

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

Alkylchlorcarbene, II¹⁾

Umsetzung von Alkylchlorcarbenen mit Lithiumalkylen

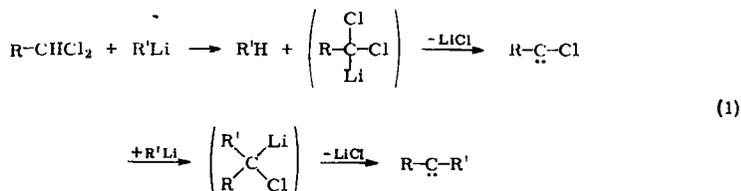
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 11. Juli 1963)

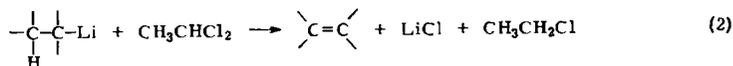
Aus Alkylchlorcarbenen und Lithiumalkylen entstehen Olefine und Cyclopropane, die für das intermediäre Auftreten von Dialkylcarbenen sprechen. Abweichungen gegenüber anders erzeugten Carbenen bestehen im *cis/trans*-Verhältnis der gebildeten Olefine, das von der Wahl der Ausgangskomponenten und vom Lösungsmittel abhängig ist. Die verschiedenen erzeugten Zwischenstufen müssen sich daher mindestens stereochemisch unterscheiden.

Die Umsetzung von Lithiumalkylen mit Chlorcarben (aus Methylenchlorid) wurde schon mehrfach zur Erzeugung von Alkylcarbenen angewandt²⁻⁴⁾. Die Alkylcarbene wurden durch ihre typischen intramolekularen Einschleibungsreaktionen zu Cyclopropanderivaten nachgewiesen, wobei die Ausbeuten allerdings etwas geringer als in anderen carben-bildenden Reaktionen waren.

Wir untersuchten die analoge Umsetzung von Lithiumalkylen mit Alkylchlorcarbenen (1), die zu Dialkylcarbenen führen sollte. Da die α -Eliminierung von Chlorwasserstoff bei sekundären Alkylchloriden³⁾ versagt, war eine weitere Bildungsweise für Dialkylcarbene wünschenswert. Bisher gelang nur die α -Eliminierung von Brom aus gem. Dibromalkanen zu Dialkylcarbenen⁵⁾.



Aus 1.1-Dichlor-äthan und Lithiumalkylen gebildetes Methylchlorcarben stabilisiert sich nicht unter Wasserstoffverschiebung zu Vinylchlorid¹⁾, sondern reagiert ausschließlich mit anwesendem Alkylolithium. Jedoch erweist sich eine andere Nebenreaktion als störend: die Reduktion von 1.1-Dichlor-äthan durch Lithiumalkyle mit β -ständigem Wasserstoff:



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

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

1) I. Mitteil.: W. KIRMSE und B. v. BÜLOW, Chem. Ber. 96, 3316 [1963], vorstehend.

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

3) W. KIRMSE und W. v. E. DOERING, Tetrahedron [London] 11, 266 [1960].

4) G. L. CLOSS, J. Amer. chem. Soc. 84, 809 [1962].

5) W. KIRMSE und B. v. WEDEL, Liebigs Ann. Chem. 666, 1 [1963].

Wie Tab. 2 zeigt, differieren die Ergebnisse von Reaktion (3a) und (3b) erheblich, ebenso bei (3c) und (3d). In den Reaktionen (3a) und (3c) wird der wandernde (sekundäre) Wasserstoff von der Lithiumalkyl-Seite gestellt; das Ergebnis ist ein leichtes Überwiegen der *trans*-Olefine. In den Reaktionen (3b) und (3d) kommt er umgekehrt von der Chlorcarben-Seite; dies führt vorzugsweise zu *cis*-Olefinen. Da Äthylchlorcarben und *n*-Propylchlorcarben sich gleichzeitig durch H-Verschiebung zu 1-Chlorolefinen (vorwiegend *cis*!) stabilisieren¹⁾, haben wir uns davon überzeugt, daß diese Chlorolefine nicht mit Lithiumalkylen unter *Substitution* reagieren. Es ist sicher, daß der Angriff des Lithiumalkyls vor (oder während) der H-Verschiebung erfolgt.

Tab. 1. Folgeprodukte von Alkylmethylcarbenen (bez. $\Sigma C_nH_{2n} = 100$)

R	Angenommenes Carben, Reaktionsprodukte	Reaktionspartner		
		$R-Li+CH_3CHCl_2$ (in Äther)	$R-C-CH_3$ \parallel N-NH-Tos + CH_3ONa	$R-CBr_2CH_3$ + CH_3Li
C_2H_5	$H_3C-\overset{\cdot}{C}-CH_2CH_3$ Buten-(1)	7	2.5	2
	<i>trans</i> -Buten-(2)	50	74.5	74
	<i>cis</i> -Buten-(2)	43	23	24
$n-C_3H_7$	$H_3C-\overset{\cdot}{C}-CH_2CH_2CH_3$ Penten-(1)	5	2	
	<i>trans</i> -Penten-(2)	54	84	
	<i>cis</i> -Penten-(2)	41	14	
$n-C_3H_7$	$H_3C-\overset{\cdot}{C}-CH(CH_3)_2$ 2-Methyl-buten-(2)	92.5	96	
	2-Methyl-buten-(1)	5	1.5	
	<i>trans</i> -1.2-Dimethyl-cyclopropan (?)	2	2.5	
	<i>cis</i> -1.2-Dimethyl-cyclopropan (?)	0.5	—	
$t-C_4H_9$	$H_3C-\overset{\cdot}{C}-C(CH_3)_3$ 3.3-Dimethyl-buten-(1)	57	52	35
	1.1.2-Trimethyl-cyclopropan	43	47	65

In den Reaktionen (3a) – (3d) ist die Richtung der Wasserstoffverschiebung festgelegt, da jeweils nur eine Komponente sekundären Wasserstoff zur Verfügung stellen kann. Umsetzung von 1.1-Dichlorpropan mit Äthyllithium (3e) (oder von Chloroform mit Äthyllithium) ergab *cis*- und *trans*-Penten-(2) nahezu im Verhältnis 1 : 1. Hier ist die Richtung der Wasserstoffverschiebung ohne Isotopenmarkierung nicht festzustellen. Möglich wäre dies bei Versuchen, Äthyl-*n*-propylcarben entweder aus 1.1-Dichlorpropan und *n*-Propyllithium (3f), oder aus 1.1-Dichlorbutan und Äthyllithium (3g) zu erhalten. In Reaktion (3f) müssen die Hexene-(3) durch H-Verschiebung von der Lithiumalkyl-Seite, die Hexene-(2) durch H-Verschiebung von der Chlorcarben-Seite her entstehen; in Reaktion (3g) ist es umgekehrt. Leider gelang

die vollständige Trennung des Produktgemisches auch gaschromatographisch an Golay-Säulen nicht (Tab. 2). Die Ergebnisse erlauben trotzdem einige Schlußfolgerungen: „Carben-identische“ Kombinationen liefern verschiedene Produktgemische. Die Lithiumalkyl- und Chlorcarben-Seite tragen zur Wasserstoffverschiebung in vergleichbarem Umfang bei. Die in den Reaktionen (3b) und (3d) bei Wasserstoffverschiebungen von der Chlorcarben-Seite her beobachtete *cis*-Orientierung ist nicht allgemeingültig.

Tab. 2. „Carben-identische“ Kombinationen von Lithiumalkylen und Alkylchlorcarbenen (in Äther)

Angenommenes Carben, Reaktionsprodukte	Reaktion und Reaktionspartner	
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ Buten-(1) <i>trans</i> -Buten-(2) <i>cis</i> -Buten-(2)	(3a) CH_3CHCl_2 + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$	(3b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ + CH_3Li
	7	2.5
	50	24
	43	73
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Penten-(1) <i>trans</i> -Penten-(2) <i>cis</i> -Penten-(2)	(3c) CH_3CHCl_2 + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$	(3d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ + CH_3Li
	5	1
	54	30
	41	69
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ <i>trans</i> -Penten-(2) <i>cis</i> -Penten-(2)	(3e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$	
	52.5 47.5	
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <i>trans</i> -Hexen-(3) <i>cis</i> -Hexen-(3) <i>trans</i> -Hexen-(2) <i>cis</i> -Hexen-(2)	(3f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$	(3g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$
	40	32
	41	33
	19	35

Die experimentellen Befunde der Tab. 2 lassen sich mit einer „freien“ Carben-Zwischenstufe II nicht vereinbaren, da gleiche Zwischenstufen unabhängig von ihrer Bildungsweise gleiche Produkte liefern müßten. Andererseits sind die beobachteten Reaktionen typisch für Carbene und mit nichtcarbenoiden Mechanismen kaum zu erklären.

Diskutabel wäre z. B. ein Wasserstoff-Metall-Austausch zwischen der metallorganischen Vorstufe I und dem stärker sauren 1.1-Dichlor-alkan. Hierdurch gebildete sekundäre Alkylchloride würden durch β -Eliminierung in Olefine übergehen. Derartige β -Eliminierungen liefern jedoch einen hohen Anteil an Olefin-(1)³⁾ und können deshalb nicht wesentlich zum Reaktionsgeschehen beitragen.

Wir vermuten, daß in den auftretenden Zwischenstufen eine freie Rotation um die $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{C}$ -Bindungen wegen kurzer Lebensdauer nicht zustande kommt oder durch Komplexbildung mit Lithiumchlorid behindert ist. Bei der Synthese aus verschiedenen

„Bauteilen“ können dann Vorzugskonformationen auftreten, die zu verschiedenen Gemischen von *cis/trans*-Isomeren führen. Die Strukturspezifität bleibt dabei „carbentypisch“. Die Ausgestaltung dieser Hypothese erfordert eine genauere Kenntnis der Wasserstoffverschiebung in Alkylcarbenen, besonders ihrer Stereochemie. In dieser Richtung werden unsere Untersuchungen fortgesetzt.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBENFABRIKEN BAYER danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Eine *allgemeine Arbeitsvorschrift* für die Umsetzung von 1.1-Dichlor-alkanen mit Lithiumalkylen und die Analyse der Reaktionsprodukte wurde in l. c.¹⁾ gegeben.

Besondere Trennprobleme

Umsetzung von 1.1-Dichlor-äthan mit n-Propyllithium, Reaktion (3c): Die gaschromatographische Trennung der isomeren Pentene voneinander und vom Lösungsmittel (Pentan, Äther) gelang am besten auf einer 6-m-Säule mit Tetraäthylenglykoldimethyläther als stationärer Phase („E“). Jedoch erscheint auf dieser Säule zusammen mit dem Penten-(1) eine kleine Menge Vinylchlorid (durch β -Eliminierung entstanden¹⁾), das massenspektrographisch festgestellt und berücksichtigt wurde.

Reaktion von 1.1-Dichlor-äthan mit Isopropyllithium: Von der Darstellung des Isopropyllithiums aus Isopropylchlorid her befindet sich etwas 2.3-Dimethyl-butan im Produktgemisch, das von 2-Methyl-buten-(2) nur mit der Kombination 6-m-„E“ + 6-m-„PA“-Säule (Polyglykol/Silbernitrat) getrennt werden konnte.

Reaktion von 1.1-Dichlor-äthan mit tert.-Butyllithium: Schwierigkeiten bereitete die Trennung von 2.2-Dimethyl-butan (entsteht durch Reduktion des 1.1-Dichlor-äthans zu Äthylchlorid und weitere Umsetzung mit tert.-Butyllithium) und 3.3-Dimethyl-buten-(1), sowie von 1.1.2-Trimethyl-cyclopropan und Äther (Lösungsmittel). Beide Probleme konnten durch Kühlung der 6-m-„E“-Säule auf 0° mit Hilfe eines Eismantels gelöst werden.

Umsetzung von 1.1-Dichlor-propan mit n-Propyllithium, Reaktion (3f) und 1.1-Dichlor-butan mit Äthyllithium (3g): Auf der 6-m-„E“-Säule war die Trennung der Hexene nicht möglich. Die gesamte Hexen-Fraktion wurde auf der „E“-Säule von den Chlorolefinen usw. getrennt, ausgefroren und erneut auf einer Golay-Säule (50 m, Polyglykol) untersucht. Dort erschienen 3 Banden; wie sich an Vergleichssubstanzen (aus Hexanon-(2) und Hexanon-(3) dargestellt) zeigte, werden *cis*-Hexen-(3) und *trans*-Hexen-(2) nicht getrennt.