

VOLKER FRANZEN

Untersuchungen über Carbene, XII¹⁾**Bestimmung der Lebensdauer des Difluorcarbens**

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

(Eingegangen am 12. Februar 1962)

Die Lebensdauer des Difluorcarbens wird in einer Strömungsapparatur bestimmt. In ätherischer Lösung bei Raumtemperatur liegt sie zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-3} Sekunden.

In den letzten Jahren wurde eine Anzahl von Reaktionen bekannt, deren Gemeinsamkeit darin besteht, daß aus metallorganischen Verbindungen des Typs $\text{Me} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{Y}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{Y} = \text{Halogen}, \text{OR}$ oder anderer anionischer Rest) durch gleichzeitige Abspaltung von Me und Y ein Carben CR_2 entstehen soll²⁾. Als Begründung dieser Annahme wird die Bildung von Cyclopropanderivaten bei der Umsetzung mit Olefinen angeführt, die als eine allgemeine Reaktion der Carbene gilt. Als Stütze dieser Annahme gelten die Untersuchungen von J. HINE³⁾ über die Hydrolyse des Chloroforms, bei der CCl_2 auftritt, und die Entdeckung W. v. E. DOERINGS und A. K. HOFFMANN⁴⁾, daß Cyclohexen sich mit Chloroform in Gegenwart von tert.-Butylat glatt zum Dichlornorcaran umsetzt. Ein experimenteller Beweis für die intermediäre Existenz eines Carbens wurde allerdings bisher in keinem Falle erbracht.

Neuerdings haben nun aber H. E. SIMMONS und R. D. SMITH⁵⁾ sowie G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH⁶⁾ gefunden, daß Verbindungen vom Typ $\text{Me} \cdot \text{CH}_2\text{Hal}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Mg}$) mit Olefinen zu Cyclopropanderivaten reagieren, ohne daß intermediär Carbene auftreten. Das gleiche gilt auch für die Methylenierung von Olefinen mit Halogenmethyl-Aluminiumverbindungen⁷⁾.

Der Nachweis, daß gewisse Halogenmethyl-Metallverbindungen ebenso wie freies Methylen zu Methylenierungen von Kohlenstoffdoppelbindungen befähigt sind, hat eine wichtige Konsequenz. Es erhebt sich nämlich sofort die Frage, ob die Annahme der Carbenbildung bei der Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Olefinen überhaupt berechtigt ist. Oder reagieren

¹⁾ XI. Mitteil.: V. FRANZEN und L. FIKENTSCHER, Chem. Ber. **95**, 1958 [1962], vorstehend.

²⁾ W. T. MILLER und CHUNG SUL KIM, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5009 [1959]; G. L. CLOSS und E. L. CLOSS, ebenda **82**, 5723 [1960]; L. FRIEDMAN und J. G. BERGER, ebenda **82**, 5758 [1960]; V. FRANZEN und G. WITTIG, Angew. Chem. **72**, 517 [1960]; W. R. MOORE und H. R. WARD, J. org. Chemistry **25**, 2073 [1960]; U. SCHÖLLKOPF und A. LERCH, Angew. Chem. **73**, 27 [1961].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 2438 [1950].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 [1954].

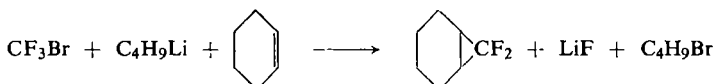
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 5323 [1958]; **81**, 4256 [1959].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 [1962].

⁷⁾ H. HOBERG, Angew. Chem. **73**, 114 [1961].

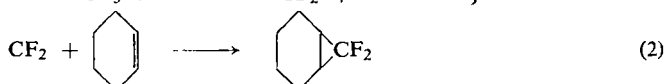
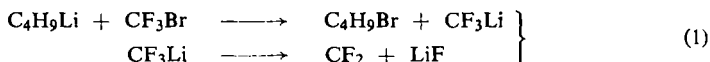
nicht vielmehr die intermediär entstehenden sehr reaktiven Halogenmethyl-Metallverbindungen direkt mit den Olefinen zu Cyclopropanderivaten, ohne daß Carbenbildung beteiligt wäre. Für die Chemie der Carbene ist es deshalb von ganz grundlegender Bedeutung, zumindest in einem Fall das intermediäre Auftreten und die Existenz eines Carbens bei diesen Reaktionen experimentell nachzuweisen oder zu widerlegen. Sicherlich ist die Cyclopropanbildung mit Olefinen kein ausschließliches Kriterium für das Vorhandensein eines Carbens, wie die Versuche von H. E. SIMMONS und R. D. SMITH⁵⁾ zeigen.

Die experimentelle Lösung des Problems wurde zunächst beim Difluorcarben versucht. Trifluorbrommethan reagiert in Gegenwart von Butyllithium mit Cyclohexen zum Difluornorcaran:



Da CF_3Br nicht mit Cyclohexen reagierte, muß zuerst aus CF_3Br und Butyllithium eine reaktionsfähige Zwischenstufe entstehen. CF_3Li , das durch Li-Br-Austausch entsteht, ist nach den Untersuchungen von O. R. PIERCE, E. T. MCBEE und G. F. JUDD⁸⁾ instabil und zerfällt momentan. Das besagt aber nichts über eine mögliche Reaktion mit Cyclohexen. CF_3Li kann in Difluorcarben und Lithiumfluorid zerfallen. Die Addition von CF_2 , dargestellt aus Difluorchloressigsäure, an Cyclohexen ist bekannt⁹⁾.

Es gilt daher, die obige Gesamtreaktion in zwei Teilreaktionen zu zerlegen und diese zeitlich nacheinander ablaufen zu lassen.



Die Versuchsanordnung muß ferner so beschaffen sein, daß die zeitliche Verschiebung der Reaktionen (1) und (2) gegeneinander variiert werden kann. Aus dem Ausbleiben von Rk. (2) kann dann die ungefähre Lebensdauer der in Rk. (1) gebildeten reaktionsfähigen Zwischenstufe ermittelt werden. Rk. (2) ist eine Abfangreaktion dieser Zwischenstufe. Durch geeignete Veränderung des Reaktionspartners dieser Abfangreaktion läßt sich eine Aussage über die Natur der instabilen Zwischenstufe erhalten.

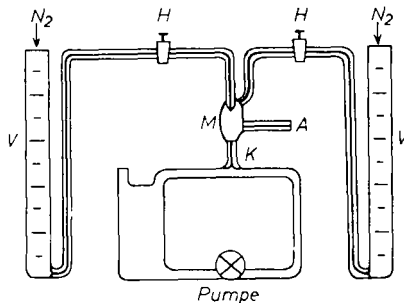
Die für diese Experimente entwickelte Versuchsanordnung ist schematisch in der Abbild. dargestellt.

Die beiden ätherischen Lösungen von Butyllithium (Konz. 10^{-3} Mol/l) und Trifluorbrommethan (Konz. $4.3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) werden bei allen Versuchen mit gleicher Geschwindigkeit mit Reinststickstoff aus den Vorratsbüretten (V) in die Mischkammer (M) gedrückt. Zum schnellen Mischen der Flüssigkeiten wurde das Düsenprinzip

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 474 [1954].

⁹⁾ J. M. BIRCHALL, G. W. GROSS und R. N. HASZELDINE, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 81.

gewählt¹⁰⁾. Um reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, das Mischen der Lösungen stets unter genau gleichen Bedingungen vorzunehmen. Für die Messung einer rasch verlaufenden chemischen Reaktion ist es



Versuchsanordnung zur Bestimmung der Lebensdauer von CF_2

unerlässlich, daß das Mischen der Reaktionspartner im Vergleich zur Reaktion schnell erfolgt. Läßt sich das nicht erreichen und will man nur die Differenz der Geschwindigkeiten zweier Reaktionen bestimmen, so ist es notwendig, das Mischen bei allen Experimenten unter ganz konstanten Bedingungen vorzunehmen, da dann der Mischvorgang aus den Vergleichen zeitlich herausfällt.

Die Zeitspanne zwischen Rk. (1) und (2) hängt von der Durchlaufgeschwindigkeit durch die Kapillare (K) ab. Die Durchflußgeschwindigkeit errechnet sich aus dem Rauminhalt der Kapillare und dem in der Zeiteinheit durch die Kapillare fließenden Flüssigkeitsvolumen. Die Strömungsgeschwindigkeit wird durch Teilen des Stromes vor Eintritt in die Kapillare variiert. Der seitliche Auslaß (A) kann mit einer Kapillare versehen werden. Je nach dem Durchmesser dieser Kapillare tritt ein mehr oder weniger großer Teil der Lösung aus der Mischkammer durch den seitlichen Auslaß aus. Da die Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare (K) bei konstantem Druck dem Volumen der durchfließenden Flüssigkeitsmenge proportional ist, läßt sich auf diese Weise die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Zeitspanne zwischen Rk. (1) und (2) ohne Druckänderung in der Mischkammer bequem variieren.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Vollständigkeit der Vermischung beider Flüssigkeiten. Zur Prüfung wurde farbloser und gefärbter Äther aus den beiden Vorratsbüretten in die Mischkammer gepreßt und die Farbintensität der bei beiden Kapillaren auftretenden Flüssigkeiten geprüft. Es wurde eine Mischkammer verwendet, bei der die Farbintensität beider Flüssigkeiten innerhalb von 4 Prozent gleich war. Dieses Kriterium ist nicht ganz streng. Es können sich kleine Bezirke laminarer Strömung ausbilden; dadurch ist die Konzentration innerhalb eines Querschnitts der strömenden Flüssigkeit nicht mehr ganz gleichmäßig. Diese Konzentrationsunterschiede gleichen sich aber beim Stehenlassen vor dem Messen der Farbintensität aus.

Am Ende der Kapillare (K) soll die Abfangreaktion der reaktionsfähigen Zwischenstufe ablaufen. Die Reaktion kann aber nur dann rasch verlaufen, wenn der Reak-

¹⁰⁾ H. HARTRIDGE und F. J. ROUGHTON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **104**, 376 [1923].

tionspartner für die instabile Zwischenstufe in hoher Konzentration vorhanden ist. Deshalb wurde das Abfangreagenz selbst im Kreislauf umgepumpt und die Volumenzunahme durch die aus der Kapillare austretende Ätherlösung durch entsprechend dimensionierte Gefäße berücksichtigt.

Bevor eine Aussage über das Difluorcarben möglich wird, muß zunächst die Frage der Lebensdauer des CF_3Li geklärt werden. Als lithiumorganische Verbindung muß CF_3Li mit einer protonenhaltigen Verbindung wie Methanol unter Bildung von Lithiummethylat reagieren. Gleichzeitig entstehendes Fluoroform ist gegen Hydrolyse beständig. Lithiummethylat kann natürlich auch durch nicht umgesetztes Butyllithium gebildet werden; somit bedeutet das Auftreten von Methylat bei Verwendung von Methanol als Abfangreagenz, daß entweder der Metall-Halogen-Austausch zu langsam erfolgt, oder daß das CF_3Li die Zeitspanne des Durchströmens der Kapillare überlebt hat.

Das Gemisch aus Butyllithium und Trifluorbrommethan strömte zunächst in der beschriebenen Apparatur in Äther/Methanol (1 : 1). Nach Beendigung des Versuchs wurde der Äther der Reaktionslösung abgedampft und der Rückstand mit $n/100$ HCl titriert. Blindversuche hatten gezeigt, daß geringe Mengen Methylat an der Luft teilweise oxydiert werden; daher ist es notwendig, das Abdampfen unter Stickstoff vorzunehmen. Selbst bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten, die einer Verweilzeit in der Kapillare von etwa 10^{-4} Sekunden entsprechen, konnte kein Alkali mehr nachgewiesen werden. Die Menge der austretenden lithiumorganischen Verbindung kann maximal 5% der eingesetzten Menge sein. Dieses experimentelle Ergebnis erlaubt zwei Aussagen: einmal muß der Li-Br-Austausch in weniger als 10^{-4} Sekunden vollzogen sein, zum anderen muß CF_3Li eine so geringe Lebensdauer besitzen, daß es sich mit der hier beschriebenen Methodik nicht mehr erfassen läßt.

Nachdem sichergestellt war, daß kein CF_3Li aus der Kapillare austritt, wurde im Kreislauf Cyclohexen vorgelegt. Da selbst bei quantitativer Ausbeute an Difluornorcaran die Menge zu gering ist, um sie sicher in 35 ccm Cyclohexen nachzuweisen, wurde nach dem Versuch der Äther aus der Reaktionslösung an einer Ringspalt säule abdestilliert und das zurückbleibende Cyclohexen von neuem eingesetzt. Diese Prozedur wurde insgesamt viermal wiederholt. Danach wurde das Cyclohexen bis auf etwa 4 ccm abdestilliert und der Rückstand gaschromatographiert.

Difluornorcaran läßt sich an einer Silikonöl-Kolonnen gaschromatographisch bequem von Cyclohexen trennen. 0.4% Difluornorcaran in Cyclohexen lassen sich noch ganz sicher nachweisen, wenn auch die Genauigkeit der quantitativen Aussage bei dieser Konzentration nur noch gering ist. Bei der Analyse der Reaktionsprodukte wird deshalb auch nur auf das sichere Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Difluornorcaran geprüft. Andere Reaktionsprodukte, die mit Difluornorcaran verwechselt werden könnten, treten nicht auf.

Um die Ungenauigkeit, die durch die Wiederholung der Umsetzung vor der Analyse bedingt sein könnte, zu erfassen, wurden Reaktionen mit einer 10^{-2} molaren Butyllithiumlösung und einer entsprechend konzentrierteren Trifluorbrommethanlösung ausgeführt. Eine Wiederholung ist hier nicht notwendig. Das Ergebnis war in allen Fällen das gleiche wie bei den verdünnten Lösungen. Die konzentrierten Lösungen

sind insofern nachteilig, als sich in einigen Fällen in Mischkammer und Kapillare unlösliches Lithiumfluorid abscheidet und letztere verstopft.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt

Difluornorcaranbildung in Abhängigkeit von der Durchflußzeit

| Durchflußzeit durch die Kapillare | CF ₃ Li | Difluornorcaran |
|-----------------------------------|--------------------|---|
| 1.2 · 10 ⁻⁴ Sekunden | abwesend | anwesend |
| 4.7 · 10 ⁻⁴ Sekunden | abwesend | anwesend |
| 8 · 10 ⁻⁴ Sekunden | abwesend | unsicher |
| 10 ⁻³ Sekunden | abwesend | abwesend (CF ₂ CF ₂ anwesend) |

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten bildet sich also tatsächlich Difluornorcaran, während es bei geringeren Geschwindigkeiten fehlt. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß die Difluornorcaranbildung aus CF₃Br, Butyllithium und Cyclohexen über eine instabile Zwischenstufe erfolgt, die kein CF₃Li, sondern tatsächlich Difluorcarben sein muß. Die Bildung von Difluornorcaran ist also eine echte Carben-Reaktion. Erstmals ist somit die intermediäre Existenz und die Lebensdauer eines Carbens bei einer chemischen Reaktion in Lösung experimentell nachgewiesen. Zumindest Difluorcarben besitzt eine, wenn auch kurze Lebensdauer und stellt somit eine echte Zwischenstufe und keinen Übergangszustand dar. Dieser Befund sagt aber nichts über den Mechanismus der anderen Reaktionen zwischen lithiumorganischen Verbindungen und Polyhalogenmethanen aus.

Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich auch die Lebensdauer des Difluorcarbens abschätzen. Die Zeitspanne zwischen Bildung und Verschwinden der instabilen Zwischenstufe wird nicht allein von der Durchflußgeschwindigkeit in der Kapillare bestimmt, sondern ist auch von der Verweilzeit der Lösung in der Mischkammer und der Geschwindigkeit der Abfangreaktion abhängig. Nehmen wir an, letztere erfolge momentan, so bleibt noch die Verweilzeit in der Mischkammer. Diese läßt sich, wenn auch nicht ganz exakt, berechnen; sie beträgt maximal 10⁻³ Sekunden bei höchster Durchlaufgeschwindigkeit. Die Lebensdauer des Difluorcarbens bei Raumtemperatur in Diäthyläther liegt nach den experimentellen Ergebnissen zwischen 5 · 10⁻⁴ und 10⁻³ Sekunden. Das Verschwinden des CF₂ kann nicht ausschließlich durch dessen Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt sein, in diesem Falle würde sich eine geringere Lebensdauer ergeben als die gefundene. Die Lebensdauer von photolytisch erzeugtem CF₂ in der Gasphase wurde von J. P. SIMONS und A. J. YARWOOD¹¹⁾ zu etwa 10⁻² Sekunden ermittelt. In Lösung scheint die Lebensdauer also etwas geringer zu sein. Verglichen mit der Lebensdauer des photolytisch erzeugten Methylens¹²⁾, 15 Mikrosekunden, ist das Difluormethylen ein stabiles Carben.

Versuche, auf dem gleichen Weg die intermediäre Existenz von Dichlorcarben nachzuweisen, sind bisher erfolglos verlaufen.

K. ZIEGLER und H. GELLERT¹³⁾ fanden, daß Dimethyläther in Gegenwart von Butyllithium instabil ist; unter Einschubung von CH₂-Gruppen bilden sich aus Butyllithium

¹¹⁾ Nature [London] **187**, 316 [1960].

¹²⁾ G. HERZBERG und J. SHOOSMITH, Nature [London] **183**, 1801 [1959].

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **567**, 185 [1950].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Beschreibung der Apparatur (s. Abbild. S. 1966): Zwei Büretten von je 50 ccm Fassungsvermögen sind durch Kapillaren mit der Mischkammer verbunden. In beiden Verbindungswegen sind zwei Feinregulierventile (Nadelventile aus Teflon) angebracht. Durch die beiden Feinregulierventile läßt sich die Ausströmgeschwindigkeit aus den Büretten regulieren. Es wird auf gleiche Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Die 6 mm hohe Mischkammer (M) ist durch eine Kapillare von 10 mm Länge und 0.4 mm Durchmesser mit dem Rohr verbunden, in dem der Reaktionspartner umgepumpt wird. Das Umpumpen geschieht mit einer Multiflex-Schlauchpumpe, die mit Teflonschläuchen versehen ist. Fassungsvermögen für das Ausgleichsgefäß: 180 ccm. Der seitliche Auslaß A ist durch eine Teflonverbindung mit einer austauschbaren, zu einer Spitze ausgezogenen Kapillare versehen.

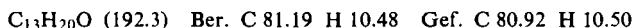
Ausführung der Messungen: Der Stickstoffüberdruck wird durch ein einfaches Quecksilberventil eingestellt. Bei maximaler Strömungsgeschwindigkeit beträgt der Überdruck 63 cm Hg-Säule. Die verwendeten Lösungen hatten die folgende Konzentration: Butyllithium in Äther 10^{-3} Mol/l, Trifluorbrommethan $4.3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die Butyllithiumlösung wurde in ihrem Titer wiederholt kontrolliert. Das Füllen der Büretten V geschah unter Stickstoff. Butyllithium war aus Lithium und Butylbromid dargestellt worden. Ein Teil der Lösung wurde mit Wasser zersetzt und gaschromatographisch untersucht. Es war keine Substanz vorhanden, die an einer Silikonöl/Sterchamol-Säule (Länge 3 m) bei 110° langsamer wanderte als n-Butylbromid. Zugewetztes Difluornorcaran gab sich durch einen nach dem n-Butylbromid erscheinenden Peak zu erkennen. Bei 110° betrug der Unterschied der Retentionszeiten beider Substanzen 2.8 Min.

Die Analyse des Reaktionsproduktes wurde auf die gleiche Weise vorgenommen. Der Äther und ein Teil des Cyclohexens wurden vor der gaschromatographischen Analyse an einer Ringspaltsäule nach JANTZEN abgetrennt.

Umsetzung von 1-Phenoxy-3-jod-propan mit Butyllithium: 60 ccm einer 6n Butyllithiumlösung in Petroläther wurden zu 80 ccm Benzol gegeben. Unter Rühren ließ man bei Raumtemp. eine Lösung von 70 g 1-Phenoxy-3-jod-propan in 80 ccm Benzol zutropfen. Durch den Kolben ließ man einen schwachen Stickstoffstrom fließen. Das austretende Gas wurde in eine mit Kohlendioxid/Aceton gekühlte Kühlfalle geleitet. Beim Zutropfen trat leichte Erwärmung ein. Nach beendeter Umsetzung hatte sich in der Kühlfalle eine beträchtliche Menge kondensiert. Nach dem IR-Spektrum lag ein Gemisch von Cyclopropan mit wenig Propylen und etwas Benzol vor. Zur Reinigung wurde die Flüssigkeit bei -20° nochmals in einer gekühlten Falle kondensiert. Nach dieser Operation betrug die Verunreinigungen des Cyclopropanes nur noch weniger als 2%. Die Cyclopropan-Ausbeute, nicht ganz exakt bestimmbar, betrug etwa 6 g (53.5% d. Th.).

Die Benzollösung wurde mit NaOH ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern schieden sich 14 g Phenol ab.

Bei anschließendem Fraktionieren der Benzollösung wurden 21 g Butyljodid erhalten. Anschließend ging bei $132^\circ/12$ Torr eine Flüssigkeit, nach der Analyse n-Heptylphenyläther, über. Ausb. 3.1 g.



Spaltung mit HJ ergab 1-Jod-heptan, das gaschromatographisch identifiziert wurde. Als Destillationsrückstand hinterblieb etwas 1.6-Diphenoxy-hexan. Schmp. 83° (aus Äthanol)¹⁷⁾.

¹⁷⁾ J. v. BRAUN und C. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 4110 [1906].