

WOLFGANG KIRMSE *) und BERND-G. v. BÜLOW **)

Alkylchlorcarbene, I

Intramolekulare Reaktionen von Alkylchlorcarbenen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

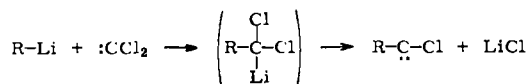
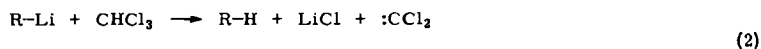
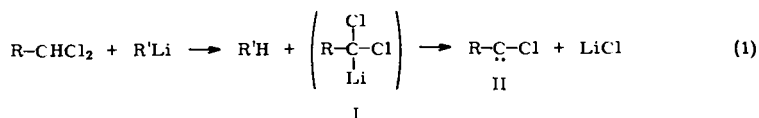
(Eingegangen am 11. Juli 1963)

Alkylchlorcarbene, $R-\overset{\cdot\cdot}{C}-Cl$, wurden aus 1.1-Dichlor-alkanen oder Chloroform mit Lithiumalkylen erzeugt. Sie gehen nur dann durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung in 1-Chlor-olefine über, wenn hierzu sek. Wasserstoff verfügbar ist ($R = C_2H_5, n-C_3H_7$). Methylchlorcarben reagiert daher ausschließlich mit den anwesenden Lithiumalkylen. Intramolekulare Einschiebungen unter Cyclopropanbildung finden bei Alkylchlorcarbenen nicht statt.

Die Reaktivität von Carbenen¹⁾ wird durch Halogen-Substituenten am zweiwertigen Kohlenstoff herabgesetzt. Im Gegensatz zu Methylen reagieren Chlorcarben und Dichlorcarben nicht mit C-H-Bindungen unter Einschiebung (einige Ausnahmen²⁻⁴⁾ sind wahrscheinlich durch einen mehrstufigen Mechanismus zu deuten). Dichlorcarben verhält sich gegenüber Olefinen wesentlich selektiver als Chlorcarben.

Alkylcarbene stabilisieren sich vorwiegend durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung zu Olefinen und Cyclopropanen¹⁾. Wir untersuchten, ob Alkylchlorcarbene (II) zu analogen intramolekularen Reaktionen fähig sind.

Alkylchlorcarbene sind nur durch Eliminierungsreaktionen zugänglich: (1) durch α -Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 1.1-Dichlor-alkanen mit Lithiumalkylen; (2) aus Chloroform mit Lithiumalkylen, wobei zunächst Dichlorcarben entsteht, das sich mit weiterem Lithiumalkyl zum Alkylchlorcarben umsetzt. Eine dritte Möglichkeit: α -Eliminierung von Halogen aus 1.1.1-Trihalogen-alkanen (mindestens ein Halogen muß Brom sein) haben wir nicht bearbeitet.



*) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.

**) Aus der Dissertat. B. v. BÜLOW, Univ. Mainz 1963.

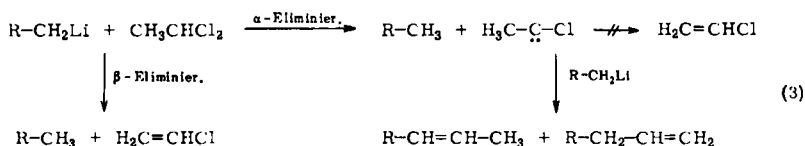
1) Zusammenfassungen: W. KIRMSE, *Angew. Chem.* **73**, 161 [1961]; PH. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 2000; E. CHINOPOROS, *Chem. Reviews* **63**, 235 [1963].2) W. E. PARHAM und R. KONCOS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4034 [1961].3) E. K. FIELDS, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1744 [1962].4) J. C. ANDERSON und C. B. REESE, *Chem. and Ind.* **1963**, 575.

Die gebildeten Alkylchlorcarbene II reagieren ihrerseits mit Lithiumalkylen; diese Umsetzung wird in der nachstehenden Mitteilung⁵⁾ besprochen. Intramolekulare Reaktionen der Alkylchlorcarbene können daher nur festgestellt werden, wenn sie ähnlich rasch verlaufen wie die weitere Umsetzung mit Lithiumalkylen. Unsere Versuche sagen nichts darüber aus, wie sich Alkylchlorcarbene in Abwesenheit von Lithiumalkylen verhalten würden. Ein Vergleich mit den Reaktionen der Alkyl- und Dialkylcarbene ist trotzdem möglich, indem man letztere unter analogen Bedingungen erzeugt.

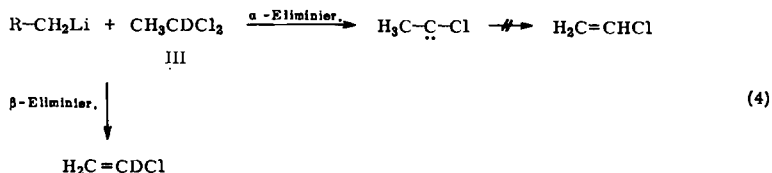
Eine weitere notwendige Vorbemerkung betrifft den Charakter der auftretenden Zwischenstufen. Es lassen sich Argumente dafür erbringen (vgl. S. 3318), daß die beobachteten Reaktionen den Alkylchlorcarbenen II und nicht ihren metallorganischen Vorstufen I zuzuschreiben sind. Ein unangreifbarer Beweis läßt sich jedoch nicht führen. Wenn daher im folgenden von Alkylchlorcarbenen gesprochen wird, dann mit der Einschränkung, daß auch deren „metallorganisches Äquivalent“ I im Spiele sein kann.

METHYLCHLORCARBEN

Die Umsetzung von 1.1-Dichlor-äthan mit Lithiumalkylen (in Äther oder Pentan) lieferte nur geringe Mengen Vinylchlorid (3–5%, bez. auf die gesamten Folgeprodukte des Methylchlorcarbens).



Um die Bildungsweise des Vinylchlorids zu ermitteln, wurde 1.1-Dichlor-äthan-1-d (III) mit n-Butyllithium umgesetzt. Auf diese Weise gewonnenes Vinylchlorid enthielt nach massenspektrometrischer Analyse noch das gesamte Deuterium und kann daher nicht über Methylchlorcarben entstanden sein, da ein solches Produkt von Deuterium frei sein müßte (Gl. 4). Eine β -Eliminierung von Chlorwasserstoff ist der wahrscheinlichste Bildungsweg der geringen Mengen Vinylchlorid.

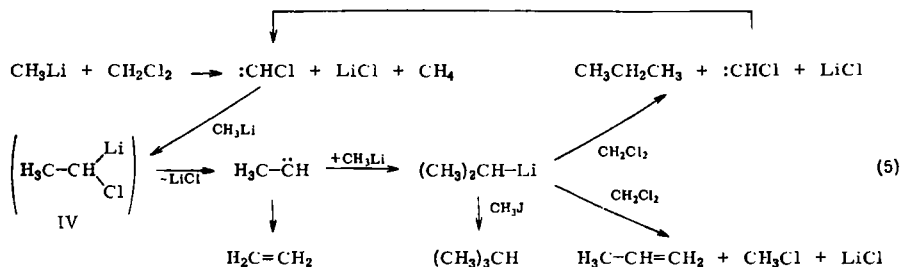


Methylchlorcarben geht demnach unter den angewandten Reaktionsbedingungen keine Wasserstoffverschiebung ein, sondern reagiert ausschließlich mit anwesendem Alkylithium.

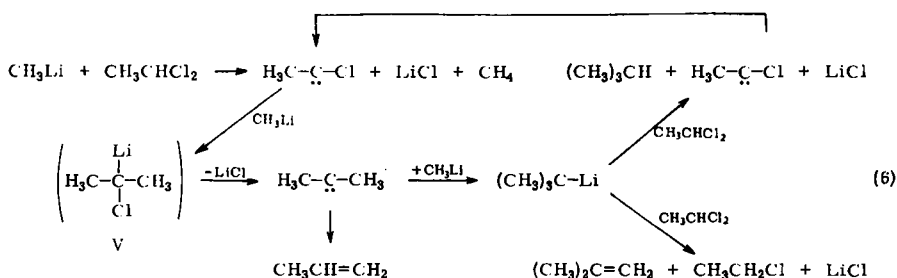
Die vergleichbaren halogenfreien Carbene, Methyl- und Dimethylcarben, sind dagegen auch in Gegenwart von metallorganischen Reaktionspartnern zur Wasserstoffverschiebung befähigt. Setzt man Methylithium mit Methylenchlorid um, so wird

⁵⁾ W. KIRMSE und B. v. BÜLOW, Chem. Ber. 96, 3323 [1963], nachstehend.

über intermediäres Chlorcarben Methylcarben gebildet. Dieses stabilisiert sich vorwiegend zu Äthylen (60–70%). Daneben reagiert Methylcarben mit Methylolithium zu Isopropyllithium, das nach (5) Propan (30–40%) und wenig Propylen (1–2%) liefert*). Arbeitet man mit einem Unterschub an Methylchlorid, so kann Isopropyllithium durch Umsetzung mit Methyljodid zu Isobutan nachgewiesen werden.



Noch größer ist die Tendenz zur Wasserstoffverschiebung bei Dimethylcarben, das aus der Umsetzung von Methylolithium mit 1.1-Dichlor-äthan indirekt hervorgeht (6). Hier war das Hauptprodukt Propylen (94–96%) nur von 4–6% Isobutan und Isobutylen begleitet, die auf eine Reaktion zwischen Methylolithium und Dimethylcarben zurückgehen.



Unsere vergleichenden Versuche machen deutlich, daß Methylchlorcarben weniger zur Wasserstoffverschiebung neigt als Methylcarben und Dimethylcarben.

Diese Schlussfolgerung ist davon unabhängig, ob man die Reaktion mit Lithiumalkylen als Addition an die Carbene oder als Substitution an den metallorganischen Vorstufen I bzw. IV und V ansieht⁶⁾. Im letzteren Falle muß I *langsamer* substituiert werden als IV und V. Denn nicht nur in der Reihe der Alkylhalogenide erschwert α -ständiges Halogen die nucleophile Substitution⁷⁾, sondern auch bei (stabilen) organometallischen Verbindungen: während in $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}-\text{CH}_2\text{Cl}$ das Chlor sehr leicht nucleophil verdrängt wird⁸⁾, ist $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}-\text{CCl}_3$ äußerst reaktionsträge⁹⁾. Andererseits sollte I *rascher* in das Carben übergehen als IV und V, da Halogen-

*) Zur Reduktion von Dihalogenalkanen durch Lithiumalkyle, vgl. die nachstehende Mitteilung.⁵⁾

6) Vgl. hierzu W. KIRMSE und B. v. WEDEL, Liebigs Ann. Chem. **666**, 1 [1963].

7) J. HINE, C. H. THOMAS und S. J. EHRENSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3886 [1955].

8) A. LEDWITH und L. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3796.

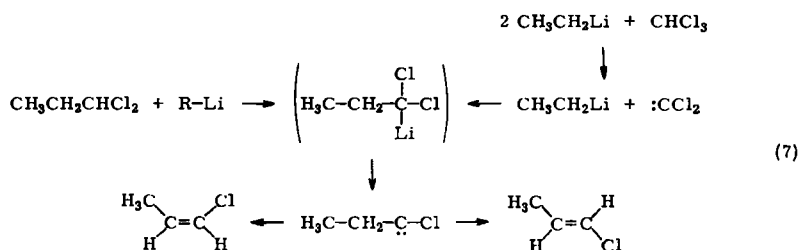
9) D. SEYFERTH und J. M. BURLITCH, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1757 [1962].

Substituenten das Carben durch Mesomerie stabilisieren¹⁰⁾. Es widerspricht daher aller Kenntnis des Substituenteneinflusses, wenn in Reaktion (5) die Carben-Stufe erreicht werden sollte, in Reaktion (3) dagegen nicht.

ÄTHYLCHLORCARBEN UND n-PROPYLCHLORCARBEN

Aus 1.1-Dichlor-propan und 1.1-Dichlor-butan entstanden mit Lithiumalkylen beträchtliche Mengen 1-Chlor-olefine (30–40%, bez. auf die gesamten Folgeprodukte der Alkylchlorcarbene). Obwohl hier keine Isotopenversuche unternommen wurden, kann eine β -Eliminierung weitgehend ausgeschlossen werden: Das erhaltene 1-Chlor-propen bestand aus 88% des *cis*- und 12% des *trans*-Isomeren (1-Chlor-buten: 85% *cis*-, 15% *trans*-). In einer zur Kontrolle durchgeführten β -Eliminierung (1.1-Dichlor-alkan und Natriumäthylat) entstanden dagegen 48% *cis*- und 52% *trans*-1-Chlor-propen (43% *cis*- und 57% *trans*-1-Chlor-buten).

Auch bei Umsetzung von Äthyllithium mit Chloroform nach (2) hatte das gebildete 1-Chlor-propen eine ganz ähnliche Zusammensetzung (87% *cis*-, 13% *trans*-). In diesem Fall ist eine β -Eliminierung nicht möglich. Es besteht daher kein Zweifel, daß die gebildeten Chlorolefine ganz überwiegend aus den Alkylchlorcarbenden entstehen:



Man wird vermuten, daß die Unterschiede zwischen Methylchlorcarben und höheren Alkylchlorcarbenden bei der Weiterreaktion auf die *leichtere Verschiebung von sekundärem Wasserstoff* (im Vergleich zu primärem) zurückgehen. Dies entspricht der Bevorzugung von sekundärem Wasserstoff bei der Stabilisierung von Dialkylcarbenden durch H-Verschiebung. Aus Methyläthylcarben entstehen 95–98% Buten-(2) und nur 2–5% Buten-(1). Während Methyläthylcarben 73–75% *trans*-Buten-(2) und 23–24% *cis*-Buten-(2) liefert, bildet sich aus Äthylchlorcarben vorwiegend *cis*-1-Chlor-propen. In beiden Fällen *entsteht bevorzugt das thermodynamisch stabilere Isomere*¹¹⁾. Falls diese Regel auch bei weiteren Substituenten gültig ist, lassen sich daraus Folgerungen für den Mechanismus der H-Verschiebung ziehen.

Äthylchlorcarben und n-Propylchlorcarben reagieren zu 60–70% mit dem anwesenden Lithiumalkyl (H-Verschiebung 30–40%). Bei Äthylcarben ließ sich eine solche Reaktion unter analogen Bedingungen nicht erreichen. Umsetzung von Äthyllithium mit Methylenechlorid entsprechend (5) ergab ausschließlich Propylen und kein n-Pentan. Zwischen Äthylchlorcarben und Äthylcarben besteht demnach eine ähnliche Abstufung der Reaktivität wie zwischen Methylchlorcarben und Methylcarben.

¹⁰⁾ J. HINE und S. J. EHRENSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 824 [1958].

¹¹⁾ Gleichgewichtsmessungen an 1-Chlor-propenen: J. W. CRUMP, J. org. Chemistry 28, 953 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien und Vergleichspräparate

1.1-Dichlor-äthan-1-d: Eine Aufschlammung von 0.42 g (0.01 Mol) *Lithiumaluminiumdeuterid* (Metal Hydrides Inc., 95.6%) in 10 ccm „Diglyme“ (Diglykoldimethyläther) wurde unter Stickstoff langsam zu einer Mischung von 13.5 g (0.1 Mol) *1.1.1-Trichlor-äthan* und 5 ccm „Diglyme“ gegeben. Danach wurde 1 Stde. zu schwachem Sieden erhitzt. Über eine Kolonne wurde die von 51–70° siedende Fraktion abgetrennt und daraus 2.7 g (69%) *1.1-Dichlor-äthan-1-d* durch präparative Gaschromatographie (Säule 1.5 m × 2.5 cm, Siliconöl) gewonnen.

Massenspektren (Massenspektrometer 21–40i der Consolidated Engineering Corp., 70 Volt) im $\text{CH}_3\text{CHCl}^\oplus$ -Bereich

<i>m/e</i>	CH_3CHCl_2	CH_3CDCl_2	<i>m/e</i>	CH_3CHCl_2	CH_3CDCl_2
67	—	0.5	63	100	8.3
66	0.7	31.2	62	2.8	3.9
65	31.0	4.3	61	5.3	2.8
64	4.0	100	60	1.2	1.1

β . β -Dichlor-tert.-butylbenzol (VI): Das nach FIELDS³⁾ dargestellte und durch fraktionierte Destillation gereinigte Präparat ließ sich durch Gaschromatographie in zwei Komponenten trennen. Die Hauptmenge (75–85%) wurde durch ihr charakteristisches NMR-Spektrum (Singulets bei 2.72, 4.12, 8.45 τ , 5 : 1 : 6) als β . β -Dichlor-tert.-butylbenzol identifiziert. Das Nebenprodukt war um 2 H ärmer:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (201.1) Ber. C 59.72 H 5.01 Cl 35.26 Gef. C 60.07 H 5.11 Cl 34.56

Das NMR-Spektrum zeigte Singulets bei 2.76 (5 H) und 8.37 τ sowie ein Multiplett (AB?) bei etwa 8.3 τ (zusammen 5 H). Die endgültige Identifizierung als *2.2-Dichlor-1-methyl-1-phenyl-cyclopropan* erfolgte durch Synthese und Vergleich der IR-Spektren. Während der Umsetzung von Cumol mit Na-Trichloracetat findet also eine *Dehydrierung* statt, wahrscheinlich von Cumol zu α -Methyl-styrol, das dann Dichlorcarben addiert.

2.2-Dichlor-1-methyl-1-phenyl-cyclopropan: Eine Suspension von 16.5 g *Na-Trichloracetat* in 33 g α -Methyl-styrol und 2.3 g Äthylenglykoldimethyläther wurde 22 Stdn. auf 140–145° erhitzt. Nach Aufarbeitung entspr. l. c.³⁾ wurde die von 104–105°/11 Torr siedende Fraktion aufgefangen, Ausb. 9.7 g (54%). Das IR-Spektrum der Substanz stimmte mit dem in l. c.^{1,3)} beschriebenen überein.

2-Chlor-1-methyl-1-phenyl-cyclopropan (VII): Zu einer Mischung von 36 g α -Methyl-styrol und 82 g *Methylenchlorid* wurde bei –10° unter Stickstoff eine *Methylithium*-Lösung aus 3.1 g Lithium und 28.4 g Methyljodid in 120 ccm Äther langsam zugetropft. Man ließ unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und schüttelte bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde die organische Phase über eine Kolonne destilliert und die Fraktion Sdp.₁ 70–110° aufgefangen (1.9 g). Das Gaschromatogramm zeigte mehrere Banden. Nur die letzte entsprach einer chlorhaltigen Verbindung, die durch Ausfrieren isoliert wurde.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (166.6) Ber. C 72.04 H 6.65 Cl 21.28 Gef. C 72.39 H 6.66 Cl 20.81

Bei Gaschromatographie an einer 6-m-Säule (Apiezonfett) wurde die Substanz in zwei Komponenten im Verhältnis 30 : 70 getrennt, wahrscheinlich die zwei möglichen Stereo-

isomeren. Beide zeigten im IR-Spektrum die charakteristische Cyclopropan-Absorption bei $1030/\text{cm}^{13}$).

Umsetzung von Dichloralkanen mit Lithiumalkylen

Allgemeine Arbeitsweise: Die *Lithiumalkyle* wurden aus den Alkylchloriden (Methyl-lithium aus Methyljodid) in üblicher Weise dargestellt. Als Lösungsmittel für die Carbenherstellungen dienten *n*-Pentan, Cyclopentan, Cyclohexan und Äther. (Methyl-lithium, Isopropyl-lithium und tert.-Butyllithium wurden nur in Äther umgesetzt.) Der Gehalt der Alkyl-lithium-Lösungen (ca. 2 *m*) wurde titrimetrisch bestimmt. Die Umsetzung mit einem geringen (ca. 30-proz.) Überschuß an 1.1-Dichlor-alkan erfolgte bei -20 bis -40° unter Stickstoff. Die Art der Zugabe (Alkyl-lithium zu 1.1-Dichlor-alkan oder umgekehrt) änderte das Ergebnis praktisch nicht. Entweichende Gase wurden in Gasbüretten aufgefangen bzw. in Trocken-eis-Kühlfallen kondensiert. Die Reaktionsprodukte wurden vom Lösungsmittel durch fraktionierte Destillation getrennt, soweit die Siedepunktsdifferenz dies zuließ. Andernfalls wurde die Lösung nach Waschen mit Wasser und Trocknen direkt der Gaschromatographie zu-geführt.

Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte im Fraktometer 116 (Perkin-Elmer) erfolgte auf Säulen (2–6 m) mit Tetraäthylenglykoldimethyläther, Polyglykol ($M \sim 400$)/Silbernitrat, Siliconöl und Apiezonfett als stationärer Phase. Die Identifizierung der Banden geschah durch Vergleich mit authent. Präparaten auf mehreren Säulen, in Zwei-felsfällen durch Ausfrieren und Aufnahme der IR-Spektren. Zur quantitat. Auswertung wurde bei Verbindungen gleicher Zusammensetzung gleiche Wärmeleitfähigkeit vorausgesetzt.

*Reaktion von 1.1-Dichlor-äthan-1-d (III) mit *n*-Butyllithium:* 0.02 Mol *n*-Butyllithium in 10 ccm Cyclopentan wurde während 30 Min. unter Durchleiten eines langsamen Stickstoffstroms in eine siedende Lösung von 1.0 g (0.01 Mol) 1.1-Dichlor-äthan-1-d in 5 ccm Cyclo-pentan eingetropf. Die entweichenden Gase bestanden aus *Butan*, *Butenen*, *Vinylchlorid*, *Äthylchlorid* und etwas Lösungsmittel. Das Vinylchlorid wurde gaschromatographisch abge-trennt und sein Massenspektrum mit dem des undeutierten Vinylchlorids verglichen:

<i>m/e</i>	Vinylchlorid	Vinylchlorid aus $\text{CH}_3\text{CDCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$
66	—	0.3
65	0.6	31.2
64	30.8	5.6
63	4.5	100
62	100	11.7
61	7.6	4.3
60	4.7	3.5

¹³) H. WEITKAMP, V. HASSERODT und F. KORTE, Chem. Ber. 95, 2280 [1962].