

Preliminary communication

Polylithiumorganische Verbindungen

VII. Dilithioacetylen statt 1,2-Dilithioethan bei der Reaktion von Ethylen mit Lithium, eine Korrektur ***

Adalbert Maercker * und Burkhard Grebe

*Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse,
D-5900 Siegen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 10. August 1987)

Abstract

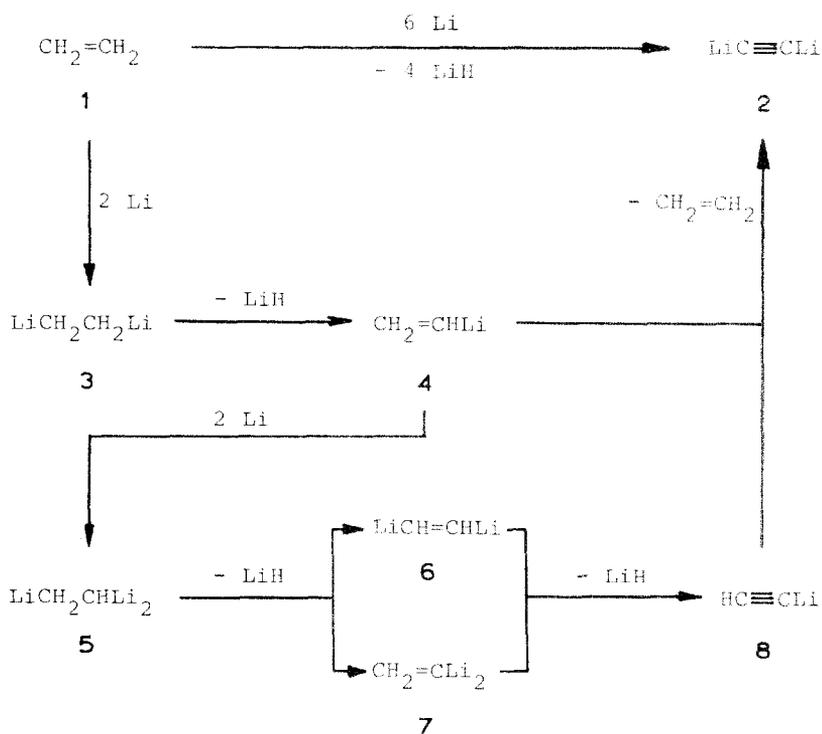
The product of the reaction of ethylene with lithium in 1,4-dioxane as described in the literature, is not 1,2-dilithioethane but dilithioacetylene. The reaction can be performed also in 1,2-dimethoxyethane but not in tetrahydrofuran. In the latter solvent, in the presence of catalysts, the reaction is known to stop at the vinyl-lithium intermediate.

Nach Rechnungen sollte 1,2-Dilithioethan (**3**) in der Gasphase instabil sein. Zunächst war nur die Dissoziation in Ethylen und Li_2 als exotherm erkannt worden [1], später dann aber auch die Abspaltung von Lithiumhydrid unter Bildung von Vinylolithium (**4**), das mit Lithiumhydrid einen sehr stabilen Komplex bilden dürfte [2]. Nachdem es uns gelungen war, selbst das rechnerisch um 17.6 kcal/mol weniger stabile 1,1-Dilithioethan darzustellen [3], war von vornherein nicht auszuschließen, dass auch 1,2-Dilithioethan (**3**) in kondensierter Form isolierbar sein könnte.

1,2-Dilithioethan (**3**) entsteht angeblich in 27–30% Ausbeute innerhalb von 4 Tagen aus Ethylen und Lithiumschnitzeln in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel [4]. Die Charakterisierung des grauweißen Feststoffes geschah jedoch lediglich durch Hydrolyse, die ein Gas lieferte, das man auf Grund seines Siedepunktes (K_p –80 bis –90 °C) sowie gaschromatographischer Untersuchungen für Ethan hielt [4]. Das Ergebnis steht im Widerspruch zu Berichten [5,6], wonach Ethylen, allerdings in Gegenwart von Katalysatoren, mit Lithium zu Vinylolithium **4** reagiert. Vinylolithium sollte jedoch bei der Hydrolyse Ethylen (K_p –103.7 °C) zurückliefern und nicht Ethan.

* VI. Mitteilung; Ref. 7.

** Herrn Prof. Dr. Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag am 11.10.1987 gewidmet.



Schema 1.

Wir haben daher die russische Arbeit [4], auch unter Verwendung von Lithiumpulver anstelle von Schnitzeln, genau nachgearbeitet und interessanterweise alle Angaben zumindest phänomenologisch bestätigen können. Das bei der Hydrolyse entstehende Gas war jedoch nicht Ethan ($K_p - 88.6^\circ\text{C}$) sondern Acetylen ($K_p - 83.6^\circ\text{C}$). Bei der Umsetzung mit Chortrimethylsilan entstand Bis(trimethylsilyl)acetylen, mit Methyljodid 2-Butin und mit Diethylsulfat 3-Hexin. Bei dem gefundenen Feststoff handelt es sich daher weder um 1,2-Dilithioethan (**3**) noch um Vinyl lithium (**4**) sondern um Dilithioacetylen (**2**) (Schema 1).

Wir vermuten, dass sich unter den beschriebenen Bedingungen zunächst ebenfalls Vinyl lithium (**4**) bildet, das dann mit metallischem Lithium weiterreagiert zu Lithiumhydrid, Ethylen und Dilithioacetylen (**2**). Arbeitet man mit Lithiumpulver, so bildet dieses zusammen mit dem entstehenden Ethylen und dem Dilithioacetylen (**2**) einen auf der Lösung schwimmenden Schwamm, während das Lithiumhydrid teilweise als weisser Feststoff zu Boden sinkt. Es wurde in einem Ansatz abgetrennt und mit Chlortrimethylsilan charakterisiert.

Für Vinyl lithium (**4**) als Zwischenstufe spricht auch der Befund, dass man Vinyl lithium unter den gleichen Bedingungen wie Ethylen mit Lithium zu Dilithioacetylen (**2**) und Lithiumhydrid umsetzen kann. Entscheidend dabei ist das Lösungsmittel 1,4-Dioxan, das nach unseren Erfahrungen auch durch 1,2-Dimethoxyethan (DME) ersetzt werden kann. DME hatte sogar den Vorteil, dass man darin Lithiumpulver mit Ethylen bis zur vollständigen Auflösung zur Reaktion bringen konnte. In der Reaktionsmischung liessen sich dann mit Chlortrimethylsilan

neben Dilithioacetylen (**2**) auch noch Vinylithium (**4**) und Lithioacetylen (**8**) in Spuren nachweisen. Zusätzlich entstand Trimethylsilan als Derivat des Lithiumhydrids. In Diethylether oder THF konnte dagegen selbst mit Lithiumpulver keine Reaktion beobachtet werden. In Gegenwart von Katalysatoren bleibt die Reaktion von Ethylen mit Lithium in THF offenbar auf der Stufe des Vinylithiums (**4**) stehen [5,6].

Als Zwischenstufe bei der Abspaltung von Lithiumhydrid aus 1,1,2-Trilithioethan (**5**) entsteht vielleicht 1,2-Dilithioethylen (**6**), dessen Zersetzung zu Dilithioacetylen (**2**) wir bereits in einer unabhängigen Studie nachgewiesen haben [7].

Versuchsbeschreibung

In einem 100 ml-Einhalskolben, dessen seitlicher Gasanschluss über einen Blasenähler mit einer Ethylen-Gasflasche verbunden war, wurden 1.4 g (0.2 mol) Lithiumpulver (2% Natrium) in 40 ml getrocknetem 1,2-Dimethoxyethan (DME) vorgelegt. Nach Verdrängen der Luft wurde der Kolben verschlossen, und man liess die Mischung nach kurzem Durchschütteln ohne zu rühren unter leichtem Ethylen-Überdruck (Quecksilberventil!) bei Raumtemperatur stehen. Auf der sich gelbbraun färbenden Lösung bildete das Lithium mit den Reaktionsprodukten einen porösen Schwamm, aus dem sich farblose Kristalle ablösten, die zu Boden sanken. Die Ethylenaufnahme schwankte zwischen 3 und 15 Blasen pro Minute. Nach drei Tagen brach der graue Schwamm durch und sank ebenfalls zu Boden. Man schüttelte mehrmals durch und liess das Gemisch noch einen Tag lang stehen, wonach das Lithium vollständig abreagiert hatte.

Die Reaktionsprodukte wurden mit 27.1 g (0.25 mol) Chlortrimethylsilan in 20 ml DME derivatisiert. Man erhielt ein Rohgemisch in DME bestehend aus 16% Trimethylsilan, 1% Trimethylsilylacetylen, 2% Trimethylsilylethylen und 81% Bis(trimethylsilyl)acetylen (GC/MS). Durch fraktionierte Destillation und anschliessende Kristallisation aus Methanol konnte das Hauptprodukt in reiner Form isoliert werden: 1.25 g (22%, bezogen auf Lithium) vom Fp 22–24 °C (Lit. [8] Fp 26 °C); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ 0.15 (s); ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): δ 0.0 (CH₃, ¹J(¹³C, ²⁹Si) 81 Hz), 113.4 (≡C).

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 A.J. Kos, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4996.
- 2 P.v.R. Schleyer, A.J. Kos und E. Kaufmann, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7617.
- 3 A. Maercker, M. Theis, A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem., 95 (1983) 755; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 733.
- 4 H. Kuus, Uch. Zap. Tartu Gos. Univ., 193 (1966) 130; Chem. Abstr., 69 (1968) 67443.
- 5 V. Rautenstrauch, Angew. Chem., 87 (1975) 254; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 259.
- 6 B. Bogdanović und B. Wermeckes, Angew. Chem., 93 (1981) 691; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 684.
- 7 A. Maercker, T. Graule und W. Demuth, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- 8 E.P. Mikhchev und N.P. Filimonova, Zh. Obshch. Khim., 33 (1963) 323.