

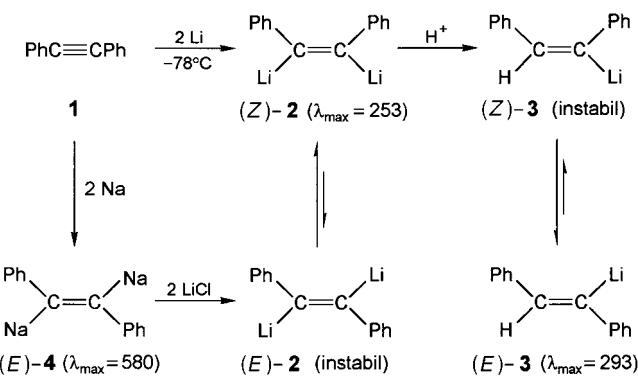
- [6] Eine im Vergleich zu der in Lit. [5] beschriebenen Aldolkondensation von PP-Acylenen viel größere Anwendungsbreite besitzt die Pd^{0} -katalysierte Kupplung von Trialkylsilyl- und Trialkylstannylaminen mit 3-Iodpropenal und 4-Iodbut-3-en-2-on, wodurch unter anderem auch die 5-Dialkylaminopent-2-en-4-in-1-ale **1a–c** und **1g** ($R = H$) zugänglich werden: a) A. Bartlome, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 346–349; b) D. Berger, Dissertation, Universität Bern, **1995**; c) D. Berger, A. Bartlome, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 179–191; d) F. Fischer, Dissertation, Universität Bern, **1998**.
- [7] D. Berger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 192–202.
- [8] Wie mechanistische Überlegungen (zur Diskussion siehe Lit. [7]) ergaben, sollten bei der Addition der Säure ($1 + HX \rightarrow 2$) E/Z-Gemische **2** entstehen, wobei die PP-Diene **2** wegen des ausgeprägten Bindungslängenausgleichs spätestens beim Kontakt mit Säure (O-Protonierung!) sehr leicht zu den thermodynamisch begünstigten Z-Isomeren **2** isomerisieren sollten.
- [9] Für Abbildungen der 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren von **1**, **2**, **4** und **6** sowie Diskussionen der NMR-Spektren siehe Lit. [6b,d].
- [10] Bisher sind folgende 2-Amino-pyryliumsalze **4** isoliert worden (Ausbeute):^[9] X = Cl: **4a** (64 %), **4b** (75 %), **4c** (84 %), **4d** (63 %), **4e** (82 %), **4f** (69 %); X = Br: **4a** (47 %); X = I: **4a** (49 %); X = BF₄: **4b** (99 %). Folgende 2-Amino-pyryliumsalze **4** wurden in Lösung nachgewiesen^[9] (NMR-Ausbeute bezogen auf Pyrazin als Referenz): **4b** (X = OAc, 90 %), **4b** (X = F, 81 %), **4g** (X = OCOCl₃, BF₄, ca. 40 %).
- [11] Auch 2,4-Bis(dialkylamino)pyryliumsalze sind gegenüber Nucleophilen relativ stabil: R. Spitzner, R. Radeglia, W. Schroth, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3967–3970.
- [12] A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2427–2449.
- [13] Man beachte, daß die Energie von **7** aufgrund des Beitrags der „antiaromaticen“ 4 π -Grenzform **7B** angehoben sein sollte, während die „aromatische“ 6 π -Grenzform **4B** zu einer Absenkung der Energie von **4** führt.
- [14] Der Name „Pentadien-Umlagerung“ geht auf Roedig zurück, der zeigte, daß sich Perchlorpentadienale thermisch unter 1,5-O-Wandlung umlagern: a) A. Roedig, G. Märkl, S. Schödel, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 240; *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *659*, 1–16. b) A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2730–2741.
- [15] Ein grundsätzlich anderer Weg zur Erhöhung der Reaktivität der Pyryliumsalze **4** besteht im Ersatz der Dialkylaminogruppen durch schlechtere π -Donorgruppen: 5-Ethoxypent-2-en-4-in-1-al kann durch Pd^{0} -katalysierte Kupplung von 1-Trimethylstannyll-2-ethoxyethin mit 3-Iodpropenal synthetisiert (60 %) und mit HCl zu 5-Chlor-5-ethoxypenta-2,4-dien-1-al umgesetzt werden. Beim Stehenlassen einer CDCl₃-Lösung des „HCl-Addukts“ (30 d, 30 °C) bildet sich 5-Chlorpentadienäureethylester, der in 50 % Ausbeute isoliert werden kann: C. Bacilieri, Diplomarbeit, Universität Bern, **1995**.
- [16] Offensichtlich ist Et₃N in der Lage, durch nucleophilen Angriff an C(6) von **4b** den Pyryliumring zu öffnen (**4b** (X = OAc) → **6b** (X = Et₃N⁺)), so daß nun auch schwache Nucleophile wie AcO[−] nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus Triethylamin verdrängen können. Der Einsatz von Triethylamin als „Hilfsnucleophil“ ist ein attraktiver Weg zur Umsetzung der leicht zugänglichen 2-Aminopyryliumsalze des Typs **4** (X = Cl, OAc). Versuche zur Verallgemeinerung dieser Sequenz sind geplant.
- [17] a) W. Flitsch, B. Müter, U. Wolf, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1993–2000; b) W. Flitsch, F. Kappenberg, H. Schmitt, *ibid.* **1978**, *111*, 2407–2422.

Mechanismus der Reduktion von Diphenylacetylen mit metallischem Lithium

Adalbert Maercker, Michael Kemmer, Hsien C. Wang, Da-Hai Dong und Michael Szwarc*

Über die Reduktion von Diphenylacetylen (Tolan, **1**) mit metallischem Natrium oder Lithium bei tiefen Temperaturen (−78 °C) in THF wurde bereits berichtet.^[1] Wenn die Lösung fünf Stunden mit einem Natrium-Spiegel in Berührung kommt, wird sie quantitativ zum Dinatrium-Addukt (**E**)-**4** reduziert. Die Absorption bei langen Wellenlängen ($\lambda_{max} = 580$ nm, $\epsilon = 6.4 \times 10^4$) spricht für eine konjugierte *trans*-Struktur des Adduktes. Beim entsprechenden *cis*-Isomer würde man eine Absorption im nahen UV-Bereich erwarten, da die Konjugation sterisch behindert ist.

Die Protonierung von (*E*)-**4** mit Methanol bei −78 °C liefert *trans*-Stilben, Bibenzyl und etwas Diphenylacetylen, obwohl dieses zuvor vollständig reduziert war. *cis*-Stilben konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen entsteht bei längerem Kontakt einer kalten (−78 °C) THF-Lösung von **1** mit der silberglänzenden Oberfläche von metallischem Lithium ein roter *Niederschlag*. Die Reduktion ist nach zehn Stunden beendet, wie man dem durch Titration bestimmten konstanten Verhältnis Li:**1** = 2:1 entnehmen kann. Da sich die Reduktion an der Metalloberfläche abspielt, ist die Übertragung des zweiten Lithiumatoms gegenüber allen anderen Reaktionen bevorzugt. Die Addition von MeOH zu der auf −78 °C gehaltenen Aufschlammung liefert reines *cis*-Stilben als einziges Produkt, während mit MeOD *cis*-PhCD=CDPh entsteht. Nach diesen Befunden dürfte das primär entstehende Dilithium-Addukt in der *cis*-Struktur (*Z*)-**2** vorliegen.



Bei der Zugabe einer kalten Lösung von Lithiumchlorid zur kalten Lösung von (*E*)-**4** entsteht wiederum der rote *Niederschlag*, der bei der Protonierung mit MeOH *cis*-Stilben liefert. Offenbar wird das *trans*-Dinatrium-Addukt (*E*)-**4** beim Ersatz des Natriums durch Lithium in das *cis*-Dilithium-Addukt (*Z*)-

[*] Prof. M. Szwarc, Dr. H. C. Wang, D.-H. Dong
Loker Hydrocarbon Research Institute
University of Southern California
University Park, Los Angeles, CA, 90089–1661 (USA)
Fax: (+1) 619-259-6022
Prof. A. Maercker, Dr. M. Kemmer
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5706 Siegen

2 umgewandelt. Noch ist der Mechanismus dieser Umwandlung unbekannt, doch muß man davon ausgehen, daß das *cis*-Dilithium-Addukt (*Z*)-**2** stabiler ist als sein *trans*-Isomer (*E*)-**2**.

Der rote Niederschlag löst sich, wenn man die Suspension auf 25 °C erwärmt. Die Monoprotonierung durch THF^[1] liefert das leicht invertierende^[2] Vinylanion (*Z*)-**3**, das sich rasch in das bei $\lambda_{\max} = 293$ nm absorbierende (*E*)-**3** umwandelt. Bei der Addition von MeOH entsteht *trans*-Stilben und bei der von MeOD *trans*-PhCD=CHPh.

Die Reaktionen von Radikal-anionen und Carbanionen werden bekanntlich vom Gegenion und vom Lösungsmittel sehr stark beeinflußt.^[3–6] Die Reduktion von **1** in anderen Solventien, insbesondere in Diethylether, sollte daher recht aufschlußreich sein. Darüber hinaus dürfte die unerwünschte Protonierung durch das Lösungsmittel wegfallen. In der Tat entstanden keine deuterierten Produkte, wenn man die Lösung von (*Z*)-**2** 24 Stunden bei 25 °C stehen ließ.

Eine kalte (−78 °C) Lösung von **1** in Diethylether wird bei zehnstündigem Kontakt mit der silberglänzenden Oberfläche von metallischem Lithium quantitativ reduziert, und zwar zu dem löslichen Addukt (*Z*)-**2**. Die Form des Spektrums von (*Z*)-**2** ($\lambda_{\max} = 253$ nm, $\epsilon = 1.6 \times 10^4$) bleibt trotz zunehmender Intensität während der gesamten Reduktion unverändert. Dies steht im Einklang mit der bekannten Neigung der Lithiumsalze von Radikal-anionen zur Disproportionierung in Diethylether.^[7]

Die völlig verschiedenartigen Spektren des Dilithium-Adduktes in Diethylether einerseits und des Dinatrium-Adduktes in THF andererseits weisen auf fundamentale Strukturunterschiede hin, die durch unterschiedliche Solvataion oder Ionizität nicht erklärt werden können. (*E*)-**4** scheint ein konjugiertes *trans*-Addukt zu sein, während (*Z*)-**2** offenbar ein nichtkonjugiertes *cis*-Addukt ist. Diese Vorstellung wird durch die Protonierung bzw. Deuterierung untermauert: Bei der Addition von MeOH zur kalten Lösung von (*Z*)-**2** entsteht reines *cis*-Stilben und bei der von MeOD *cis*-PhCD=CDPh, während (*E*)-**4** bei der Protonierung *trans*-Stilben liefert.

cis-Stilben wird auch noch gebildet, wenn man die Lösung von (*Z*)-**2** in Diethylether vor der Protonierung kurz auf 25 °C erwärmt. Jedoch erfolgt bei dieser Temperatur eine langsame Reaktion, die sich durch die Abnahme des Peaks bei 253 nm und die gleichzeitige Zunahme der Absorption bei 278 nm bemerkbar macht (Abb. 1). Verfolgt man die Reaktion bei 278 nm, so zeigt sich, daß sie nullter Ordnung ist (Abb. 2). Bei Raumtemperatur ist diese Umwandlung nach 24 Stunden abgeschlossen, und die Zugabe von MeOH liefert dann *trans*-Stilben, mit MeOD aber erstaunlicherweise *trans*-PhCD=CHC₆H₄D. Nach dem NMR-Spektrum befindet sich das aromatische Deuteriumatom dieses deuterierten *trans*-Stilbens in *ortho*-Stellung, und der deuterierte Phenylring ist mit der vinylischen CH-Gruppe verknüpft. Diese Erkenntnis läßt sich dem Massenspektrum des Benzaldehyds entnehmen, den man bei der Ozonolyse des deuterierten Stilbens erhält: Nur die Peaks von C₆H₅CDO und C₆H₄DCHO werden detektiert und nicht die von C₆H₄DCDO.

Obwohl bei dem obigen Prozeß keine langlebigen Zwischenverbindungen gebildet werden, wie am Auftreten der beiden isosbestischen Punkte bei 257 und 310 nm zu erkennen

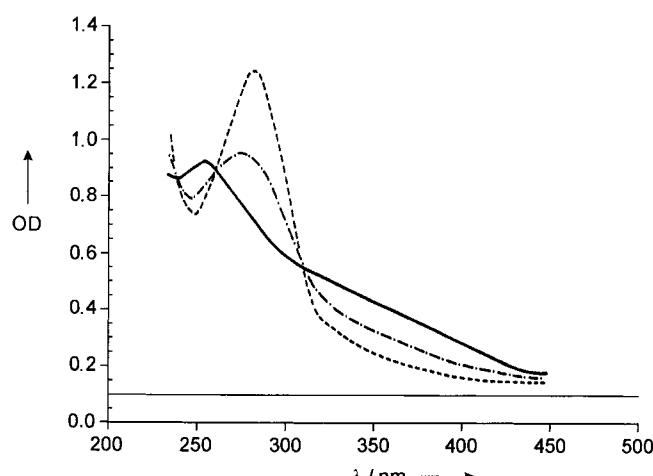


Abb. 1. UV-Vis-Spektren (OD = optische Dichte) des primär entstehenden *cis*-Dilithium-Adduktes (*Z*)-**2** ($\lambda_{\max} = 253$ nm) und dessen Umlagerungsproduktes (*E*)-**5** ($\lambda_{\max} = 278$ nm): Reaktionslösung nach 0 (—), 2 (---) und 10 h (···) bei Raumtemperatur. Man beachte die isosbestischen Punkte bei 257 und 310 nm.

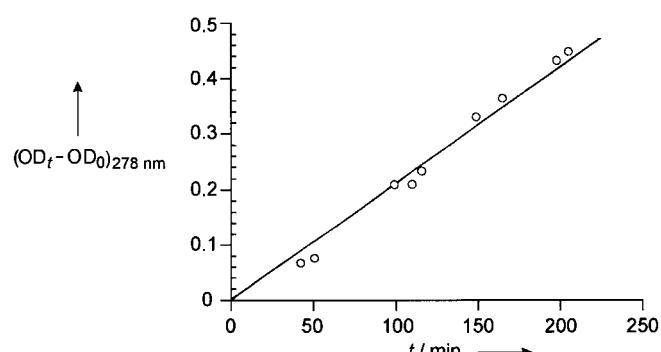


Abb. 2. (OD_t − OD₀)-*t*-Diagramm für das Dilithium-Addukt aus Diphenylacetylen in Diethylether bei 278 nm: eine Kinetik nullter Ordnung.

ist, verlangt die Kinetik nullter Ordnung die Beteiligung einer in Spuren anwesenden Zwischenstufe, die bei der Reaktion immer wieder zurückgebildet wird. Zwei Fragen ergeben sich dabei:

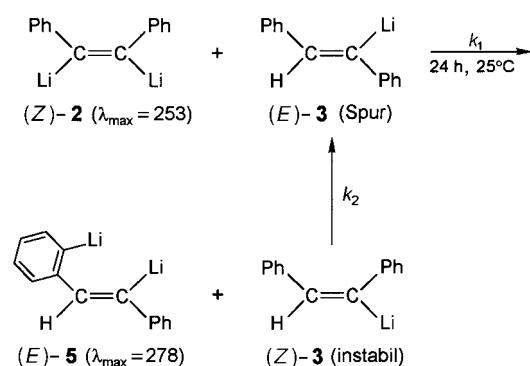
1) Warum ist bei den Dilithium-Addukten das *cis*-Isomer ((*Z*)-**2**) das stabilste, während das *trans*-Addukt ((*E*)-**4**) das stabilste Dinatrium-Addukt ist?

2) Nach welchem Mechanismus verläuft die Umwandlung des bei 253 nm absorbierenden Produktes in das bei 278 nm absorbierende, der zu einer Kinetik nullter Ordnung führt? Und weiterhin, warum führt die Umsetzung mit MeOD im letzten Fall zur Deuterierung einer spezifischen Phenylposition?

Zunächst^[1] hielten die Autoren das *trans*-Dilithium-Addukt (*E*)-**2** für stabiler als (*Z*)-**2**, da die Konjugation, die das *trans*-Isomer stabilisiert, im *cis*-Addukt aufgrund sterischer Hinderung verlorengeht. In der Zwischenzeit haben sich aber aufgrund von Ab-initio-Rechnungen^[8] für die vicinalen *cis*-Dilithium-Addukte – im Unterschied zu den entsprechenden Dinatrium-Verbindungen – doppelt-überbrückte Strukturen ergeben, wo jedes Lithiumatom mit beiden Phenylgruppen in Wechselwirkung treten kann, was sogar besser stabilisiert als

die Konjugation. Selbst bei monophenylsubstituierten vicinalen Dilithioalkenen sind die *cis*-Isomere stabiler,^[9, 10] während für rein aliphatisch substituierte 1,2-Dilithioethene die *trans*-Form bevorzugt zu sein scheint.^[11, 12] So führt die Reduktion von Dialkylacetylenen mit Lithium ausschließlich zu vicinalen *trans*-Dilithioalkenen.^[13] Eine direkte *cis-trans*-Isomerisierung konnte jedoch in diesen Systemen ausgeschlossen werden.^[14]

Der Mechanismus der Umlagerung $(Z)\text{-}2 \rightarrow (E)\text{-}5$, vorgeschlagen in der Dissertation von einem von uns^[10] ist in Einklang mit all unseren Beobachtungen. Spuren von Feuchtigkeit oder einer anderen protonierenden Verbindung in der Lösung des Dilithium-Adduktes $(Z)\text{-}2$ führen zu einer winzigen Menge an monolithiiertem *trans*-Stilben ($E\text{-}3$).



Dieses wird von $(Z)\text{-}2$ zum *ortho*-lithiierten Endprodukt ($E\text{-}5$) metalliert, das bei 278 nm absorbiert.

Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt die Bildung von *trans*-Stilben mit zwei D-Atomen, einem vinylischen und einem aromatischen, bei der Zugabe von MeOD. Die Monolithium-Verbindung ($E\text{-}3$), nicht $(Z)\text{-}3$, wird von $(Z)\text{-}2$ lithiiert, weil die agostische Wechselwirkung^[15] nur hier zu einer Aktivierung der betreffenden *ortho*-Protonen führt, während $(Z)\text{-}3$ inert ist. Die Isomerisierung von $(Z)\text{-}3$ zu $(E)\text{-}3$ liefert immer wieder $(E)\text{-}3$, so daß sich der Vorgang beliebig oft wiederholen kann.

Man sollte erwarten, daß die Umwandlung des bei 253 nm absorbierenden Produktes in das bei 278 nm absorbierende beschleunigt wird, wenn man der Lösung des primär entstehenden Dilithium-Adduktes $(Z)\text{-}2$ in Diethylether die auf unabhängigem Weg hergestellte Zwischenverbindung ($E\text{-}3$) hinzufügt. Dies wurde experimentell bestätigt.^[10] Eine Lösung von $(E)\text{-}3$ (5 mmol), das aus α -Chlor-*trans*-Stilben und Lithium in Diethylether hergestellt wurde, wurde einem von zwei aliquoten Teilen (jeder 6 mmol) der ursprünglichen Lösung des Dilithium-Adduktes $(Z)\text{-}2$ hinzugefügt. Beide Teile wurden vier Stunden auf 20 °C gehalten, die Analyse nach dieser Zeit ergab 10% Umwandlung in der Lösung, der man $(E)\text{-}3$ zugefügt hatte, aber nur 2% in der anderen.

Die Zwischenverbindung ($E\text{-}3$) wird durch die Isomerisierung von $(Z)\text{-}3$ kontinuierlich gebildet und bei der Reaktion mit $(Z)\text{-}2$ wieder verbraucht. Man kann daher davon ausgehen, daß deren Konzentration klein aber konstant ist, d.h. $d[(E)\text{-}3]/dt = k_2[(Z)\text{-}3] - k_1[(Z)\text{-}2] \cdot [(E)\text{-}3] = 0$. Daraus folgt $[(E)\text{-}3] = k_2[(Z)\text{-}3]/k_1[(Z)\text{-}2]$, und die Geschwindigkeit der

Umwandlung des bei 253 nm absorbierenden Produktes in das bei 278 nm absorbierende, $k_1[(Z)\text{-}2] \cdot [(E)\text{-}3]$, ist $k_2[(Z)\text{-}3]$, d.h., sie ist konstant für eine konstante Konzentration an $(Z)\text{-}3$ und nimmt mit steigender Konzentration an $(Z)\text{-}3$ zu. Die für die Umwandlung beobachtete Kinetik nullter Ordnung bei niedriger Konzentration an $(E)\text{-}3$ ist daher verständlich.

Experimentelles

Bei dieser Studie kam Hochvakuumtechnik zum Einsatz. Zur Entfernung der Oxidschicht wurden die Lithiumstücke einige Stunden in eine Lösung von Anthracen in Diethylether gelegt. Das Anthracen und die abgetrennte Oxidkruste wurden durch Schütteln und Dekantieren entfernt (Details dieser Technik, die zu einer silberglänzenden Oberfläche des Metalls führt, entnehme man Lit. [16]). Die Stilbene wurden durch Verdampfen der Lösungsmittel und Umkristallisation der Rückstände isoliert.

Eingegangen am 26. Januar 1998 [Z11409]

Stichwörter: Agostische Wechselwirkungen • Kinetik • Lithium • Reduktionen • Umlagerungen

- [1] G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2268–2275.
- [2] R. Knorr, E. Lattke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969–3972.
- [3] *Ions and Ion-Pairs in Organic Reactions* (Hrsg.: M. Szwarc), Wiley, New York, **1972**.
- [4] T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *15*, 153–266.
- [5] J. W. Bausch, P. S. Gregory, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, P. von R. Schleyer, G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3633–3640.
- [6] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187–1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129–1140.
- [7] G. Levin, B. E. Holloway, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5706–5709.
- [8] Y. Apeloig, T. Clark, A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Israel J. Chem.* **1980**, *20*, 43–50.
- [9] A. Maercker, U. Girreser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 718–720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 667–669.
- [10] M. Kemmer, *Darstellung von vicinalen Dilithioalkenen, Stabilitäten und Folgereaktionen*, Shaker, Aachen, **1997**.
- [11] P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, T. Clark, J. A. Pople, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 164–165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 169–170.
- [12] E. E. Bolton, W. D. Laidig, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9602–9612, zit. Lit.
- [13] A. Maercker, U. Girreser, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8019–8034.
- [14] A. Maercker, T. Graule, W. Demuth, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1032–1034.
- [15] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6033–6046.
- [16] M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New York, **1968**, S. 151–188.