauerstoffatoms befinden)^[45] konnte ausgeschlossen werden. In untergeordnetem Maß (16%) findet man diese Reaktion jedoch bei 1-Methoxy-2-phenoxyethan, die *intermolekulare* β -Eliminierung überwiegt aber auch hier^[46].

Die interessanteste Folgereaktion von metalliertem Phenol ist ohne Zweifel die Kondensation zweier Moleküle unter Abspaltung von Lithiummethanolat zu 2-Ethoxy-2'-li-thiobiphenyl (Schema 5)^[43]. Das intermediäre Auftreten



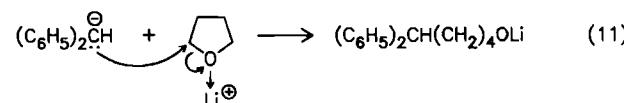
Schema 5. Kondensationsreaktion von metalliertem Phenol.

von Dehydrobenzol, d.h. die *intramolekulare* Abspaltung von Lithiumalkoholat, wie sie bei der Photolyse^[47] von 2-Methoxyphenyllithium beobachtet wurde, konnte in THF als Lösungsmittel ausgeschlossen werden^[48]. Nur in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) trat ohne Bestrahlung Dehydrobenzol als Zwischenstufe auf und konnte durch Anthracen als Triptycen abgefangen werden^[43]. Die *intermolekulare* Abspaltung von Lithiumalkoholat formulieren wir über ein dimeres Aggregat (Schema 5), das vermutlich erst unter der Einwirkung von TMEDA zu einem monomeren Ionenpaar aufbricht, das dann nach dem Arin-Mechanismus reagieren darf^[49].

Offenkettige Alkine entstehen durch β -Eliminierung aus Vinylthern^[41,50], aber auch aus 2-Chlorethylethern^[51,52].

2.1.2. Nucleophile Spaltungen

Zur nucleophilen Spaltung von THF sind nur mesomeriestabilisierte, weiche Organolithium-Verbindungen wie Trityllithium^[53], 1,1-Diphenylhexyllithium^[54] oder Benzhydrellithium [Gl. (11)]^[55,56] befähigt.

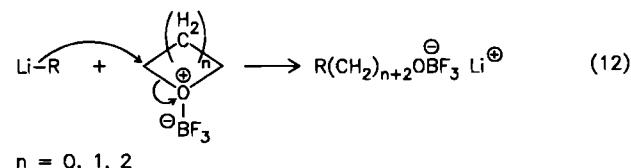


Die nucleophile Spaltung mit Ethyllithium^[35] konnte von uns nicht reproduziert werden^[40,57]; selbst mit Benzylolithium überwiegt schon die protophile Spaltung^[57].

In Perdeuteriotetrahydrofuran jedoch ist die protophile Spaltung wegen des Isotopeneffekts^[27] so stark zurückgedrängt, daß die nucleophile Spaltung stärker zum Zug kommt^[58,59].

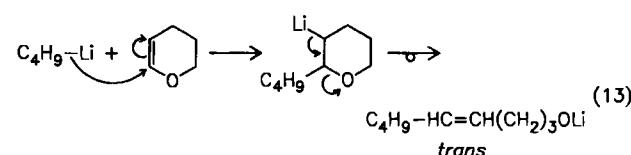
Das Gegenion ist offenbar an der Reaktion nicht unbeteiligt, denn Trityllithium reagiert nur in Gegenwart von Triphenylboran^[60]. Auch die Radikal-anionen von Naphthalin, Anthracen und Biphenyl mit Lithium – nicht mit Natrium – als Gegenion können Tetrahydrofuran nucleophil spalten^[61].

Harte Organolithium-Verbindungen, selbst Lithiumacylride^[62], kann man für den nucleophilen Angriff auf THF und kleinere Ringe aktivieren, wenn man in Gegenwart von Bortrifluorid-Ether arbeitet [Gl. (12)]^[63]. Auch der



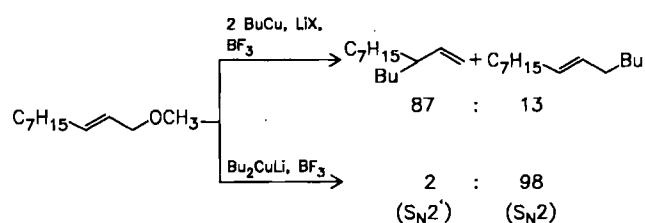
Übergang zu Organokupfer-Verbindungen^[64], vor allem in Gegenwart von Bortrifluorid^[65], bringt eine drastische Steigerung der Reaktivität mit sich.

Anders als THF wird Tetrahydropyran von Butyllithium schon ohne aktivierende Zusätze nucleophil angegriffen; die Ausbeute an 1-Nonanol beträgt bereits nach 2-3 Tagen bei Raumtemperatur 20%^[40]. Tetrahydropyran ist damit gegenüber Butyllithium weniger beständig als Diethylether, während es von 1,1-Diphenylhexyllithium nicht nucleophil angegriffen wird^[54]. Dihydropyran mit der Doppelbindung in α , β -Position liefert mit *n*-Butyllithium *trans*-4-Nonen-1-ol [Gl. (13)]^[40,66]. Dies dürfte – ebenso wie bei den offenkettigen



Vinylethern^[50,54,67] – nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus geschehen. In Gegenwart harter Basen konkurriert die protophile Spaltung [vgl. Gl. (9)]^[50], oder es wird die α -Stellung metalliert^[13-17].

Der besonders leicht erfolgende Angriff von Organolithium-Verbindungen auf Allylether^[68] – S_N2 oder S_N2' – ist im allgemeinen sterisch kontrolliert, aber er ist auch vom Lösungsmittel abhängig^[54]. Durch Umwandlung der Organolithium- in die Organokupfer-Verbindungen oder Cuprate läßt sich die Reaktionsrichtung beeinflussen (Schema 6)^[69].



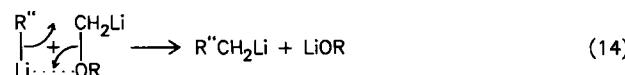
Schema 6. Einfluß der Organometall-Verbindung auf die Reaktionsrichtung bei Allylethern.

Selbst die Methylgruppe in Anisol lässt sich nucleophil angreifen^[54] – mit Alkyllithium-Verbindungen allerdings nur in doppelt *ortho*-substituierten Anisolen, wenn die Methylgruppe wegen der Substituenten aus der Ebene des Arenrings herausgedreht ist^[70, 71]. Mit in situ erzeugtem Phenylcaesium konnten wir aber auch an unsubstituiertem Anisol einen nucleophilen Angriff beobachten^[72].

Für die Reaktivität von Etherbindungen bei einem nucleophilen Angriff durch 1,1-Diphenylhexyllithium gilt folgende Reihe^[54]: Allyl-O > Vinyl-O > Methyl-O > Aryl-O.

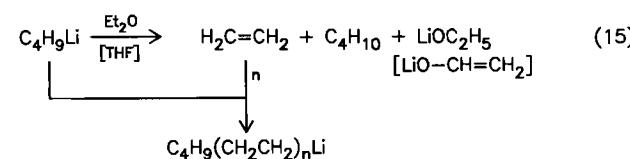
2.2. Sekundärreaktionen

Metallierter Dimethylether oder in der Methoxygruppe metallierte Alkyl-methyl-ether reagieren mit noch unverbrauchter Organolithium-Verbindung unter Methylen einschiebung in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung^[19]. Ausgehend von Hexyllithium haben wir in Dimethylether die Einschiebung von bis zu zehn Methyleneinheiten beobachtet^[28]. Dabei handelt es sich vermutlich um einen direkten Angriff der Alkyllithium-Verbindung $R''Li$ auf den α -metallierten Ether [Gl. (14)], ohne daß zwischendurch ein



freies Carben austritt^[73]. Mit dieser Vorstellung in Einklang ist der Befund^[28], daß diese Carben-Einschiebungen nur bei Methylethern zu beobachten waren; bei sekundären Alkoxyalkyllithium-Verbindungen $\text{ROCH}(\text{R}')\text{Li}$ ist der Angriff einer Alkyllithium-Verbindung $\text{R}''\text{Li}$ sowohl sterisch als auch induktiv gehindert, so daß intramolekulär ablaufende Reaktionen wie die α,β' -Eliminierung und die Wittig-Umlagerung sehr viel günstiger sind. Außerdem besteht bei diesen Verbindungen im allgemeinen die Möglichkeit zur α -Eliminierung mit anschließender intramolekularer 1,2-Hydridverschiebung (vgl. Schema 1B)^[21], wie dies vor allem bei β -deuteriertem Diethylether und β -deuteriertem Dibutylether nachgewiesen wurde^[28].

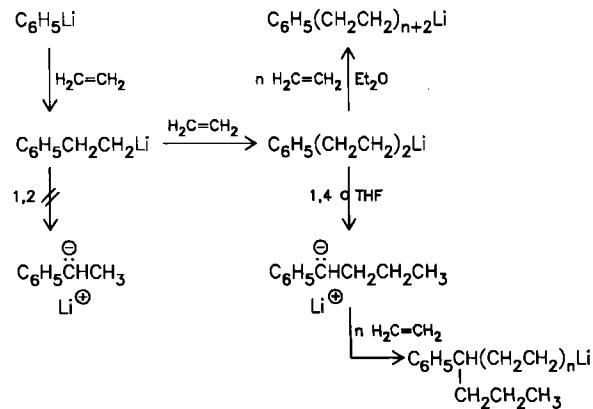
Dennoch haben wir – durch eine Zufallsentdeckung^[74] – auch bei der Zersetzung von Organolithium-Verbindungen in Diethylether und THF das allmähliche Auftreten höherer homologer Alkylolithium-Verbindungen beobachtet. Das systematische Studium^[27] dieser Sekundärreaktion ergab, daß sich mehrere Moleküle des primär gebildeten Ethylens nacheinander in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung eines Organolithium-Moleküls einschieben [Gl. (15)],



was einer carbanionisch initiierten Ethylen-Oligomerisierung entspricht, einer Reaktion, die man früher^[75] nur unter Anwendung von einigen hundert Atmosphären Druck für möglich gehalten hat. In *n*-Butyllithium wurden bis zu 12 Ethylenmoleküle eingeschoben (massenspektrometri-

scher Nachweis): Nach der Hydrolyse erhielt man – im Gegensatz zur Reaktion in Dimethylether – ausschließlich *n*-Alkane mit gerader Anzahl an C-Atomen^[27].

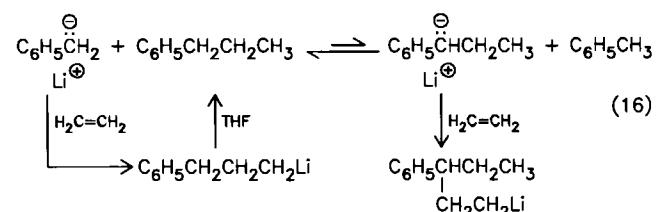
Die analoge Reaktion, ausgehend von sekundären und tertiären Alkyllithium-Verbindungen^[76] oder auch vom Naphthalin-Dianion^[77], kommt merkwürdigerweise nach einmaliger Einschiebung von Ethylen in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung zum Stillstand. Phenyllithium (Schema 7)



Schema 7. Einschiebung von Ethylen aus Et_2O und THF in die Li-C-Bindung von Phenyllithium.

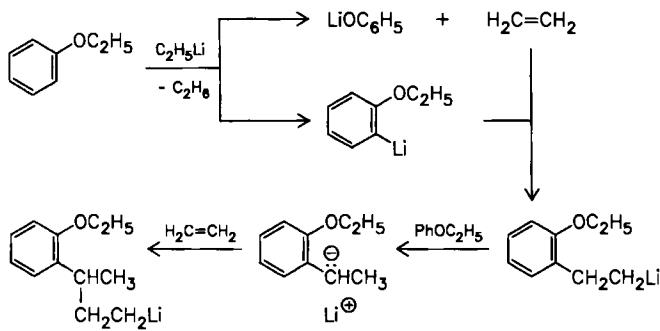
verhält sich wie *n*-Butyllithium, aber nur in Diethylether als Lösungsmittel; in THF kommt es nach zweimaliger Einschiebung von Ethylen in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung unter 1,4-Protonenverschiebung zur Bildung von 1-Phenylbutyllithium, das dann mit Ethylen weiterreagiert oder THF nucleophil angreift^[57]. Der intramolekulare Verlauf der Umlagerung wurde in einer späteren Studie gesichert^[58].

Die Bildung von 1-Phenylpropyllithium aus Benzyllithium und Ethylen in THF beruht jedoch – entgegen ursprünglicher Vorstellungen^[57] – nicht auf einer *intramolekularen* 1,3-Protonenverschiebung^[58], sondern auf einer *intermolekularen* Ummetallierung von Propylbenzol durch noch unverbrauchtes Benzyllithium [Gl. (16)]^[59]. Obwohl



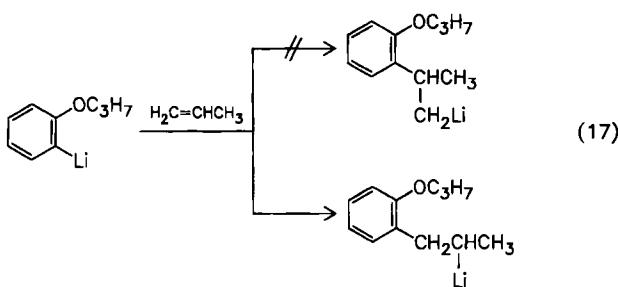
das Gleichgewicht stark auf der linken Seite liegt ($K^{293} = 1.1 \times 10^{-4}$), erhält man, da 1-Phenylpropyllithium sehr viel rascher als Benzyllithium mit Ethylen reagiert und somit stets aus dem Gleichgewicht entfernt wird, schließlich ganz überwiegend verzweigte Folgeprodukte^[59]

Verzweigte Produkte erhält man auch aus Ethyllithium in Phenetol^[43]. Sie leiten sich jedoch nicht von Ethyllithium, sondern von *o*-Ethoxyphenyllithium ab (Schema 8). Auch hier ist die Umlagerung (2-(*o*-Ethoxyphenyl)ethyllithium in 1-(*o*-Ethoxyphenyl)ethyllithium) *intermolekular*, da 1,2- ebenso wie 1,3-Protonenverschiebungen *intramolekular* nicht möglich sind^[58].



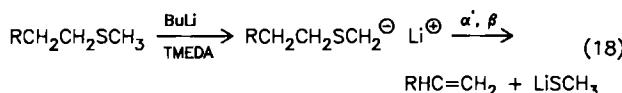
Schema 8. Verzweigte Produkte aus Phenetol und Ethyllithium.

Bei der entsprechenden, allerdings extrem langsam Reaktion von Phenyl-propyl-ether mit Ethyllithium wird das primär gebildete Propylen entgegen den Erwartungen so in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben, daß nicht die primäre, sondern die sekundäre Organolithium-Verbindung entsteht [Gl. (17)][49].

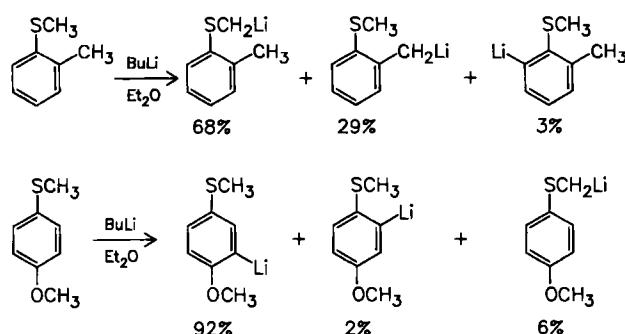


2.3. Spaltung von Thioethern

Thioether können von Organoalkalimetall-Verbindungen ebenfalls protophil und nucleophil gespalten werden, in ihrer Reaktivität unterscheiden sie sich jedoch deutlich von den Ethern. Hinzu kommt die Möglichkeit des thiophilen Angriffs, d.h. des nucleophilen Angriffs auf das Schwefelatom. Auffällig ist, mit welcher Leichtigkeit α , β -Eliminierungen selbst bei Alkyl-methyl-sulfiden ablaufen [Gl. (18)][78]. Dies liegt sicherlich an der besonders hohen



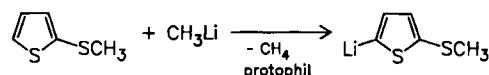
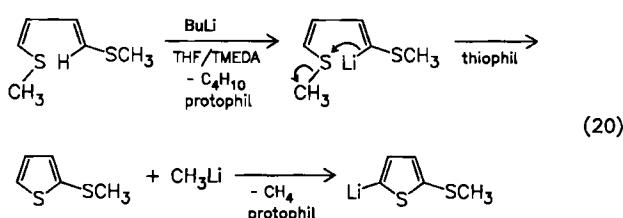
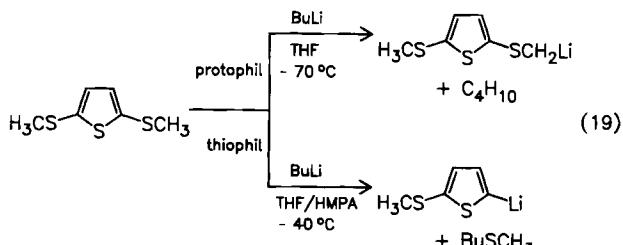
Acidität der Methylthiogruppe, die noch höher ist als die der Benzylgruppe (Schema 9)[79]. Die *ortho*-Positionen eines Arenrings werden durch SMe allerdings sehr viel weniger aktiviert als durch OMe (Schema 9)[80].



Schema 9. Reaktivitätsvergleiche ArylSMe/ArylMe und ArylSMe/ArylOMe.

Oft laufen protophile und nucleophile Spaltungen nebeneinander ab, so bei (1-Methylthioethyl)benzol gleichzeitig β -Eliminierung, Kupplung und Wittig-Umlagerung[81].

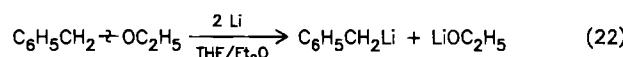
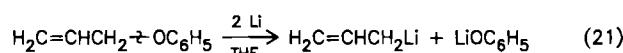
Bei der Metallierung von Benzyl-methyl-sulfid mit *n*-Butyllithium kann man sowohl die Kupplungsreaktionen als auch die Wittig-Umlagerung unterdrücken, wenn man statt in Diethylether als Lösungsmittel in Hexan unter Zusatz von TMEDA arbeitet[82]. Durch Variation des Lösungsmittels kann man auch erreichen, daß *n*-Butyllithium 2,5-Bis(methylthio)thiophen einmal protophil, das andere Mal thiophil angreift [Gl. (19)][83]. Manchmal sind auch protophile und thiophile Schritte hintereinandergeschaltet [Gl. (20)][84,85].



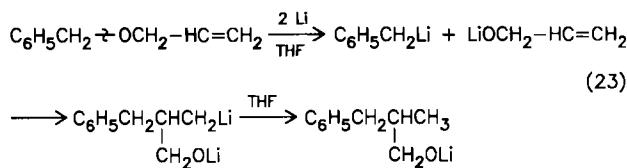
3. Etherspaltungen mit Alkalimetallen

3.1. Spaltungen mit Lithium

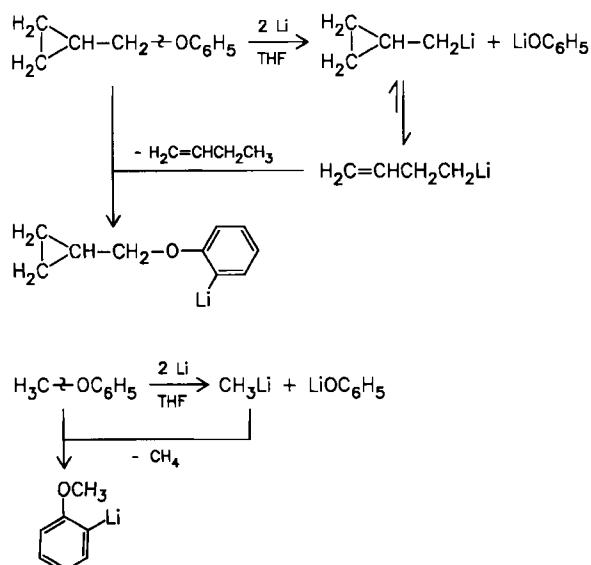
Die Spaltung gewisser Ether wie Allyl-[86] und Benzyl-ether[87] mit Lithium hat große Bedeutung für die Synthese mesomeriestabilisierter Organolithium-Verbindungen, die aus den entsprechenden Halogenverbindungen wegen der hier besonders stark auftretenden Wurtz-Kopplung nur sehr schwer zugänglich sind [Gl. (21) und (22)].



Um festzustellen, ob die Allyl- oder die Benzyl-Sauerstoff-Bindung leichter gespalten wird, haben wir den Allyl-benzyl-ether unter den gleichen Bedingungen mit Lithium in THF umgesetzt[88], erhielten jedoch dabei weder Allyl- noch Benzyllithium. Zwar wird die Benzyl-Sauerstoff-Bindung gespalten, doch addiert sich das primär gebildete Benzyllithium an das Beiprodukt Lithium-allylalkoholat zu einem Addukt [Gl. (23)][89], dessen Lithium-Kohlenstoff-Bindung erwartungsgemäß in THF nicht stabil ist[88]. Beim Ersatz der Allylgruppe in Allyl-phenyl-ether durch die Cyclopropylmethylgruppe isolierten wir nicht analog



zu (21) die primär gebildete Alkyllithium-Verbindung^[90]. Sie lagert sich vielmehr in Homoallyllithium um, das im Gegensatz zu Allyllithium so stark basisch ist, daß es den Phenylring des Edukts in *ortho*-Stellung deprotoniert (Schema 10)^[90]. Eine prinzipiell ähnliche Reaktionsweise

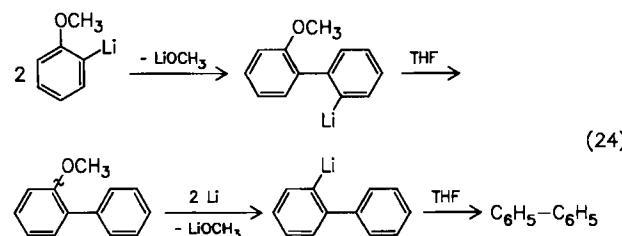


Schema 10. *ortho*-Metallierung als Folgereaktion bei der Umsetzung von Alkyl-aryl-ethern mit Lithium.

haben wir bei Anisol festgestellt (Schema 10)^[90]. Daß diese *ortho*-Metallierung nicht schon früher erkannt worden ist^[91], liegt wohl an der Aufarbeitung durch Hydrolyse. Unsere Beobachtungen wurden jedoch später bestätigt – auch bei der Spaltung von Diphenylether mit Lithium^[92].

Zur Spaltung weniger reaktiver Ether ist es übrigens oft günstig, die Elektronenübertragung durch Zusätze wie Biphenyl^[90-93], Naphthalin^[92, 93], Phenanthren^[92] oder auch Pyridin^[94] zu katalysieren. Auf diese Weise gelang sogar die Spaltung von THF^[91].

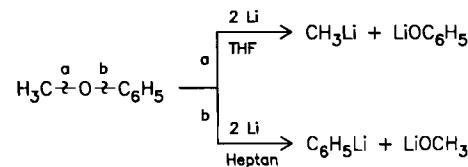
Bei der Spaltung von Anisol mit Lithium in THF haben wir auch dann Biphenyl gefunden, wenn es nicht zur Erleichterung der Elektronenübertragung zugesetzt worden war, vor allem wenn bei relativ hoher Konzentration (> 3 molar) gearbeitet wurde^[48]. Es entsteht über 2-Methoxybiphenyl [Gl. (24), vgl. auch Schema 5], bei dem – wie ein



Kontrollversuch zeigte – unter den gewählten Bedingungen ausschließlich die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten

wird^[48]. Eine Arin-Zwischenstufe konnte ausgeschlossen werden, da aus 4-Methylanisol nur 3,4'-Bitolyl und kein 3,3'-Bitolyl entsteht^[48].

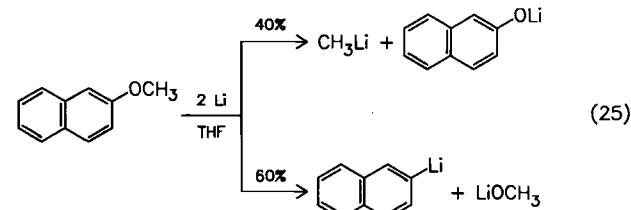
Grob vereinfachend kann man sagen, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Anteil an Aryl-Sauerstoff-Spal-tung im allgemeinen um so höher ist, je ausgedehnter das aromatische System ist. Auch bei Anisol (Schema 11) fin-



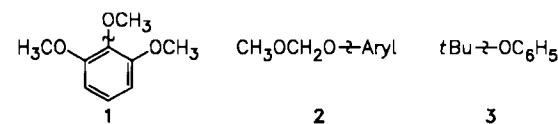
Schema 11. Lösungsmitteleinfluß auf die Spaltung von Anisol mit Lithium.

den wir nicht ausschließlich Spaltung der Methyl-Sauerstoff-Bindung, sie dominiert aber mit über 80% - wenigstens in THF als Lösungsmittel^[48]. Wie wichtig das Lösungsmittel ist, kann der Beobachtung entnommen werden, daß in Heptan fast nur noch die Phenyl-Sauerstoff-Bindung gespalten wird; die Reaktion mit Lithiumpulver ist aber bei Raumtemperatur selbst nach 14 Tagen erst zu 75% abgelaufen^[72].

Die Methoxynaphthaline liegen hinsichtlich der Regioselektivität der Spaltung in THF [Gl. (25)] zwischen Anisol

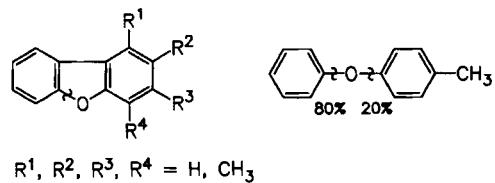


und 2-Methoxybiphenyl. Im Unterschied zu Anisol werden die Ausgangsverbindungen durch die entstehenden Organolithium-Verbindungen nicht metalliert. Dies liegt vermutlich daran, daß die Spaltung hier sehr viel rascher ist als die Metallierung, erkennbar bereits am exothermen Charakter der Reaktion^[48]. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Befund^[92], daß Diphenylether nur dann *ortho*-metalliert wird, wenn Lithium-Naphthalin im Unterschluß verwendet wird. Ursache dürfte auch hier die Konkurrenz zwischen Spaltung und Metallierung sein. Nerolin (Ethyl-2-naphthyl-ether) wird übrigens mit Lithium-Naphthalin anstelle von Lithium in THF bevorzugt an der Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten, so daß zu über 90% β -Naphthol erhalten wird^[95]. Eine deutlich überwiegende Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung findet man – auch in THF als Lösungsmittel – immer dann, wenn die Methylgruppe aus der Ebene des aromatischen Systems herausgedreht ist (1)^[48] oder wenn sie durch eine Methoxymethylgruppe (2) oder eine andere Acetalgruppe (z. B. Tetrahydropyranylether) ersetzt ist (Schema 12)^[96]. Eine *tert*-Butyl-



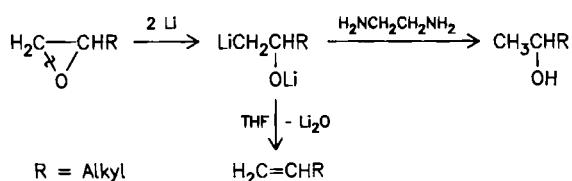
Schema 12. Verbindungstypen, bei denen eine der C – O-Bindungen deutlich bevorzugt gespalten wird.

gruppe hat den umgekehrten Einfluß: Es überwiegt die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung^[48, 96], bei 3 z. B. zu 99%^[48]. Struktur- und Lösungsmitteleinflüsse auf die Regioselektivität der Spaltung werden später noch ausführlicher diskutiert. Bereits jetzt sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei methylsubstituierten Dibenzofuranen^[97] und Diphenylethern^[98] bevorzugt die Bindung zwischen dem unsubstituierten Ring und dem Sauerstoffatom gespalten wird (Schema 13).



Schema 13. Spaltungsrichtung bei unsymmetrisch substituierten Diarylthern.

Die primär gebildete Organolithium-Verbindung entzieht sich natürlich dem Nachweis, wenn man in Ethylen-diamin^[98], Ethylamin^[99] oder auch Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)^[95, 100] als Lösungsmittel arbeitet. Bei Epoxiden erhält man sogar unterschiedliche Produkte, je nachdem, ob für die Spaltung mit Lithium protische oder aprotische Solventien verwendet werden (Schema 14).

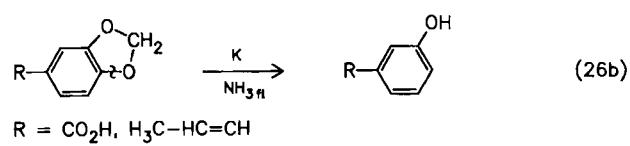
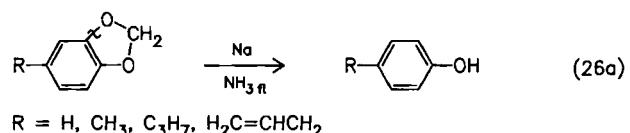


Schema 14. Lösungsmitteneinfluß auf die isolierbaren Produkte bei der Spaltung von Epoxiden mit Lithium.

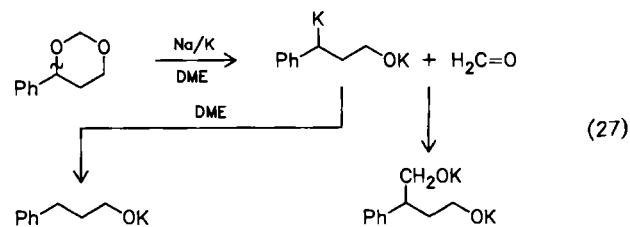
Während das β -Lithioalkoholat durch Ethylen-diamin zum Alkohol protoniert wird^[101, 102], spaltet sich in siedendem THF Lithiumoxid ab, und es entsteht das entsprechende Alken^[103]. Nur mit Lithium-Biphenyl oder -Naphthalin bei -80°C ist es gelungen, die β -Lithioalkoholate unzersetzt zu synthetisieren und mit Elektrophilen zu derivatisieren^[93]. Für $R = C_6H_5$ ^[93], $CO_2C_2H_5$ ^[93] oder $C\equiv CH$ ^[104] wird die in Schema 14 nicht gekennzeichnete C—O-Bindung des Epoxidrings gespalten.

3.2. Spaltungen mit den höheren Alkalimetallen

Zahlreiche Etherspaltungen wurden schon vor Jahren mit Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak^[105-112] oder HMPA^[113-116] durchgeführt. Selbstverständlich lassen sich dabei keine Organoalkalimetall-Verbindungen isolieren, da diese sofort vom Lösungsmittel protoniert werden. Alkyl-aryl-ether werden in der Regel zu Phenolen entalkyliert (Alkyl-Sauerstoff-Spaltung); die Leichtigkeit der Alkylspaltung fällt in der Reihe $PhCH_2 > CH_3 > nPr, iPr$ ^[109, 116]. Bei Acetalen wird die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten, und zwar besonders leicht in *meta*-Stellung zu Elektronendonor- [Gl. (26a)] und in *para*-Stellung zu Elektronen-

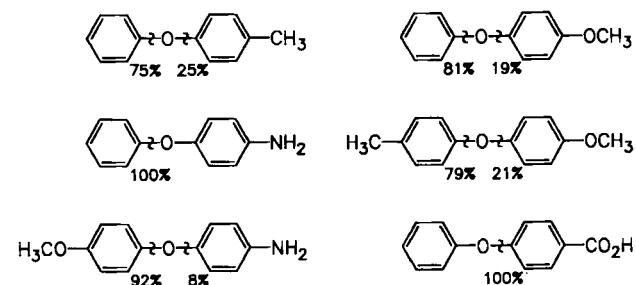


tronen-Acceptor-substituenten [Gl. (26b)]^[107, 109]. Die Methylenoxygruppe tritt als Formaldehyd aus, wie die Reaktion (27) zeigt (DME = Dimethoxyethan), bei der Formaldehyd teilweise in das Primärprodukt eingebaut wird^[117]. Offenkettige Acetale werden ganz entsprechend zerlegt^[109].



Nerolin liefert in HMPA ein nahezu 1:1-Gemisch aus Naphthalin und β -Naphthol^[114]. Analog reagiert 1-Methoxy-naphthalin mit Kalium in DME/THF^[95].

Bei Diphenylethern beeinflussen die Substituenten die Spaltungsrichtung (Schema 15): Elektronendonorsubstituenten

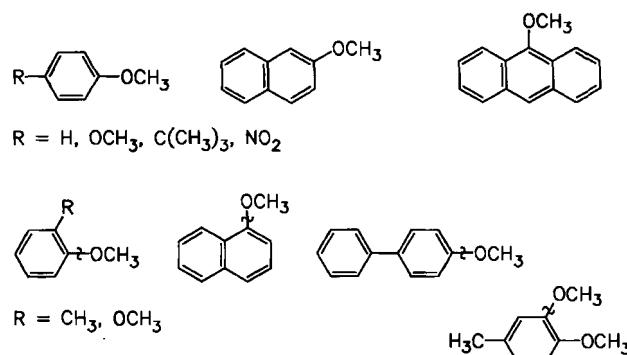


Schema 15. Substituenteneinfluß auf die Spaltungsrichtung bei Diphenylethern.

enten verringern in der Reihe $p-CH_3 < p-OCH_3 < p-NH_2$ die Tendenz zur Lösung der Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem substituierten Ring, Elektronenacceptor-substituenten wie $p-CO_2H$ dagegen erhöhen sie^[105, 106].

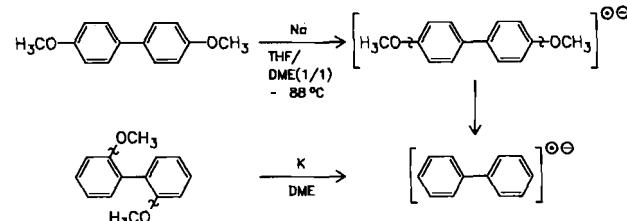
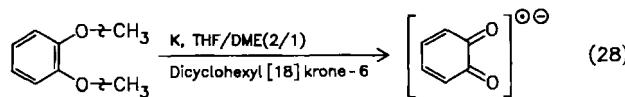
Führt man die Reaktion von Diarylthern^[118] oder Dibenzofuran^[119] mit Alkalimetallen in Ethern wie DME oder THF durch, läßt sich das primär gebildete Radikal-anion ESR-spektroskopisch nachweisen, während dies bei Aryl-*methyl*-ethern nicht immer möglich ist. Nur bei sechs der elf untersuchten Ether (Schema 16) konnten wir nach Reduktion mit Kalium in THF bei 170 K das ESR-Spektrum des ursprünglichen Radikal-anions $\text{Ar}yLOCH_3^{\bullet\bullet}$ beobachten, in den übrigen Fällen war es das des entsprechenden Spaltungsprodukts $\text{Ar}yH^{\bullet\bullet}$ ^[120].

Aus diesen Befunden ergab sich eine bemerkenswerte Abhängigkeit der Stabilität des primär entstehenden Radikal-anions $\text{Ar}y\text{LOCH}_3^{\bullet\bullet}$ von der nach *Hückel* berechneten Bindungsordnung der Aryl-Sauerstoff-Bindung. Sobald die π -Bindungsordnung kleiner als 0.19 ist, lassen sich selbst bei tiefen Temperaturen (170 K) nur noch die ESR-Spektren der Radikal-anionen $\text{Ar}y\text{H}^{\bullet\bullet}$ beobachten^[120].



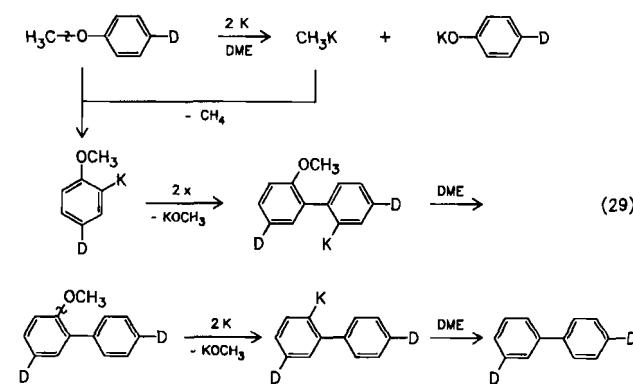
Die Bedeutung der π -Bindungsordnung zeigt sich auch daran, daß in 3,4-Dimethoxytoluol (4-Methylveratrol) nur die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten wird, für die eine π -Bindungsordnung von 0.169 errechnet wurde, während die Bindung mit einer π -Bindungsordnung von 0.196 unversehrt bleibt^[120]. Ein Grenzfall ist das 9-Methoxyanthracen mit einer π -Bindungsordnung von 0.197. Hier konnte man sehr schön zeigen, daß die Stabilität des Radikal-anions auch vom Gegenion abhängt, und zwar nimmt die Zerfallsbereitschaft in der Reihe Lithium > Natrium > Kalium > Rubidium > Cäsium ab. Während mit Lithium selbst bei niedrigen Temperaturen das ESR-Spektrum des Anthracen-Radikal-anions erhalten wird, beobachtet man mit Natrium zwischen –110°C und –30°C noch das Radikal-anion des Ausgangs-ethers, bei Raumtemperatur dann aber $\text{Ar}y\text{H}^{\bullet\bullet}$. Mit Kalium und Cäsium als Gegenionen schließlich ist das Radikal-anion von 9-Methoxyanthracen bei Raumtemperatur längere Zeit stabil, und das ESR-Spektrum von $\text{Ar}y\text{OCH}_3^{\bullet\bullet}$ wird erst allmählich – bei Cäsium langsamer als bei Kalium – durch das des Anthracen-Radikal-anions ersetzt^[120]. Auch bei Dibenzofuran hatte man beobachtet, daß das Radikal-anion mit Lithium als Gegenion 25mal rascher zerfällt als mit Cäsium^[119].

Veratrol liefert in Gegenwart von Dicyclohexyl[18]kro-ne-6 das Radikal-anion von *o*-Benzochinon, d. h. daß beide Methyl-Sauerstoff-Bindungen gespalten werden [Gl. (28)]^[121]. Beide Aryl-Sauerstoff-Bindungen werden dagegen



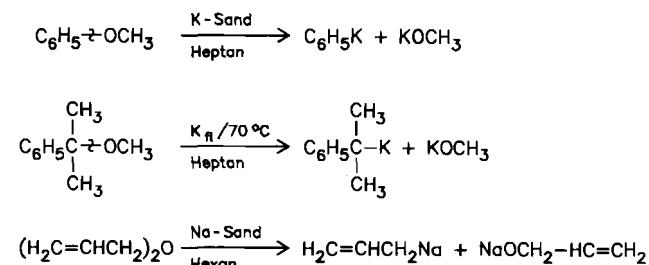
Schema 17. Etherspaltung bei methoxy-substituierten Biphenylen.

ner der diskutierten Mechanismen mit dem Ergebnis der Isotopenmarkierung in Einklang zu bringen war^[123]. Falls unsere beim Lithium entwickelten Vorstellungen auf die Reaktionsweise der höheren Alkalimetalle übertragbar sind, wäre das merkwürdige Verhalten („strange behavior“)^[124] von Anisol problemlos erklärbar und der Mechanismus gemäß Gleichung (29) zu formulieren. Die Proto-



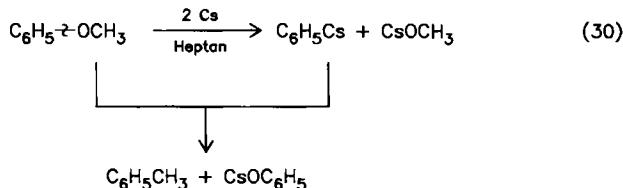
nen für die Zersetzung der intermediär auftretenden Biphenyl-alkalium-Verbindungen können selbstverständlich auch von Anisol kommen; wurde DME durch Perdeutero-DME ersetzt, fand man kein aus dem Lösungsmittel stammendes Deuterium in Biphenyl^[123].

Für die Synthese mesomeriestabilisierter Organonatrium- und -kalium-Verbindungen – mit Ausnahme der Benzhydryl- und Trityl-Verbindungen^[125] – in präparativem Maßstab sind Ether wie THF oder DME als Lösungsmittel ungeeignet, da Wurtz-Kopplungen^[125], Wittig-Etherumlagerungen^[126] und andere Sekundärreaktionen^[127] sowie bei stark basischen Verbindungen Protonierungen^[117, 125] auftreten können. Wittig-Etherumlagerungen wurden auch in HMPA beobachtet^[114]. Die besten Lösungsmittel sind daher aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan^[128] und Heptan^[129, 130]; anders als in THF wird jedoch hier die Phenyl-Sauerstoff-Bindung (Schema 18) von Anisol gespalten^[130].



Schema 18. Synthese einiger Organonatrium- und -kalium-Verbindungen.

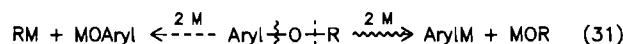
Bei der Synthese von Allyl- und Benzyltrimethylsilan aus Allyl- bzw. Benzylnatrium ist es offenbar selbst in *n*-Decan oder Toluol als Lösungsmittel günstiger, die Ether-spaltung bereits in Gegenwart von Chlortrimethylsilan durchzuführen^[131]. Eine Sekundärreaktion, die allerdings erst bei 60°C in größerem Umfang auftritt, haben wir bei der Spaltung von Anisol mit Cäsium in Heptan beobachtet^[72]: Phenylcäsium greift dabei die Methoxygruppe von Anisol nucleophil unter Bildung von Toluol und Cäsiumphenolat an [Gl. (30)].



3.3. Einflüsse auf die Spaltungsrichtung bei Alkyl-aryl-ethern

3.3.1. Struktureinflüsse

Bei der Reduktion von Alkyl-aryl-ethern mit Alkalimetallen kann sowohl die Alkyl-Sauerstoff- als auch die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten werden. In den meisten Fällen beobachtet man beide Spaltungen [Gl. (31)]. Im ESR-



Spektrum sieht man nur den Verbindungstyp, der auf die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung zurückgeht, und sein Anteil noch so klein, da das bei der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung entstehende Phenolat kein Radikal-anion bildet und sich daher dem Nachweis entzieht. Nur so ist es zu verstehen, daß bei der Reduktion von Anisol mit Kalium in DME^[123] eine unbedeutende Sekundärreaktion, die zu Biphenyl führt [siehe Gl. (29)], im ESR-Spektrum zu beobachten ist, während die Hauptreaktion - Spaltung der Methyl-Sauerstoff-Bindung zu Methylkalium und Kaliumphenolat - unerkannt bleibt. Einflüsse auf die Regioselektivität der Spaltung lassen sich daher nur dann studieren, wenn alle Spaltprodukte analytisch erfaßt werden.

Dazu haben wir ausgehend von Anisol den Alkylrest systematisch variiert und die Produkte der Spaltung (jeweils gleiche Bedingungen, Lithiumpulver in siedendem THF, 2 h) gaschromatographisch analysiert^[48] (Tabelle 1). Es

Tabelle 1. Regioselektivität der Spaltung von Alkyl-phenyl-ethern mit Lithium in THF [37].

R	% C ₆ H ₅ O-CH ₃	% C ₆ H ₅ -OR
CH ₃	82	18
C ₂ H ₅	59	41
CH(CH ₃) ₂	84	16
C(CH ₃) ₃	99	1

fällt auf, daß der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bei Phenol ein Minimum durchläuft. Den prinzipiell glei-

chen Gang haben wir bei den entsprechenden Alkyl-naphthal-etheren festgestellt, allerdings ist bei ihnen die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung grundsätzlich weniger dominant (Tabelle 2). Wichtig ist auch die Beobachtung, daß zwischen

Tabelle 2. Regioselektivität der Spaltung von Alkyl-naphthal-etheren mit Lithium in THF [37].

R	% NaphthylO-CH ₃		% Naphthyl-OR	
	α	β	α	β
CH ₃	36	40	64	60
C ₂ H ₅	2	1	98	99
CH(CH ₃) ₂	57	53	43	47
C(CH ₃) ₃	87	97	13	3

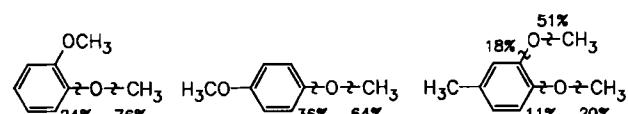
der Geschwindigkeit der Reaktion und dem Spaltungsverhältnis kein Zusammenhang besteht. So werden die Ethyl- und Isopropyl-naphthal-ether in einem 1:1-Gemisch von Lithium im Unterschub etwa gleich rasch zersetzt, obwohl sie völlig verschiedene Spaltungsmuster zeigen^[48].

Substituenten am Arenring haben ebenfalls Einfluß auf die Spaltungsrichtung, wie an den Kresolethern gezeigt werden konnte^[48] (Tabelle 3). Während die *para*-Verbin-

Tabelle 3. Einfluß der Methylposition auf die Spaltung von Kresolethern mit Lithium in THF [37].

H ₃ C-C ₆ H ₄ -OCH ₃	% C ₇ H ₇ O-CH ₃	% C ₇ H ₇ -OCH ₃
<i>ortho</i>	91	9
<i>meta</i>	68	32
<i>para</i>	79	21

dung mit Anisol vergleichbare Werte liefert, ist der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bei der *ortho*-Verbindung deutlich höher, bei der *meta*-Verbindung deutlich niedriger. Durch Einführung einer zweiten Methoxygruppe in Anisol, vor allem in *para*-Position, nimmt der Anteil der Aryl-Sauerstoff-Spaltung stark zu (Schema 19). Darüber

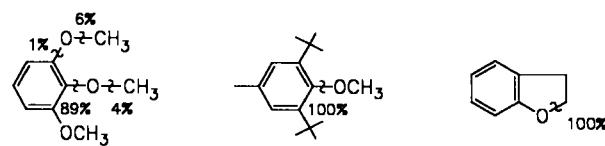


Schema 19. Spaltungsrichtung in substituierten Anisolen.

hinaus haben wir festgestellt, daß Veratrol siebenmal schneller gespalten wird als Anisol^[48]. Besonders interessant ist der Einfluß der zusätzlichen Methylgruppe in 4-Methylveratrol, durch die beide Spaltungsweisen, d. h. sowohl die Alkyl- als auch die Aryl-Sauerstoff-Spaltung, in der *meta*-Stellung begünstigt werden (Schema 19)^[48]. Nur das Produkt einer der vier Spaltungsweisen war nach der Umsetzung mit Kalium in THF im ESR-Spektrum zu erkennen^[120].

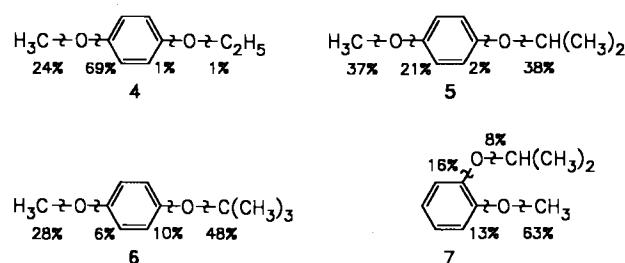
Aryl-methyl-ether, deren Methoxygruppe aufgrund von zwei *ortho*-Substituenten aus der Ebene des Arenrings herausgedreht ist^[132], zeigen ganz überwiegend Aryl-Sauerstoff-Spaltung (Schema 20)^[48] - auch bei der Reduktion

mit Kalium in DME^[72]. Ist dagegen die ebene Anordnung wie bei 2,3-Dihydrobenzo[b]furan fixiert, so wird – bei insgesamt stark verminderter Reaktivität – ausschließlich die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten (Schema 20)^[72].



Schema 20. Sterische Einflüsse auf die Spaltungsrichtung bei Alkyl-arylethern.

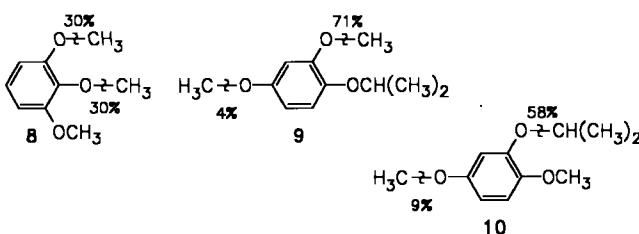
Ein Gemisch aus vier Produkten – und zusätzlich Folgeprodukte wie Benzol und Phenol – erhält man aus den gemischten Diethern 4–7 mit Hydrochinonen als Aryl-Komponente bei der Reduktion mit Lithiumpulver in THF (Schema 21)^[48]. Von besonderem Interesse ist dabei der



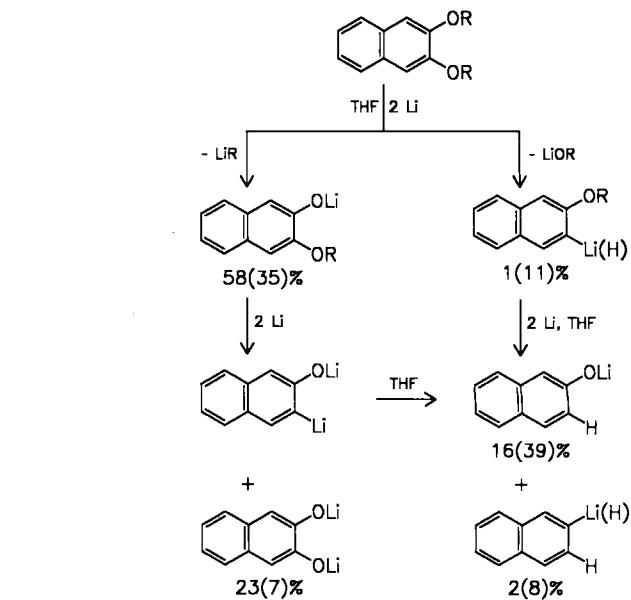
Schema 21. Spaltungsmuster bei Diethern mit Hydrochinonen als Aryl-Komponente.

Methyl-isopropyl-*p*-hydrochinon-diether 5, da die Spaltungsmuster von Methyl- und Isopropyl-phenyl-ether sehr ähnlich sind (vgl. Tabelle 1). Tatsächlich werden die beiden Alkyl-Sauerstoff-Bindungen in 5 nahezu gleich häufig gespalten, nicht dagegen die beiden Aryl-Sauerstoff-Bindungen; für den entsprechenden *o*-Hydrochinondiether 7 gilt gerade das Umgekehrte^[48].

Mit Natrium in HMPA wird sowohl bei 5 als auch bei 7 und beim *m*-Isomer bevorzugt die Methylgruppe und nicht die Isopropylgruppe abgespalten^[116]. Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung spielt in diesem Lösungsmittel erwartungsgemäß keine Rolle, so daß die Ausbeute an den entsprechenden Isopropyl-Halbetheren von *p*-Hydrochinon, Brenzcatechin bzw. Resorcin zwischen 72 und 93% liegt^[116]. In HMPA läßt sich sogar das Trimethoxybenzol 8 teilweise entalkylieren; die beiden unterschiedlichen Methyl-Sauerstoff-Bindungen werden allerdings nur zu je 30% gespalten^[116].



tet (Schema 22), die jedoch nicht über β -Naphthol verläuft, da dieses – wie in einem unabhängigen Versuch gezeigt werden konnte – nicht gespalten wird^[48].

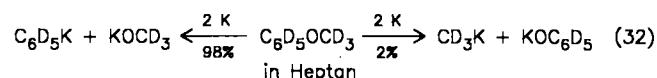


Schema 22. Spaltung von 2,3-Dialkoxy-naphthalinen. Die Produktverhältnisse gelten für $R = \text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$.

3.3.2. Einfluß des Lösungsmittels

Nachdem Beispiele dafür bekannt waren, daß das Lösungsmittel auf die Regioselektivität der Spaltung einen großen Einfluß hat^[133], haben wir die Spaltung von Anisol mit Kaliumpulver und Natrium/Kalium-Legierung in verschiedenen Lösungsmitteln systematisch untersucht^[72]. In der Tat kann man allein durch die Wahl des Lösungsmittels die Spaltungsrichtung von reiner Aryl-Sauerstoff-Spaltung auf nahezu 100% Alkyl-Sauerstoff-Spaltung verschieben.

Bei der Spaltung in Heptan als Lösungsmittel konnten wir weder mit Kaliumpulver noch mit Natrium/Kalium-Legierung mehr als 2–3% Phenol nachweisen [Gl. (32)].



Der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung blieb so niedrig, auch wenn man die Reaktionstemperatur auf 60–65°C erhöhte. Man könnte einwenden, daß diese Spuren von Phenol auch durch Oxidation von Phenylkalium durch kleine Mengen Luftsauerstoff entstanden sein könnten. Deshalb haben wir nach der Deuteriolyse auch die gasförmigen Reaktionsprodukte massenspektrometrisch analysiert und tatsächlich Methan – ausgehend von Perdeuterioanisol CD_4 – in Spuren nachweisen können^[72].

Die Situation ändert sich vollkommen, wenn dem Heptan auch nur kleine Mengen THF zugesetzt werden (Tabelle 4). Schon ein Zusatz von 1 mmol THF pro mmol Kalium erhöht den Phenolanteil auf 13%^[72]. Besonders interessant ist der Befund, daß der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung in reinem THF von 96% auf 71% zurückgeht, wenn man bei 65°C statt bei 20°C arbeitet^[72]. Noch wirksamer als THF fördert DME die Methyl-Sauerstoff-Spal-

Bei 1,2,4-Trialkoxybenzolen wird stets die Alkylgruppe in 2-Stellung bevorzugt abgespalten – auch wenn es eine Isopropylgruppe ist (vgl. 9 und 10)^[116].

Bei 2,3-Dialkoxy-naphthalinen haben wir in größerem Maß die weitere Reduktion der Primärprodukte beobach-

Tabelle 4. Einfluß steigender Mengen THF auf die Regioselektivität der Spaltung von 25 mmol Anisol mit 25 mmol Natrium/Kalium-Legierung in 25 mL Lösungsmittel bei Raumtemperatur [63].

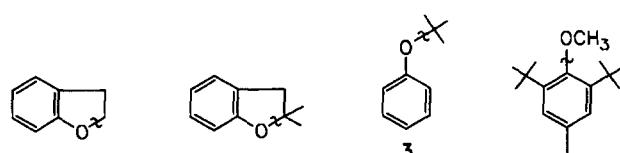
THF	% $C_6H_5O\ddot{C}H_3$	% $C_6H_5\ddot{C}OCH_3$
0%	2	98
25 mmol (ca. 7%)	13	87
50%	89	11
100%	96	4

tung. In reinem DME als Lösungsmittel wird nach der Hydrolyse nur noch 1% Benzol gefunden^[72].

Eine Überraschung brachte TMEDA als Lösungsmittel. Ein Zusatz von 5 mmol pro mmol Kalium in Heptan brachte die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erst auf 32%, und selbst in reinem TMEDA lag sie nur bei 49%^[72]. Dieser Befund wird bei den Überlegungen zum Mechanismus der Etherspaltungen (siehe Abschnitt 3.4) eine große Rolle spielen.

Eine starke Zunahme des Anteils an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung wurde auch beim Übergang von THF zu THF/HMPA (1/1) festgestellt: bei der Spaltung von α -Naphthyl-decyl-ether mit Kalium von 29 auf 63% und bei der von β -Naphthyl-decyl-ether von 30 auf 56%^[134]. Bei der Spaltung dieser Decylether mit Natrium und beim Übergang von THF/Biphenyl auf THF/HMPA als Lösungsmittel war die Steigerung sogar noch größer: von 18 auf 92% bzw. von 34 auf 92%; bei *p*-Biphenylyl-decyl-ether von 5 auf 83%^[134].

Es gibt jedoch Ether, bei denen die Spaltungsrichtung vom Lösungsmittel völlig unbeeinflußt bleibt (Schema 23).



Schema 23. Ether, bei denen die Spaltungsrichtung nicht durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflußt wird.

So zeigen 2,3-Dihydrobenzo[b]furan, 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzo[b]furan und *tert*-Butyl-phenyl-ether 3 in allen verwendeten Lösungsmitteln – Heptan, THF, DME – mit Kalium reine Alkyl-Sauerstoff-Spaltung, während 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl-anisol (siehe auch Schema 20) sogar in DME ausschließlich an der Aryl-Sauerstoff-Bindung angegriffen wird^[72]. Alle diese Ether reagieren in Heptan bei Raumtemperatur auch mit Kaliumpulver äußerst träge, so daß oft längeres Erhitzen auf 80–90°C notwendig wird.

3.3.3. Einflüsse des Metalls

Im Gegensatz zum Lösungsmittel, das bei Anisol einen drastischen Einfluß auf die Spaltungsrichtung hat, beein-

flußt das Alkalimetall (Lithium bis Rubidium) die Regioselektivität der Spaltung nicht signifikant; Cäsium fällt etwas aus der Reihe^[72]. Selbstverständlich findet man starke Unterschiede in der Reaktivität, und es ist erstaunlich, daß Anisol in Heptan bei Raumtemperatur mit Lithiumpulver überhaupt reagiert – weitestgehend unter Spaltung der Phenyl-Sauerstoff-Bindung.

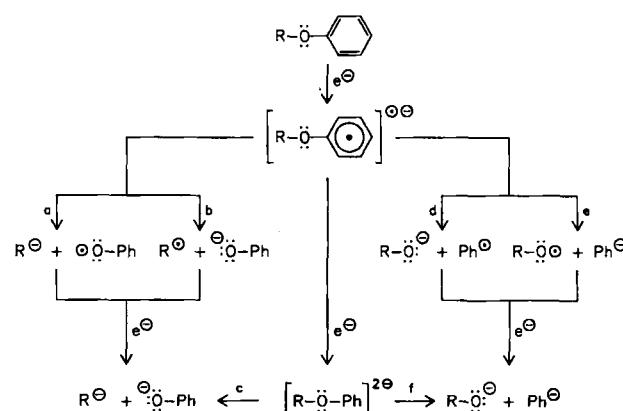
Rubidium spaltet wie Kalium, d. h. in Heptan 98:2 zu Gunsten der Aryl-Sauerstoff-Spaltung, in DME dagegen ist das Verhältnis 7.5:92.5^[72].

Cäsium verhält sich in Heptan nur bei Raumtemperatur wie Kalium. Bei 60°C greift das primär gebildete Phenyl-cäsium das Ausgangsmaterial nucleophil an; es entstehen Toluol und Cäsiumphenolat [vgl. Gl. (30)]^[72]. Ein deutlicher Unterschied zwischen Kalium und Cäsium besteht auch in THF als Lösungsmittel. Während mit Kalium der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung von 96 auf 71% abnimmt, wenn man die Temperatur von 20 auf 65°C erhöht, ist es hier gerade umgekehrt: Der Anteil an Methyl-Sauerstoff-Spaltung erhöht sich mit steigender Temperatur von 39 (20°C) auf 62% (60°C)^[72].

Größere Unterschiede hinsichtlich der Regioselektivität hat man bei der Spaltung von Aryl-decyl-ethern mit Lithium, Natrium oder Kalium in THF beobachtet, wobei allerdings Biphenyl als Katalysator zugesetzt wurde^[134] (Tabelle 5). Auffällig sind die große Differenz zwischen dem α - und dem β -Naphthylether, die bei unseren Untersuchungen nie zutage trat, sowie das abweichende Verhalten von *p*-Biphenylyl-decyl-ether. Bei den Naphthylethern sind die Ergebnisse mit Lithium und Kalium sehr ähnlich, beim Biphenylether dagegen die mit Natrium und Kalium.

3.4. Vorstellungen zum Mechanismus

Über den Mechanismus der Etherspaltung mit Alkalimetallen (Schema 24) gibt es diametrale Ansichten. Un-



Schema 24. Vorschläge zum Mechanismus der Etherspaltung mit Alkalimetallen.

Tabelle 5. Einfluß des Metalls auf die Regioselektivität der Spaltung von Aryl-decyl-ethern in THF/Biphenyl [125].

Metall	% NaphthylO $\ddot{C}C_{10}H_{21}$ α	% NaphthylO $\ddot{C}C_{10}H_{21}$ β	% Naphthyl $\ddot{C}OC_{10}H_{21}$ α	% Naphthyl $\ddot{C}OC_{10}H_{21}$ β	% <i>p</i> -BiphenylylO $\ddot{C}C_{10}H_{21}$	% <i>p</i> -Biphenylyl $\ddot{C}OC_{10}H_{21}$
Li	54	36	46	64	69	31
Na	18	34	82	66	5	95
K	54	44	46	56	7	93

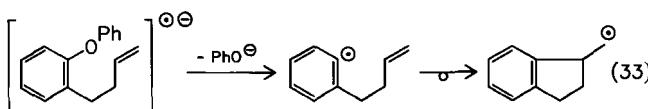
strittig ist lediglich die primäre Bildung eines Radikalansions, das sich ja in einigen Fällen auch ESR-spektroskopisch nachweisen lässt. Das Radikal anion kann dann auf vier Arten (a, b, d, e) in ein Radikal und ein Anion zerfallen, oder es kann vor dem Zerfall noch ein zweites Elektron zum entsprechenden Dianion aufnehmen. Der Zerfall dieses Dianions in zwei Anionen, der nach zwei Richtungen (c, f) möglich ist, vervollständigt die Palette der denkbaren Mechanismen.

Bei Alkyl-aryl-ethern resultiert aus den Wegen a-c die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung, aus den Wegen d-f die der Aryl-Sauerstoff-Bindung. Sämtliche Reaktionsmechanismen außer Weg e werden diskutiert. Grund für die Verwirrung ist oft das Anführen thermodynamischer Gesichtspunkte – Stabilitätsbetrachtungen an den Endprodukten – obwohl die Reaktion mit Sicherheit kinetisch kontrolliert ist.

So wurde z. B. für die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung mit folgender Argumentation Weg a postuliert^[123]: Das Phenol-Radikal anion ist stabiler als das Anisol-Radikal anion, weil das Ethyl-Anion weniger stabil ist als das Methyl-Anion.

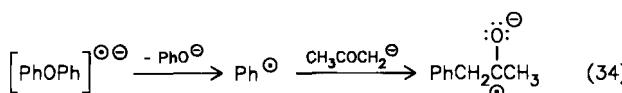
Häufiger wird jedoch Weg b diskutiert^[92, 134, 135] – auch aufgrund elektrochemischer Befunde^[136, 137]. Eine andere Gruppe^[116] ist der Ansicht, daß Weg b zwar bei Alkyl-aryl-sulfiden beschritten wird, nicht dagegen bei Alkyl-aryl-ethern; für deren Spaltung wird der Weg c über das Dianion gefordert. Der Dianion-Mechanismus (Weg c) ist es auch, der in den älteren Arbeiten^[91, 108, 109, 114] für die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung favorisiert wird, ebenso wie für die Alkyl-Schwefel-Spaltung bei Thioanisol^[138], die allerdings in manchen Lösungsmitteln wie Benzol bis zu 10% nach Weg b ablaufen soll^[138].

Das Dianion erfreut sich auch großer Beliebtheit als Zwischenstufe der Aryl-Sauerstoff-Spaltung nach Weg f, und zwar sowohl bei Diarylethern^[118] als auch bei Alkyl-aryl-ethern^[134]. Mehr Anhänger hat jedoch der Einelektronen-Mechanismus über Weg d^[92, 119, 123, 139] – auch für die Spaltung der Aryl-Schwefel-Bindung^[116, 140, 141]. Durch elektrochemische Reduktion eines geeignet substituierten Diphenylethers konnte das intermediär auftretende Aryl-Radikal sogar über das Produkt einer für Radikale charakteristischen Cyclisierung nachgewiesen werden [Gl. (33)]^[142]. Auch bei der kathodischen Reduktion von Diphe-



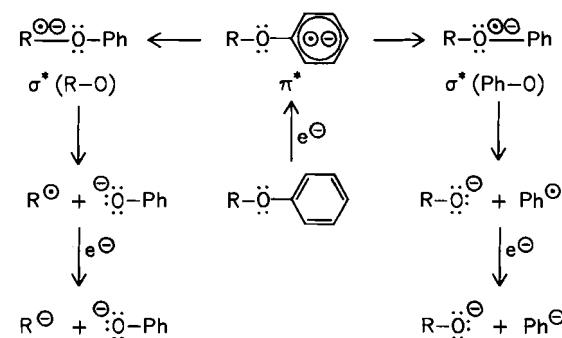
nylether konnte das Phenyl-Radikal als Zwischenstufe der Spaltung wahrscheinlich gemacht werden, da ausgehend vom Dianion keine Spaltung beobachtet wird^[143]. Das gleiche gilt für Diphenylsulfid^[144].

Einige wenige Phenyl-Radikale konnten bei der Spaltung von Diphenylether mit Kalium in flüssigem Ammoniak abgefangen werden, indem man in Gegenwart des Acetonid-Ions arbeitete [Gl. (34)]^[139]. Die Spaltung von



Anisol unter diesen Bedingungen gelang nicht^[145]. Daß bisher bei der Spaltung von Alkyl-aryl-ethern keine Aryl-Radikale nachgewiesen werden konnten, bedeutet natürlich nicht, daß der Weg d auszuschließen ist.

Unsere mechanistischen Vorstellungen sind in Schema 25 wiedergegeben. Danach gibt es für jede Spaltungsrichtung nur einen Mechanismus, und die Annahme einer Dianion-Zwischenstufe ist nicht erforderlich, um die Bildung der Reaktionsprodukte zu erklären. Die Reaktionswege entsprechen den Wegen b und d aus Schema 24, ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch in der Annahme, daß das π^* -Radikal anion in zwei verschiedene σ^* -Radikal anionen übergehen kann, die dann gespalten werden. σ^* -Radikal anionen werden heute als Zwischenstufen bei den verschiedensten Reaktionen diskutiert^[144, 146-152], das von Pentafluoriodbenzol konnte bei 77 K sogar ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[153].

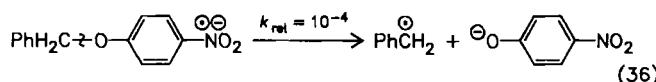
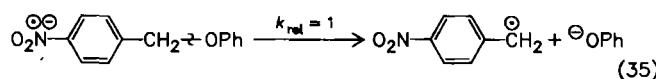


Schema 25. Wahrscheinlicher Mechanismus der Etherspaltung mit Alkalimetallen.

Das $\sigma^*(\text{Ph}-\text{O})$ -Radikal anion entspricht der Zwischenstufe einer $\text{S}_{\text{RN}1}$ -Reaktion^[154, 155] zwischen einem Alkoholat-Ion und einem Phenyl-Radikal, die allerdings nie beobachtet werden konnte, weil das entsprechende σ^* -Orbital vermutlich energetisch zu hoch liegt^[156]. Entsprechende Reaktionen mit den Schwefel-^[139, 140, 146, 147, 157], Selen-^[158], Tellur-^[158], Arsen-^[148, 159] und Antimon-Analoga^[148] der Alkoholate dagegen sind bekannt. Im Gegensatz zu den dort diskutierten σ^* -Radikal anionen sind jedoch das $\sigma^*(\text{R}-\text{O})$ - und das $\sigma^*(\text{Ph}-\text{O})$ -Radikal anion keinesfalls nur mesomere Grenzformeln ein- und desselben Radikal anions, sondern eigenständige Spezies, wobei das $\sigma^*(\text{Ph}-\text{O})$ -Radikal anion wegen der ca. 170 kJ mol^{-1} stärkeren Phenyl-Sauerstoff-Bindung^[160] sehr viel energiereicher ist als das $\sigma^*(\text{R}-\text{O})$ -Radikal anion.

Bei thermodynamischer Kontrolle müßte daher nahezu ausschließlich die Alkylgruppe abgespalten werden, wie dies bei den Alkyl-aryl-sulfiden auch beobachtet wird^[161]. Unter kinetischen Gesichtspunkten ist jedoch offensichtlich der Übergang des Elektrons in das höhere $\sigma^*(\text{Ph}-\text{O})$ -Orbital viel günstiger – vermutlich weil das Sauerstoffatom eine große Barriere ist. Dies erinnert an die Spaltung gewisser substituierter Benzyl-phenyl-ether, die – entgegen thermodynamischer Erwartungen – nur dann problemlos abläuft, wenn die Spindichte im Radikal anion auf den Molekülteil konzentriert ist, der als Radikal abgespalten wird („regio conservation“) [vgl. Gl. (35) und (36)]^[152].

Auch hier wird das Sauerstoffatom nur schwer vom Elektron übersprungen. Es spricht vieles dafür, daß dieses

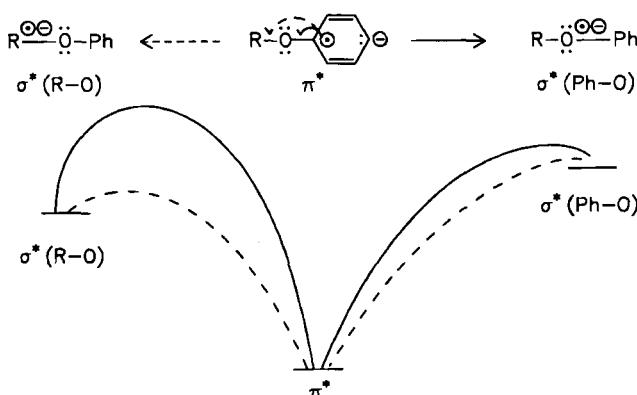


Überspringen bei Alkyl-aryl-ethern erst in einem solvensgetrennten Ionenpaar gut gelingt. Nur so ist zu verstehen, daß der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung mit Natrium/Kalium-Legierung in THF von 96% auf 71% zurückgeht, wenn man die Temperatur von 20°C auf 65°C erhöht (siehe Abschnitt 3.3.2)^[72]. Bekanntlich nimmt bei Temperaturerhöhung der Anteil an solvensgetrennten Ionenpaaren in Lösung ab^[62]. Ein weiteres Kriterium sind die Befunde mit TMEDA als Lösungsmittel (Abschnitt 3.3.2), das erwiesenermaßen die Bildung solvensgetrennter Ionenpaare nicht fördert^[62], so daß der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung noch nicht einmal 50% erreicht^[72]. Auch der geringe Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung mit Cäsium in THF^[72] paßt in das Konzept, da Cs⁺ als größtes Alkalimetall-Ion von THF am schlechtesten solvatisiert wird. Die Zunahme des Anteils an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung mit der Temperatur^[72] spricht jedoch dafür, daß sich mit Cäsium als Gegenion die Elektronenübertragung $\pi^* \rightarrow \sigma^*(\text{R}-\text{O})$ nicht nur innerhalb eines solvensgetrennten Ionenpaares abspielt.

Die kinetische Barriere läßt sich auch durch Zugabe von Naphthalin^[95] oder Biphenyl^[134] als Katalysator herabsetzen, so daß der Anteil an Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zunimmt. Dasselbe ist der Fall beim Übergang zu DME^[72] oder HMPA^[114, 116] als Lösungsmittel.

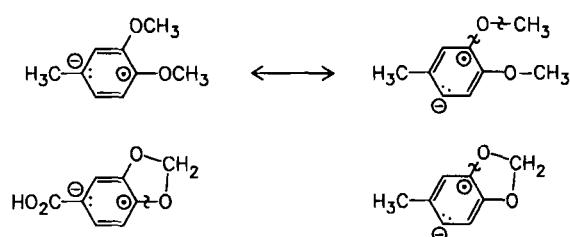
Auch die Übertragung des Elektrons in das $\sigma^*(\text{Ph}-\text{O})$ -Orbital wird durch die Solvatation des Gegenions erleichtert, wenn auch nicht im gleichen Maß. Dies zeigt sich besonders schön am Beispiel 9-Methoxyanthracen, dessen Radikal anion in THF mit Cäsium als Gegenion stabiler ist als mit Lithium^[120].

Ein hypothetisches Energiediagramm für die beiden intramolekularen Elektronenübertragungen, die möglicherweise sogar über den Raum erfolgen können^[163], zeigt Schema 26. Von den 18 mesomeren Grenzformeln, die



Schema 26. Hypothetisches Energiediagramm der Umwandlung des π^* -Radikal anions aus Schema 25 in die beiden σ^* -Radikal anionen. — unpolares Lösungsmittel; --- gut solvatisierendes Lösungsmittel.

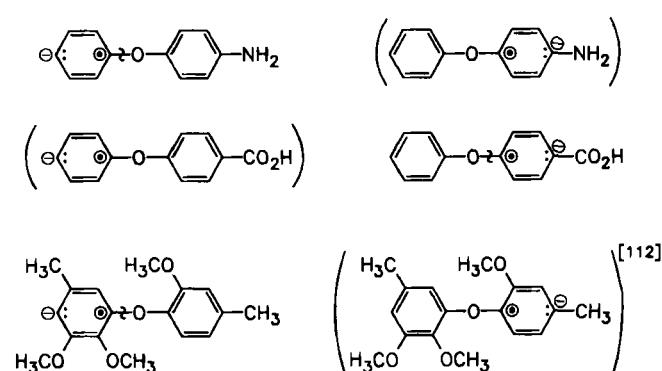
man für das π^* -Radikal anion schreiben kann^[164], ist in Schema 26 nur eine einzige gezeichnet. Sie dürfte jedoch die für die Spaltung mit Abstand wichtigste sein, denn wir haben festgestellt, daß die Reaktion mit Alkalimetallen immer dann besonders gut gelingt – und zwar sowohl die Alkyl- als auch die Aryl-Sauerstoff-Spaltung – wenn die Spindichte an dem Ringkohlenstoffatom, an das das Sauerstoffatom gebunden ist, und damit das Gewicht der gezeichneten Formel besonders hoch ist. Mit dieser Arbeitshypothese läßt sich auch bei Diethern die bevorzugte Spaltungsrichtung leicht voraussagen. Selbstverständlich kann man die relevanten Bindungsstärken durch HMO-Rechnungen recht genau ermitteln^[120]; ein Blick auf die wesentlichen Grenzformeln (Schema 27) zeigt aber sofort,



Schema 27. Begründung bevorzugter Spaltungsrichtungen bei Dialkyl-aryl-diethern anhand mesomerer Grenzformeln.

welche Bindungen z. B. in 4-substituierten *o*-Hydrochinon-diethern bevorzugt gespalten werden. Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 erwähnt, wird in 4-Methylveratrol nicht nur die Aryl-Sauerstoff-, sondern auch die *Methyl*-Sauerstoff-Bindung in *meta*-Stellung zur Methylgruppe leichter gespalten, obwohl sie fester sein dürfte als die der Methoxygruppe in *para*-Stellung. Auch dies ist ein Hinweis darauf, daß die Elektronenübertragung $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ in jedem Fall intramolekular und kinetisch kontrolliert abläuft. Ebenso lassen sich die zunächst überraschenden Befunde^[116] bei der Spaltung von 1,2,4-Trialkoxybenzolen mit Natrium in HMPA problemlos deuten.

Auch bei Diarylethern ArylOArlyl^[97, 98, 105, 106] wird – im Gegensatz zu den entsprechenden Thioethern^[140, 165] – die festere Bindung bevorzugt gespalten (Schema 28), weil Ac-



Schema 28. Begründung bevorzugter Spaltungsrichtungen bei Diarylethern anhand mesomerer Grenzformeln.

ceptorssubstituenten, die die Energie des π^* -Orbitals senken, zum einen den Eintritt des Elektrons erleichtern, zum anderen aber auch die π -Bindungsordnung zum Sauerstoffatom erhöhen. Waren das $\sigma^*(\text{Aryl}-\text{O})$ - und das

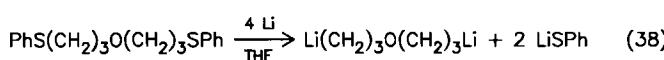
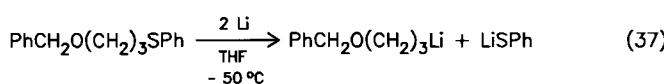
$\sigma^*(\text{Aryl}'-\text{O})$ -Radikal anion nur mesomere Grenzformeln ein und desselben Radikal anions, wie dies bei den entsprechenden Thioethern der Fall ist^[147], so müßte die schwächere Aryl-Sauerstoff-Bindung bevorzugt gespalten werden.

Ist bei Alkyl-aryl-ethern die Aryl-Sauerstoff-Bindung besonders geschwächt, weil der Alkylrest aus sterischen Gründen aus der Ebene des Arenrings herausgedreht ist, so wird auch unter Bedingungen, unter denen sonst die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten wird, die Aryl-Sauerstoff-Bindung gebrochen. Umgekehrt kann auch die Aryl-Sauerstoff-Bindung besonders fest sein, z. B. bei 2,3-Dihydrobenzo[b]furan, oder die Alkyl-Sauerstoff-Bindung besonders schwach, z. B. bei *tert*-Butyl-aryl-ethern wie 3, so daß unter allen Reaktionsbedingungen die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gelöst wird.

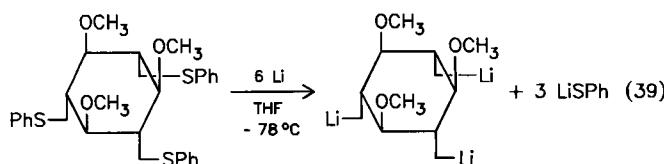
Die Ursache dafür, daß die Methylgruppe stets leichter abgespalten wird als die Ethylgruppe, hängt wohl ebenfalls mit Unterschieden in den Bindungsentgien zusammen, die wiederum Einfluß auf die Energien der jeweiligen σ^* -Orbitale haben: Die Dissoziationsenergie der Alkyl-Sauerstoff-Bindung beträgt in Anisol 239 ± 8 kJ mol⁻¹^[166] und in Phenol 267.8 kJ mol⁻¹^[167]. Doch werden hier stets mehrere Einflüsse wirksam werden; neben der Energiedifferenz der beiden σ^* -Orbitale können im solvensgetrennten Ionenpaar sogar sterische Faktoren eine Rolle spielen.

3.5. Spaltung von Thioethern

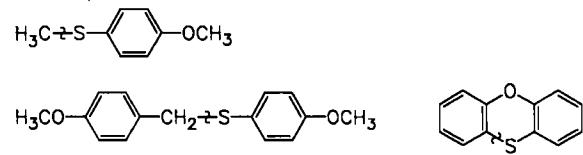
Thioether werden leichter gespalten als Ether. Darüber hinaus ist die Regioselektivität der Spaltung sehr viel größer: Alkyl-phenyl-sulfide werden z. B. – von Ausnahmen^[161] abgesehen – fast ausschließlich an der Alkyl-Schwefel-Bindung gespalten. Dies hat man zur Synthese zahlreicher Alkyllithium-Verbindungen genutzt [Gl. (37)], darunter auch solchen mit zwei Lithiumatomen [Gl. (38)]^[168, 169].



Zur Beschleunigung der Reaktion – auch bei der Herstellung von Benzylnatrium- oder -kalium-Verbindungen^[169] – setzt man Naphthalin zu oder verwendet die Metalle als Dispersion. Für die Synthese von Allyllithium-Verbindungen aus Allyl-phenyl-sulfiden wird als Zusatz 1-Dimethylaminonaphthalin anstelle von Naphthalin empfohlen, da sich jenes nach der Reaktion einfach durch Ausschütteln mit Säure entfernen läßt^[170]. Mit Lithium-*tert*-butylbiphenyl^[171] konnte sogar eine Trolithio-Verbindung hergestellt werden [Gl. (39)]^[172].

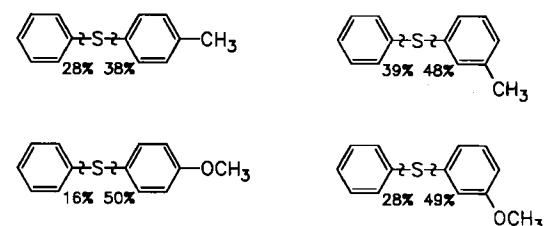


Diese und andere Beispiele^[91, 116, 140, 173, 174] belegen, daß die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung selektiv auch in Gegenwart von Etherbindungen gespalten werden kann; Schema 29 zeigt einige weitere Fälle.



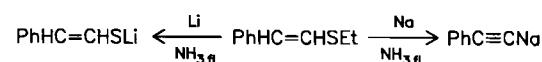
Schema 29. Selektive Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen in Gegenwart von Etherbindungen.

Diarylsulfide verhalten sich bei der Spaltung mit Lithium in Methylamin^[165] oder mit Kalium in flüssigem Ammoniak^[140] völlig anders als die entsprechenden Diaryl-ether. Während bei den Ethern der donorkontrollierte Ring schwerer abgespalten wird, wird er bei den Thioethern leichter abgetrennt (Schema 30). Selbstverständlich



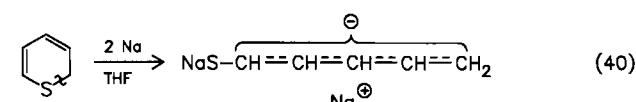
Schema 30. Einfluß von Substituenten auf die Spaltungsrichtung bei Diarylsulfiden.

lassen sich unter diesen Bedingungen keine Organoalkalimetall-Verbindungen isolieren, ebenso wie bei den Spaltungen mit Lithium oder Natrium in flüssigem Ammoniak^[175-177]. Lithium und Natrium führen im übrigen nicht notwendigerweise zu den gleichen Endprodukten (Schema 31)^[178]. Auch in Ethern wie Diethylether, DME^[138, 179] oder

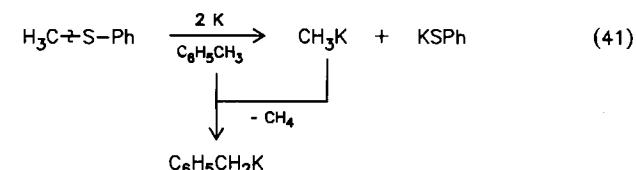


Schema 31. Einfluß des Metalls auf das Produkt bei der Spaltung von Thioethern.

THF^[180] als Solvens werden mit Natrium oder Kalium nur in Ausnahmefällen^[169, 181] stabile Organoalkalimetall-Verbindungen gebildet. Dasselbe gilt für HMPA als Lösungsmittel^[16, 161]. Ein besonders hübsches Beispiel für eine der wenigen Ausnahmen ist Reaktion (40)^[181].

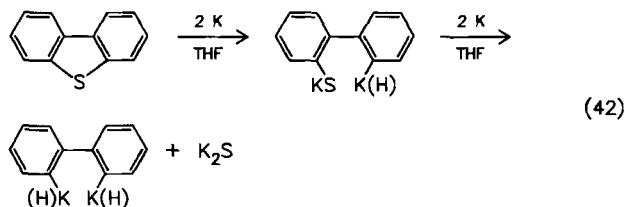


Bei der Spaltung von Thioanisol mit Kalium in Toluol wird das Lösungsmittel von primär gebildetem Methylkalium metalliert, und man erhält Benzylkalium in 70% Ausbeute [Gl. (41)]^[138]. Bemerkenswert ist dabei vor allem, daß

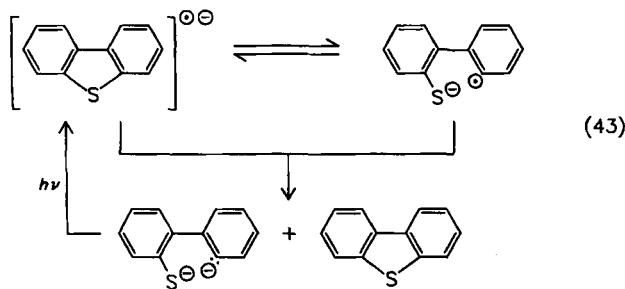


unter diesen Bedingungen – anders als bei Anisol – nicht die Arylgruppe abgespalten wird. Die einzige Ausnahme – sogar in HMPA als Lösungsmittel – wurde als Nebenreaktion bei der Entalkylierung von Poly(alkylthio)benzolen mit Natrium beobachtet, jedoch nur dann, wenn sich zwei oder drei Alkylthiogruppen in *ortho*-Stellung zueinander sterisch stark behindern^[161].

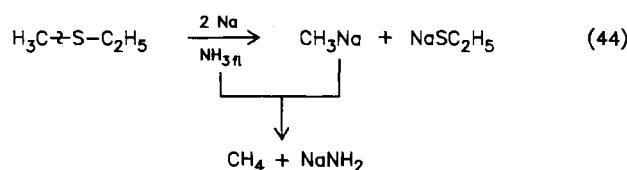
Eine weitere Reaktion ohne Analogie bei der Spaltung von Alkyl-aryl-ethern ist die Abspaltung von K_2S aus den Thiophenolaten, die bei der Spaltung von Mono- oder Diarylsulfiden zunächst entstehen, z. B. bei der Spaltung von Dibenzothiophen mit Kalium-Naphthalin in THF [Gl. (42)]^[180]. Der Zerfall des Dibenzothiophen-Radikalaniions



und die anschließende Umwandlung in ein Dianion durch Elektronenaufnahme aus einem weiteren Radikalaniion lässt sich spektroskopisch verfolgen^[141]. Besonders interessant ist die Rückumwandlung der Produkte in zwei Moleküle des ursprünglichen Radikalaniions durch Blitzlicht-photolyse [Gl. (43)]^[141].



Bei der Spaltung von Dialkylsulfiden (mit Natrium in flüssigem Ammoniak^[182, 183]) wird dagegen kein Alkalimetallsulfid gebildet, da Alkylsulfide unter diesen Bedingungen stabil sind^[182]; in Ethyl-methyl-sulfid wird ausschließlich die Methyl-Schwefel-Bindung gespalten [Gl. (44)]^[183].



Die leichtere Spaltbarkeit der Dialkylsulfide verglichen mit der der Dialkylether ist bemerkenswert und zeigt, daß Elektronen in die entsprechenden σ^* -Orbitale auch dann problemlos übertragen werden können, wenn π^* -Orbitale als Vehikel nicht zur Verfügung stehen. Es ist daher nicht auszuschließen, daß – zumindest bei der Spaltung von Alkyl-aryl-sulfiden – die Bildung von π^* -Radikalaniionen nur eine Nebenreaktion ist. Sicher ist jedenfalls, daß die Spaltung – im Gegensatz zu den entsprechenden Etherspaltungen – thermodynamisch kontrolliert abläuft.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung meiner Arbeiten sowie der Stiftung Volkswagenwerk für die Finanzierung der Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. B. J. Herold, Lissabon, Portugal, dem ich für zahlreiche ESR-Messungen und Diskussionsbeiträge ganz besonders herzlich danken möchte. Auch Herr Dr. E. Bartmann, Darmstadt, hat mir in dankenswerter Weise unveröffentlichtes Material zur Verfügung gestellt. Die eigenen, größtenteils noch unveröffentlichten Arbeiten waren nur durch den engagierten Einsatz der in den Literaturzitaten genannten Mitarbeiter möglich. Auch ihnen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Eingegangen am 16. Februar,
veränderte Fassung am 24. April 1987 [A 638]

- [1] R. L. Burwell, Jr., *Chem. Rev.* 54 (1954) 615.
- [2] H. Meerwein in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band 6/3, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, S. 143 ff.
- [3] E. Staude, F. Patat in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Ether Linkage*, Wiley Interscience, New York 1967, S. 21 ff.
- [4] Wichtige Informationen sind auch in den Lehrbüchern und Standardwerken über Organoalkalimetall-Verbindungen enthalten, vgl. beispielsweise U. Schöllkopf in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band 13/1, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1970, S. 87 ff.; H. F. Ebel, A. Lüttringhaus, *ibid.*, S. 255 ff.; B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford 1974; vgl. auch H. Kropf, J. Thiem, H. Nizm in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band 6/1a/1, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1979, S. 318 ff.
- [5] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* 1983, 249.
- [6] J. Blagg, S. G. Davies, N. J. Holman, C. A. Laughton, B. E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1986, 1581.
- [7] Y. Leroux, R. Mantione, *Tetrahedron Lett.* 1971, 591.
- [8] R. Mantione, Y. Leroux, *Tetrahedron Lett.* 1971, 593.
- [9] D. A. Evans, G. C. Andrews, B. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5560.
- [10] W. C. Still, T. L. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5561.
- [11] J. Hartmann, M. Stähle, M. Schlosser, *Synthesis* 1974, 888.
- [12] W. Oppolzer, R. L. Snowden, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4187.
- [13] U. Schöllkopf, P. Hänble, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 763 (1972) 208.
- [14] J. E. Baldwin, G. A. Höfle, O. W. Lever, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7125.
- [15] C. G. Chavdarian, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3822.
- [16] J. E. Baldwin, O. W. Lever, Jr., N. R. Tzodikov, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2874.
- [17] R. K. Boeckman, Jr., K. J. Bruza, *Tetrahedron* 37 (1981) 3997.
- [18] R. Letsinger, W. Schnizer, E. Bobko, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5708.
- [19] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 567 (1950) 185.
- [20] H. Hoberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 656 (1962) 1.
- [21] Übersicht: H. Normant, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 189; vgl. auch J. Villiéras, C. Bacquet, J.-F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 1731.
- [22] G. Wittig, L. Löhmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 550 (1942) 260.
- [23] R. Letsinger, D. Pollart, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 6079.
- [24] Übersichten: U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 82 (1970) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 763; T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* 86 (1986) 885. Zum Mechanismus vgl. auch J. F. Garst, C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1526, zit. Lit.
- [25] G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, K. Wade: *Einführung in die metallorganische Chemie*, Enke, Stuttgart 1972, S. 52.
- [26] A. Maercker, W. Demuth, *Angew. Chem.* 85 (1973) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 75.
- [27] A. Maercker, W. Theysohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 747 (1971) 70.
- [28] A. Maercker, W. Demuth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1909.
- [29] Yu. N. Baryshnikov, G. I. Vesnovskaya, V. A. Shushunov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 185 (1969) 580.
- [30] Yu. N. Baryshnikov, G. I. Vesnovskaya, V. N. Mushkarinova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 205 (1972) 1353.
- [31] Yu. N. Baryshnikov, G. I. Vesnovskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 44 (1974) 2538.
- [32] Yu. N. Baryshnikov, G. I. Vesnovskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 42 (1972) 913.
- [33] Yu. N. Baryshnikov, N. N. Kaloshina, G. I. Vesnovskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 2790.
- [34] Zur Kinetik der Spaltung von THF mit *n*-Butyllithium im Unterschub vgl. S. C. Honeycutt, *J. Organomet. Chem.* 29 (1971) 1.

- [35] A. Rembaum, S.-P. Siao, N. Indictor, *J. Polym. Sci.* 56 (1962) S 17.
- [36] R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 560.
- [37] Zur Stereochemie der Eliminierung bei offenkettigen Systemen - *syn* oder *anti* in Abhängigkeit vom Lösungsmittel - vgl. T. Sugita, J. Nakagawa, K. Nishimoto, Y. Kasai, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 871.
- [38] R. J. Crawford, *Dissertation*, Pennsylvania State University, University Park, PA 1970.
- [39] B. Schaub, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 556; R. Lehmann, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 745.
- [40] W. Demuth, unveröffentlicht.
- [41] R. Paul, S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1952, 808.
- [42] V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 594.
- [43] A. Maercker, R. W. Stumpe, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3843.
- [44] Die Ergebnisse von D. A. Shirley, J. R. Johnson, Jr., J. D. Hendrix, *J. Organomet. Chem.* 11 (1968) 209, nach denen teilweise auch die *meta*- und *para*-Stellungen metalliert werden sollen, konnten nicht bestätigt werden.
- [45] Diese intramolekulare β -Eliminierung wurde schon 1954 als Mechanismus der Spaltung von Alkyl-phenyl-ethern mit Amylnatrium postuliert, jedoch nicht bewiesen; vgl. A. A. Morton, A. E. Brachman, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2973.
- [46] R. A. Ellison, F. N. Kotsonis, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4192.
- [47] W. H. Glaze, A. C. Ranade, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3331.
- [48] A. Maercker, G. Schaller, unveröffentlicht; vgl. G. Schaller, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1975.
- [49] A. Maercker, R. Stumpe, unveröffentlicht; vgl. R. Stumpe, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1977.
- [50] G. Wittig, W. Böll, K.-H. Krück, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2514.
- [51] U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak, H. Schumacher, *Chem. Ber.* 99 (1966) 3391.
- [52] G. H. Posner, J.-S. Ting, *Synth. Commun.* 5 (1975) 331.
- [53] G. Carpenter, A. G. Evans, N. H. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1598.
- [54] G. Köbrich, A. Baumann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 856.
- [55] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1725.
- [56] A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* 116 (1983) 710.
- [57] A. Maercker, J. Troesch, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975) C 1.
- [58] A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* 115 (1982) 540.
- [59] A. Maercker, R. Stötzel, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 1.
- [60] G. Wittig, G. Kolb, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1469.
- [61] T. Fujita, K. Suga, S. Watanabe, *Synthesis* 1972, 630.
- [62] M. Yamaguchi, Y. Nobayashi, I. Hirao, *Tetrahedron* 40 (1984) 4261.
- [63] M. J. Eis, J. E. Wrobel, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3693.
- [64] J. Millon, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1095.
- [65] A. Alexakis, D. Jachiet, J. F. Normant, *Tetrahedron* 42 (1986) 5607.
- [66] F. L. M. Pattison, R. E. A. Dear, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 2600.
- [67] K. Suga, S. Watanabe, T. P. Pan, *Aust. J. Chem.* 21 (1968) 2341.
- [68] C. D. Broaddus, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4131.
- [69] A. Ghribi, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3079.
- [70] G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 73 (1940) 1193.
- [71] K. A. Kun, H. G. Cassidy, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 841.
- [72] A. Maercker, H. Jansen, unveröffentlicht; vgl. H. Jansen, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1978.
- [73] Übersichten: W. Kirmse, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1; G. Köbrich, *Angew. Chem.* 79 (1967) 15; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 41; vgl. auch P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 356.
- [74] A. Maercker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 732 (1970) 151.
- [75] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 567 (1950) 195.
- [76] P. D. Bartlett, S. Friedman, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1771; P. D. Bartlett, S. J. Tauber, W. P. Weber, *ibid.* 91 (1969) 6362; P. D. Bartlett, C. V. Goebel, W. P. Weber, *ibid.* 91 (1969) 7425; vgl. auch L. Spialter, C. W. Harris, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4263.
- [77] J. C. Carnahan, Jr., W. D. Closson, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4469.
- [78] J.-F. Biellmann, H. d'Orchymont, J.-L. Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3283.
- [79] S. Cabiddu, S. Melis, P. P. Piras, F. Sotgiu, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 291.
- [80] S. Cabiddu, S. Melis, P. P. Piras, F. Sotgiu, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 155.
- [81] S. Cabiddu, C. Floris, S. Melis, P. P. Piras, F. Sotgiu, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) 149.
- [82] S. Cabiddu, C. Floris, S. Melis, F. Sotgiu, *Phosphorus Sulfur* 19 (1984) 61.
- [83] R. Gräfing, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 95 (1976) 264.
- [84] R. H. Everhardus, H. G. Eeuwhorst, L. Brandsma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 801.
- [85] M. Schoufs, J. Meyer, P. Vermeer, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96 (1977) 259.
- [86] J. J. Eisch, A. M. Jacobs, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2145.
- [87] H. Gilman, G. L. Schwebke, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4259.
- [88] A. Maercker, J. Troesch, unveröffentlicht; vgl. J. Troesch, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1974.
- [89] J. K. Crandall, A. C. Clark, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4236.
- [90] A. Maercker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 730 (1969) 91.
- [91] J. J. Eisch, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 707.
- [92] C. G. Screttas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 869.
- [93] E. Bartmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 653.
- [94] V. Prey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 76 (1943) 156.
- [95] E. Bartmann, unveröffentlicht.
- [96] A. N. Cherkasov, K. K. Pivnitskii, *Zh. Org. Khim.* 8 (1972) 211.
- [97] T. Keumi, C. Murata, Y. Sasaki, H. Kitajima, *Synthesis* 1980, 634.
- [98] S. Mejer, K. Gawecka, L. Jabłoński, *Roczn. Chem.* 51 (1977) 2477.
- [99] T. Kobayashi, H. Tsuruta, *Synthesis* 1980, 492.
- [100] W. Kotlarek, *Tetrahedron Lett.* 1973, 67.
- [101] H. C. Brown, S. Ikegami, J. H. Kawakami, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3243.
- [102] R. A. Benkeser, A. Rappa, L. A. Wolsieffer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3391.
- [103] K. N. Gurudutt, B. Ravindranath, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1173.
- [104] R. G. Carlson, W. W. Cox, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2382.
- [105] P. A. Sartoretti, F. J. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 603.
- [106] F. C. Weber, F. J. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 94.
- [107] K. Freudenberg, F. Klinck, E. Flickinger, A. Sobek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 72 (1939) 217; K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo, *ibid.* 74 (1941) 1879.
- [108] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* 1944, 430.
- [109] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* 1947, 102.
- [110] K. E. Hamlin, F. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5119.
- [111] C. D. Hurd, G. L. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2795.
- [112] M. Tomita, K. Bessho, *Yakugaku Zasshi* 79 (1959) 1097.
- [113] H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 3441, 3446.
- [114] H. Normant, T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 3344.
- [115] Vgl. M. Larchevêque, *Ann. Chim. (Paris)* 1970, 129.
- [116] L. Testaferrri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Tetrahedron* 38 (1982) 3687.
- [117] W. F. Bailey, E. A. Cioffi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 155.
- [118] D. H. Eargle, Jr., *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1703.
- [119] A. G. Evans, P. B. Roberts, B. J. Tabner, *J. Chem. Soc. B* 1966, 269.
- [120] M. C. Lazana, M. L. Franco, B. J. Herold, A. Maercker, *IX Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Estrutura e Reactividade Molecular* (Coimbra, Portugal 1986), Mitteilung 8 CP 15; vgl. B. J. Herold, Bericht an die Stiftung Volkswagenwerk, Frühjahr 1986.
- [121] V. Cerri, M. Boyer, P. Tordo, *Gazz. Chim. Ital.* 115 (1985) 147.
- [122] H. Tylli, *Suom. Kemistiseuran Tied.* 82 (1973) 70; *Chem. Abstr.* 80 (1974) 132506f.
- [123] J. K. Brown, D. R. Burnham, N. A. J. Rogers, *J. Chem. Soc. B* 1969, 1149.
- [124] K. W. Bowers in E. T. Kaiser, L. Kevan (Hrsg.): *Radical Ions*, Wiley Interscience, New York 1968, S. 232ff.
- [125] B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1091.
- [126] D. R. Moore, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3596.
- [127] D. H. Hunter, D. W. Moore, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 1665.
- [128] R. L. Letsinger, J. G. Traynham, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3342.
- [129] K. Ziegler, H. Dislich, *Chem. Ber.* 90 (1957) 1107.
- [130] A. A. Morton, E. J. Lanpher, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1636.
- [131] D. Tzeng, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 265.
- [132] Vgl. A. Makriyannis, S. Fesik, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6462; G. M. Anderson III, P. A. Kollman, L. N. Domelsmith, K. N. Houk, *ibid.* 101 (1979) 2344.
- [133] A. A. Morton, A. E. Brachman, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2973.
- [134] M. Itoh, S. Yoshida, T. Ando, N. Miyaura, *Chem. Lett.* 1976, 271.
- [135] K. M. Patel, R. J. Baltisberger, V. I. Stenberg, N. F. Woolsey, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4250.
- [136] E. Santiago, J. Simonet, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 853.
- [137] M. D. Koppang, N. F. Woolsey, D. E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2799.
- [138] R. Gerdil, E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* 1963, 2857.
- [139] R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 683.
- [140] J. F. Bunnett, X. Creary, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3740.
- [141] O. Ito, T. Aruga, M. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1113.
- [142] T. A. Thornton, N. F. Woolsey, D. E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6497.
- [143] R. I. Pacut, E. Kariv-Miller, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3468.
- [144] C. Amatore, C. Combellas, J. Pinson, M. A. Oturan, S. Robveille, J.-M. Savéant, A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4846.
- [145] R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 112.
- [146] C. Galli, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7140.

- [147] R. A. Rossi, S. M. Palacios, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5300.
 [148] R. A. Alonso, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 77.
 [149] H. Villar, E. A. Castro, R. A. Rossi, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2525.
 [150] H. O. Villar, E. A. Castro, R. A. Rossi, *Z. Naturforsch. A* **39** (1984) 49.
 [151] R. A. Rossi, *J. Chem. Educ.* **59** (1982) 310.
 [152] P. Maslak, R. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2628, 2637.
 [153] M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 408; vgl. auch M. C. R. Symons, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 223.
 [154] J. F. Bennett, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 413.
 [155] R. A. Rossi, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 164.
 [156] R. A. Rossi, A. B. Pierini, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2914.
 [157] J. F. Bennett, X. Creary, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3173.
 [158] A. B. Pierini, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4667.
 [159] R. A. Rossi, R. A. Alonso, S. M. Palacios, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2498.
 [160] Vgl. *Handbook of Chemistry and Physics*, 59. Aufl., CRC Press, West Palm Beach 1978-79, S. F-240.
 [161] F. Maiolo, L. Testaferrri, M. Tiecco, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3070.
 [162] J. Smid, *Angew. Chem.* **84** (1972) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 112.
 [163] Vgl. P. Neta, D. Behar, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4798; J. P. Bays, S. T. Blumer, S. Baral-Tosh, D. Behar, P. Neta, *ibid.* **105** (1983) 320.
 [164] H. E. Zimmerman, *Tetrahedron* **16** (1961) 169.
 [165] W. E. Truce, D. P. Tate, D. N. Burdge, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2872.
 [166] S. Paul, M. H. Back, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 3330.
 [167] A. J. Colussi, F. Zabel, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* **9** (1977) 161.
 [168] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1064.
 [169] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 713.
 [170] T. Cohen, B.-S. Guo, *Tetrahedron* **42** (1986) 2803.
 [171] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1924; *ibid.* **48** (1983) 4705.
 [172] C. Rücker, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 135.
 [173] U. G. Nayak, R. K. Brown, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 591.
 [174] A. R. Krawczyk, J. T. Wróbel, *Roczn. Chem.* **51** (1977) 285.
 [175] E. P. Zakharov, Ya. L. Gol'dsarb, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1978**, 1877.
 [176] E. P. Zakharov, F. M. Stoyanovich, Ya. L. Gol'dsarb, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, 2530.
 [177] W. G. Bladerman, M. M. Joullié, G. Preti, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4985.
 [178] M. L. Petrov, N. A. Bunina, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **14** (1978) 210.
 [179] R. Gerdil, E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5444.
 [180] T. Ignasiak, A. V. Kemp-Jones, O. P. Strausz, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 312.
 [181] R. Gräfing, L. Brandsma, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* **98** (1979) 520.
 [182] F. E. Williams, E. Gebauer-Fuelnegg, *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 352.
 [183] R. L. Jones, R. R. Dewald, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2315.