

VOLKER FRANZEN und LOTTE FIKENTSCHER

Untersuchungen über Carbene, XI¹⁾

Umsetzung metallorganischer Verbindungen mit Trifluorbrommethan und Difluordibrommethan

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

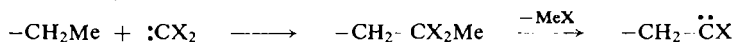
(Eingegangen am 12. Februar 1962)

Trifluorbrommethan und Difluordibrommethan reagieren mit n-Alkylolithium- und Grignard-Verbindungen zu Olefinen:



Als Zwischenstufe scheint ein Dihalogencarben aufzutreten, das sich in die C-Metall-Bindung einschleibt. Infolge der guten Ausbeuten und einfachen Durchführung eignet sich die Reaktion zur präparativen Darstellung von Olefinen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Grignard-Verbindungen sekundärer Alkylhalogenide reagieren mit CF_2Br_2 hauptsächlich zu ungesättigten Bromiden. Aus Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid und CF_2Br_2 entsteht Hexaphenyläthan.

Aus Tri- oder Polyhalogenmethanen und metallorganischen Verbindungen entstehen durch Metall-Halogen-Austausch und anschließende Abspaltung von Metallhalogeniden Halogencarbene²⁾. Bei dieser Darstellung ist die metallorganische Verbindung meist im Unterschuß vorhanden; zum Abfangen des Carbens wird gewöhnlich ein Olefin zugesetzt, mit welchem das Carben zu einem Cyclopropanderivat reagiert. Carbene sollten aber auch mit metallorganischen Verbindungen reagieren³⁾. Ein Dihalogencarben würde sich in die Metall-Kohlenstoff-Bindung einschleiben können, so daß eine neue metallorganische Verbindung entsteht. Diese kann anschließend durch Abspaltung von Metallhalogenid wiederum in ein Carben übergehen, das dann auf verschiedenen Wegen weiter reagiert.



Wir haben die Umsetzung von Difluordibrommethan und Trifluorbrommethan mit metallorganischen Verbindungen untersucht. Aus mehreren Gründen sind diese beiden Verbindungen für die Reaktion besonders geeignet.

Aus CF_3Br und Butyllithium entsteht freies Difluorcarben⁴⁾. Eine analoge Reaktion ist auch für andere Alkylolithiumverbindungen zu erwarten. Infolge der starken Elektonegativität des Fluors erfolgt der Brom-Metall-Austausch sowohl mit Lithium-

¹⁾ X. Mitteil.: V. FRANZEN, Chem. Ber. **95**, 571 [1962].

²⁾ W. T. MILLER und CHUNG SUL KIM, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5009 [1959]; G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, ebenda **82**, 5723 [1960].

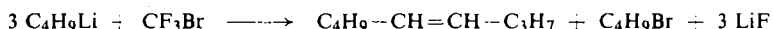
³⁾ Vgl. G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4996 [1959].

⁴⁾ V. FRANZEN, Chem. Ber. **95**, 1964 [1962], nachstehend.

als auch mit Grignard-Verbindungen schon bei tiefen Temperaturen leicht. Dies ist von Vorteil, da bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur andere Reaktionen in den Vordergrund treten. Je nach der Art der Grignard-Verbindung erfolgt bei der Umsetzung mit Polyhalogenmethanen entweder eine Wurtz-Fittig-Reaktion oder eine Dimerisierung der Halogenverbindung⁵⁾. Die Umsetzung von lithiumorganischen Verbindungen mit Polyhalogeniden wie CCl₄ oder CBr₄ brachte wenig definierte Ergebnisse. Lediglich die Umsetzung von Benzylfluorid und -chlorid mit Phenyllithium deutet auf das intermediäre Auftreten eines Carbens hin⁶⁾, welches später durch Abfangen mit Cyclohexen nachgewiesen werden konnte⁷⁾.

Die aus Trifluorbrommethan durch Lithium-Brom-Austausch entstehende Verbindung CF₃Li ist unbeständig⁸⁾; sie zerfällt entsprechend der alkalischen Hydrolyse von Difluormonobrom- und Difluormonochlormethan⁹⁾ momentan in CF₂ und Metallhalogenid⁴⁾. Als teilweise stabilisiertes Carben reagiert CF₂ auswählend, und zwar überwiegend mit der Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Trifluorbrommethan setzt sich mit Butylmagnesiumbromid oder Butyllithium bei -70° glatt um. An Reaktionsprodukten erhält man Butylbromid und Nonen-(4), letzteres in 62-proz. Ausbeute, bezogen auf Butyllithium.



Im Gaschromatogramm sind daneben noch Butylfluorid und 1-Fluor-penten-(1) nachweisbar.

Aus Difluordibrommethan entstehen zwei verschiedene Carbene, nämlich CF₂ und CBr⁴⁾, während bei der alkalischen Hydrolyse von Difluormonohalogenmethanen stets nur CF₂ auftritt¹⁰⁾. Die Bildung von CBr beruht vermutlich auf der Unlöslichkeit des LiF in Äther, der LiBr bekanntlich löst. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, reagiert auch CBr glatt mit der Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Läßt man bei -70° zu einer Lösung von Butyllithium in Äther Difluordibrommethan tropfen, so erfolgt jedesmal beim Eintropfen des CF₂Br₂ eine heftige Reaktion. Nachdem etwa 0.35 Mol CF₂Br₂ pro Mol Butyllithium umgesetzt sind, enthält die Lösung keine lithiumorganische Verbindung mehr. Als Reaktionsprodukte lassen sich Butylbromid und Nonen-(4) neben wenig 1-Brom-penten-(1) isolieren. Ganz analog verläuft die Umsetzung von Butylmagnesiumbromid mit Difluordibrommethan.

CF₃Br und CF₂Br₂ geben also nahezu die gleichen Reaktionsprodukte. Im Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches zeigen sich in kleinen Mengen noch zwei weitere Reaktionsprodukte; eines davon konnten wir als Butylfluorid identifizieren, das zweite ist wahrscheinlich 1-Fluor-penten-(1).

Unter den Reaktionsbedingungen reagieren weder Butyllithium noch Butylmagnesiumbromid mit 1-Brom-penten-(1), das somit keine Zwischenstufe auf dem Wege der Bildung von Nonen-(4) sein kann. Es muß vielmehr durch Reaktion der metallorganischen Verbindung mit einer reaktionsfähigen, instabilen Zwischenstufe gebildet

⁵⁾ M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 1046—1067, Prentice-Hall, New York 1954.

⁶⁾ G. WITTIG und H. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1474 [1941].

⁷⁾ G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, Tetrahedron Letters [London] **24**, 26 [1960].

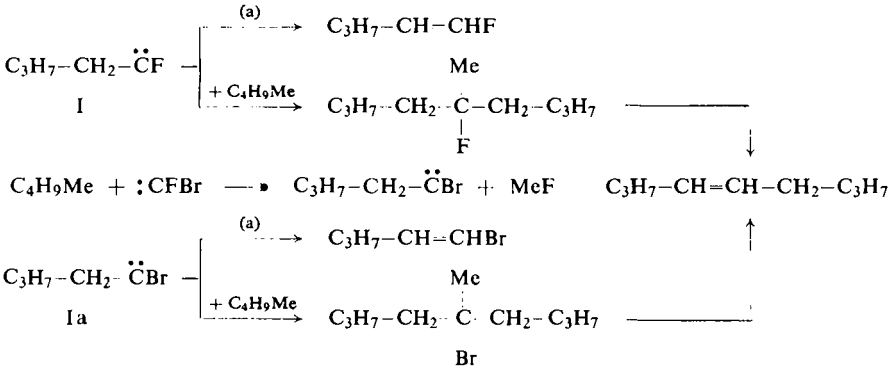
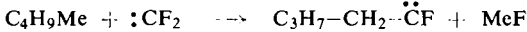
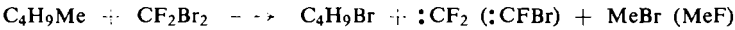
⁸⁾ O. R. PIERCE, E. T. MCBEE und G. F. JUDD, J. Amer. chem. Soc. **76**, 474 [1954].

⁹⁾ J. HINE und P. B. LANGFORD, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5497 [1957].

¹⁰⁾ J. HINE und J. J. PORTER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5493 [1957].

werden. Diese instabile Zwischenstufe ist das Carben (I, Ia). Es kann sich entweder in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung einschleiben (Olefinbildung) oder zum ungesättigten Halogenid isomerisieren. Bei den primären Alkylolithium- bzw. Grignard-Verbindungen überwiegt die erste Reaktion; ist das Metall an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden, so überwiegt die zweite Reaktion.

Wir nehmen folgenden Reaktionsmechanismus an:



Wir haben eine größere Anzahl von Alkylolithium- und Grignard-Verbindungen mit CF_2Br_2 bzw. CF_3Br umgesetzt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle. Die Reaktion von n-Alkylolithium- bzw. Grignard-Verbindungen führt ganz allgemein zu Olefinen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Zwei Molekeln der metallorganischen Verbindung sind jeweils mit einer Molekel CF_2Br_2 bzw. CF_3Br zusammengetreten. Daß während der bei tiefer Temperatur rasch verlaufenden Reaktion Wanderung der Doppelbindung in nennenswertem Umfang stattfindet, ist gemäß den Erfahrungen der Literatur nicht zu erwarten.

Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Polyhalogenmethanen

| Metallorgan. Verbindung | Alkylrest | Metallrest | Polyhalogenmethan | Olefin | Ausb. % |
|-------------------------|-----------|------------|--------------------------|-----------------------------|---------|
| n-Propyl | MgBr | | CF_2Br_2 | Hepten-(3) | 43 |
| n-Butyl | MgBr | | CF_2Br_2 | Nonen-(4) | 72 |
| | Li | | CF_2Br_2 | Nonen-(4) | 67 |
| n-Amyl | MgBr | | CF_3Br | Nonen-(4) | 62 |
| | MgBr | | CF_2Br_2 | Undecen-(5) | 42 |
| n-Octyl | MgBr | | CF_2Br_2 | Heptadecen-(8) | 59 |
| | Li | | CF_2Br_2 | Heptadecen-(8) | 54 |
| n-Decyl | MgBr | | CF_2Br_2 | Heneicosen-(10) | 37 |
| Isopropyl | MgBr | | CF_2Br_2 | 1-Brom-2-methyl-propen (1) | 61 |
| | | | | 1-Fluor-2-methyl-propen-(1) | |
| Isobutyl | MgBr | | CF_2Br_2 | 1-Brom-3-methyl-buten-(1) | 52 |
| | | | | 1-Fluor-3-methyl-buten-(1) | |
| Cyclohexyl | MgCl | | CF_2Br_2 | Fluormethylen-cyclohexan | |
| | | | | Brommethylen-cyclohexan | |
| Cyclohexyl | MgCl | | CF_3Br | Fluormethylen-cyclohexan | |

Infolge ihrer Einfachheit und guter Ausbeuten ist diese Reaktion eine bequeme Darstellungsmethode für Olefine mit einer Doppelbindung am zentralen C-Atom. Sie ist der Darstellung von Olefinen durch Esterpyrolyse in vielen Fällen überlegen.

Das gleichzeitige Auftreten von ungesättigten Fluoriden und Bromiden bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen sekundärer Alkylhalogenide, wie Isopropylbromid und Cyclohexylchlorid, legt die Annahme nahe, daß das instabile Zwischenprodukt des Metall-Halogen-Austausches, CF_2BrMe , sowohl MeF als auch MeBr abspalten kann. Das ungesättigte Bromid bildet sich gewöhnlich in größerer Menge; MeF scheint also leichter als MeBr abgespalten zu werden.

Die Bildung der ungesättigten Bromide könnte auch durch eine Disproportionierung des CF_2Br_2 in CF_3Br und CBr_3F bzw. CF_4 und CBr_4 verursacht werden, zumal sich Butyllithium mit Tetrabrommethan glatt zu Nonen-(4) umsetzt. Während bei höheren Temperaturen solche Disproportionierung stattfindet¹¹⁾, konnten wir bei 20° in Äther keine Disproportionierung des Difluordibrommethans, auch nicht in Anwesenheit von Lithiumbromid oder Magnesiumbromid, feststellen.

Mit CF_3Br und Cyclohexylmagnesiumchlorid erhält man, wie sich zwanglos aus dem angenommenen Reaktionsmechanismus ergibt, nur Fluormethylen-cyclohexan.

Bei Temperaturen über -20° tritt eine neue Reaktionsfolge hervor, die bei tieferen Temperaturen nur in geringem Ausmaß zu beobachten ist. Aus der Umsetzung mit Cyclohexylmagnesiumchlorid isoliert man Cyclohexan, Cyclohexen und Bicyclohexyl. Das spricht dafür, daß diese Reaktionsprodukte einer gemeinsamen Vorstufe, dem Cyclohexylradikal, entstammen. Das Auftreten von Radikalen bei Grignard-Reaktionen ist schon oft beobachtet worden.

Die Isomerisierung des Carbens (Reaktionsschritt (a)) wird bei Grignard-Verbindungen von sekundären Alkylhalogeniden und bei Isobutylmagnesiumbromid zur Hauptreaktion. Letzteres reagiert mit CF_2Br_2 zu 1-Brom-3-methyl-buten-(1), und zwar zu einem Gemisch der *cis-trans*-Isomeren.

Phenyllithium bzw. Phenylmagnesium reagieren ebenfalls glatt mit CF_2Br_2 . Neben Brombenzol und etwas Fluorbenzol entsteht Hexaphenyläthan, das durch das Elektronspin-Resonanz-Spektrum des Triphenylmethyls und durch Überführung in Ditylperoxyd identifiziert wurde. Die Umsetzung nimmt also einen ganz ähnlichen Verlauf wie die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Tetrachlorkohlenstoff¹²⁾. Trotz intensiven Suchens konnten wir keine Hinweise für die Bildung des Benzocyclopropenylmagnesium-Kations, etwa durch Ringschluß und anschließende Isomerisierung von Phenyl-fluorcarben, erhalten.

Die Olefinbildung aus CF_2 und Grignard-Verbindungen ähnelt der von F. G. FISCHER und O. STOFFERS¹³⁾ beschriebenen Reaktion zwischen CO und Grignard-Verbindungen.

Die Entstehung von Alkylfluoriden und Fluorbenzol bei der Umsetzung von Lithium- oder Grignard-Verbindungen mit organischen Fluoriden ist auch von R. N.

¹¹⁾ D. E. PETERSEN und K. S. PITZER, J. physik. Chem. **61**, 1252 [1957].

¹²⁾ R. BINAGHI, Gazz. chim. ital. **53**, 879 [1923].

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **500**, 253 [1933].

HASZELDINE¹⁴⁾ beobachtet worden. Ihre Bildung wird auf Umsetzung von LiF, das bei der Reaktion in hochdispenser Form anfällt, mit einem Alkylhalogenid zurückgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. KUHN danken wir für seine wohlwollende Unterstützung. Difluordibrommethan und Trifluordibrommethan wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. A. J. HAVEN JR., DU PONT DE NEMOURS & COMP., Wilmington, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle vielmals danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Umsetzung von n-Propylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: Aus 12.8 g Magnesium und 60 g Propylbromid wird in 200 ccm Äther die Grignard-Verbindung dargestellt. Man kühlt auf -70° ab und läßt vorsichtig unter Rühren 55 g CF₂Br₂, in 60 ccm Äther gelöst, zutropfen. Beim Eintropfen erfolgt anfangs eine merkliche Reaktion. Ist alles zutropft, so hydrolysiert man mit 2*n* H₂SO₄ und läßt auf Raumtemperatur kommen. Die Ätherschicht wird abgetrennt und getrocknet. Der Äther und das Propylbromid werden an einer Kolonne abgetrennt. Anschließend geht bei 96° Hepten-(3) über¹⁵⁾. Ausb. 43%.

C₇H₁₄ (98.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.38 H 14.58

Ozonolyse des Reaktionsprodukts ergibt nach reduktiver Spaltung des Ozonids Propionaldehyd und *n*-Butyraldehyd.

2. *Umsetzung von n-Butylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: Zu der aus 6.2 g Mg und 35 g Butylbromid bereiteten Grignard-Lösung gibt man unter Rühren und Kühlen auf -70° langsam 25 g CF₂Br₂ in 100 ccm Äther. Es erfolgt eine heftige Reaktion. Anschließend wird mit 2*n* H₂SO₄ hydrolysiert. Die Ätherschicht trennt man ab und destilliert sie nach dem Trocknen mit CaCl₂. Bei $145-146^{\circ}$ siedet ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, nach seinen Eigenschaften Nonen-(4). n_D^{18} 1.4224¹⁵⁾.

C₉H₁₈ (126.2) Ber. C 85.65 H 14.35 Gef. C 85.22 H 14.45

Das Olefin addiert Brom zu 4.5-Dibrom-nonan. Sdp.₁₆ 123° .

C₉H₁₈Br₂ (286.0) Ber. Br 55.88 Gef. Br 55.34

Nach dem Gaschromatogramm enthält das Produkt wenig *n*-Octan. Die Lage der Doppelbindung im Nonen wurde durch Ozonspaltung des Olefins bestimmt.

3. *Umsetzung von Butyllithium mit CF₂Br₂*: Zu 0.2 Mol Butyllithium in 125 ccm Äther werden bei -70° unter Rühren 0.5 Mol CF₂Br₂ getropft. Es erfolgt eine heftige Umsetzung. Nachdem alles zugegeben ist, hydrolysiert man. Die Ätherschicht wird nach dem Trocknen destilliert. Nach Butylbromid geht etwas *n*-Octan über (wohl aus dem Butyllithium) und anschließend Nonen-(4). Sdp. $145-146^{\circ}$. Ausb. 67%.

Ganz analog verläuft die Umsetzung mit Tetrabrommethan oder Trifluorbrommethan.

4. *Umsetzung von n-Amylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: Analog 2. erhält man Undecen-(5) vom Sdp. $187-190^{\circ}$. n_D^{18} 1.4289¹⁶⁾. Ausb. 42% d. Th.

C₁₁H₂₂ (154.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.31 H 14.52

5. *Umsetzung von n-Octylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: Die analog 2. durchgeführte Reaktion verläuft nicht mehr so heftig. Heptadecen-(8) siedet bei $173^{\circ}/16$ Torr.

C₁₇H₃₄ (238.4) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.29 H 14.44

¹⁴⁾ R. N. HASZELDINE, persönliche Mitteil. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. N. HASZELDINE für die Diskussion der Versuchsergebnisse.

¹⁵⁾ A. KIRRMANN, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **182**, 1629 [1926].

¹⁶⁾ K. N. CAMPBELL und M. J. O'CONNOR, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2897 [1939].

6. *Umsetzung von n-Decylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: Analog wie vorher beschrieben. *Heneicosen-(10)* siedet bei 130–135°/0.04 Torr.

C₂₁H₄₂ (294.5) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.40 H 14.27

7. *Umsetzung von Isopropylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: Aus 30 g Isopropylbromid und 6.4 g Mg-Spänen wird in 100 ccm Äther die Grignard-Verbindung dargestellt. Bei –70° läßt man unter gutem Rühren langsam 27.5 g CF₂Br₂, in 60 ccm Äther gelöst, zutropfen. Beim Eintropfen erfolgt anfangs eine heftige Reaktion. Nachdem alles zugegeben ist, läßt man auf Raumtemperatur kommen und versetzt vorsichtig mit 2*n* H₂SO₄. Die Ätherschicht trennt man ab und trocknet sie mit Calciumchlorid. An einer guten Kolonne trennt man die niedrig siedenden Bestandteile und das Isopropylbromid ab. Anschließend siedet bei 92–93° *1-Brom-2-methyl-propen-(1)*. Ausb. 13% d. Th.

C₄H₇Br (135.0) Ber. C 35.58 H 5.22 Gef. C 35.66 H 5.51

Nach dem Gaschromatogramm ist wenig 2.4-Dimethyl-penten-(2) entstanden.

8. *Umsetzung von Isobutylmagnesiumbromid mit CF₂Br₂*: 0.4 Mol Isobutylmagnesiumbromid in 150 ccm Äther läßt man unter Rühren bei –70° der Lösung von 0.85 Mol CF₂Br₂ in 150 ccm Äther zutropfen. Die Umsetzung erfolgt ziemlich heftig. Ist alles zugetropft, so hydrolysiert man und trennt die Ätherschicht ab. Der Rückstand der Ätherlösung wird an einer Ringspaltsäule fraktioniert. Zuerst geht Isobutylbromid über. Dann folgen bei 101–102° und 109–111° zwei Fraktionen, die nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung haben.

C₅H₉Br (149.1) Ber. C 40.27 H 6.08 Gef. C 40.51 H 6.29

Beide Fraktionen addieren Brom und ergeben das gleiche Tribromid. Sdp.₁₀ 103–104°.

C₅H₉Br₃ (308.9) Ber. C 19.44 H 3.00 Gef. C 19.94 H 3.26

Der Destillationsrückstand enthält nach dem Gaschromatogramm 2.6-Dimethyl-hepten-(3).

9. *Umsetzung von Cyclohexylmagnesiumchlorid mit CF₂Br₂*: Aus 14 g Mg und 59 g Cyclohexylchlorid wird die Grignard-Verbindung dargestellt. Der auf –70° gekühlten Lösung läßt man unter Rühren 25 ccm CF₂Br₂ in 200 ccm Äther zutropfen. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig. Ist alles zugegeben, so hydrolysiert man mit 2*n* H₂SO₄. Die Ätherschicht wird abgetrennt und getrocknet, anschließend der Äther an einer Kolonne weitgehend abdestilliert. Da eine destillative Trennung der Reaktionsprodukte nicht möglich war, wurde die Trennung durch präparative Gaschromatographie an einer Säule aus Sterchamol/Siliconfett/Natriumcapronat vorgenommen. In der Reihenfolge des Austritts aus der Säule wurden isoliert:

Cyclohexan zusammen mit *Cyclohexen*, *Fluormethylen-cyclohexan*.

C₇H₁₁F (114.2) Ber. C 73.64 H 9.71 Gef. C 73.41 H 9.95

Cyclohexylbromid, *Brommethylen-cyclohexan*.

C₇H₁₁Br (175.1) Ber. C 48.01 H 6.34 Gef. C 48.00 H 6.31

Brommethylen-cyclohexan wurde durch Hydrolyse zu *Hexahydrobenzaldehyd* identifiziert. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 178°.

C₁₃H₁₆N₄O₄ (292.3) Ber. C 53.40 H 5.51 Gef. C 53.47 H 5.24

Bicyclohexyl

C₁₂H₂₂ (166.3) Ber. C 86.66 H 13.34 Gef. C 86.40 H 13.52

Danach folgt noch eine weitere Verbindung, die nicht identifiziert werden konnte.

Nimmt man die Umsetzung anstatt mit CF₂Br₂ mit Trifluorbrommethan vor, so entsteht kein Brommethylen-cyclohexan mehr, dafür aber mehr Fluormethylen-cyclohexan bei sonst gleichen Reaktionsprodukten.