

Gert Köbrich und Hans Rupert Merkle

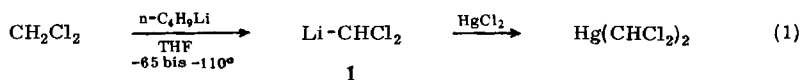
Stabilität und Reaktivität von Dichlormethylithium¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 28. Oktober 1965)

Dichlormethylithium (**1**) ist in Äther nicht nachweisbar, jedoch bei -74° in Tetrahydrofuran (THF) und in Mischungen von THF und Äther stabil. Es zerfällt beim Erwärmen unter „dimerisierender α -Eliminierung“ zu 1,2-Dichlor-äthylen, welches in Folgereaktionen eintritt. **1** reagiert nicht mit Cyclohexen, jedoch bei -74° mit *n*-Butyllithium zu α -Chlor-pentyl-lithium, dessen weitere Umsetzungen unter Bildung von Kohlenwasserstoffen beschrieben werden. Das aus **1** und Zinkchlorid zugängliche Bis-dichlormethyl-zink geht in siedendem Benzol (nicht in THF) mit Cyclohexen eine Simmons-Smith-Reaktion ein. Bei allen untersuchten Reaktionen von **1** tritt intermediär kein Chlorcarben auf.

Die Synthese von Verbindungen des Typs $\text{>C} \begin{matrix} \text{Li} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ läßt eine Lösung der Frage erhoffen, ob diese Substrate neben der für Organolithiumverbindungen üblichen nucleophilen Reaktionsbereitschaft auch zu elektrophilen Umsetzungen befähigt sind, für die man bislang vornehmlich Carbene verantwortlich machte³⁾. Wir beschreiben hier eine mit dieser Zielsetzung durchgeführte Untersuchung am Dichlormethylithium (**1**), welches von Closs⁴⁾ als Zwischenprodukt der α -Eliminierung von Dichlormethan postuliert und kürzlich von uns nach Gl. (1) dargestellt wurde⁵⁾.



Zerfall von Dichlormethylithium (**1**)

1 bildet bei -70° in Tetrahydrofuran (THF) eine klare, farblose Lösung und läßt sich durch die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid zu Bis-dichlormethyl-quecksilber charakterisieren. Die Reaktion läuft annähernd vollständig ab und eignet sich daher auch zur quantitativen Bestimmung⁵⁾ (Gl. 1). Unterhalb von -65° ist **1** stabil.

¹⁾ 17. Mitteil. über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten. — 16. Mitteil.: G. Köbrich und K. Flory²⁾. — Auszugsweise vorgetragen anlässlich der Chemie-dozentenagung in Mainz, April 1965; vgl. Angew. Chem. 77, 730 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 706 (1965).

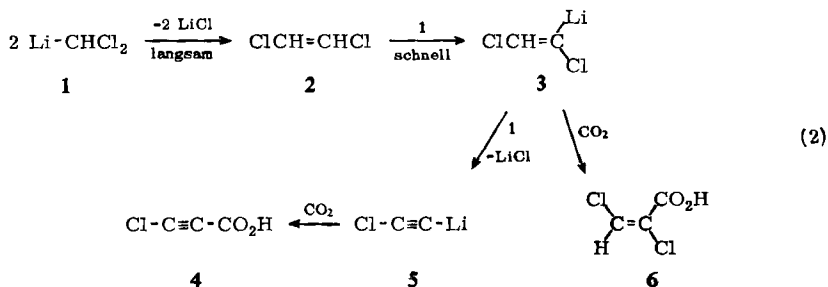
²⁾ G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. 99, 1773 (1966), vorstehend.

³⁾ Übersichten: J. Hine, Divalent Carbon, Ronald Press, New York 1964; W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964; Angew. Chem. 77, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1 (1965).

⁴⁾ G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 82, 5723 (1960).

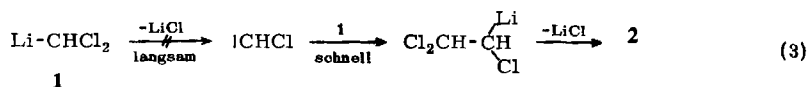
⁵⁾ G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964); G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966).

Beim Erwärmen auf -30° tritt Zersetzung unter Abscheidung eines braunschwarzen, amorphen Pulvers ein. Nach Carboxylierung der Reaktionslösung macht die IR-Analyse Dichloressigsäure, Chlorpropionsäure (4) und *trans*-Dichloracrylsäure (6)²⁾ wahrscheinlich. Dichloressigsäure geht aus 1 hervor, welches daher auch bei -30° eine endliche Lebensdauer besitzt. Die Bildung von 6 läßt eine Kondensation zweier Moleküle 1 zu 1.2-Dichlor-äthylen (2) und dessen Metallierung durch überschüssiges 1 zu 1.2-Dichlor-vinylithium (3) vermuten. Die HCl-Abspaltung aus 3 — wobei ein

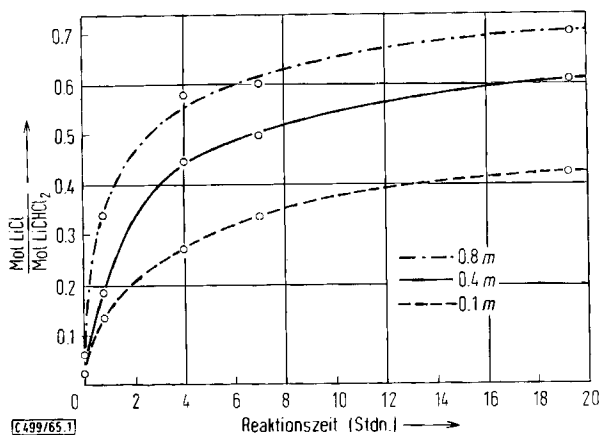


weiteres Mol. 1 unter Bildung von Dichlormethan verbraucht wird — ist bekannt und vollzieht sich in THF an *cis*-3 auch bei -110° äußerst rasch²⁾, so daß nur das *trans*-Isomere als Säure 6 gefaßt werden kann. Bei der Einwirkung eines 1.2-Dichlor-äthylen-Isomergemisches auf 1 bei -74° und nachfolgender Carboxylierung erhält man unter Schwarzfärbung der Reaktionsmischung die gleichen Produkte 4 und 6. Dies zeigt, daß die Metallierung von 2 durch 1 schneller abläuft als seine Bildung durch „dimerisierende α -Eliminierung“ von 1⁶⁾.

Tritt bei der Bildung von 2 intermediär Chlorcarben auf? Dann wäre gemäß Gl. (3) ein Zerfall nach 1. Ordnung zu erwarten, der sich in einer von der 1-Konzentration unabhängigen Zersetzungsgeschwindigkeit zu erkennen geben sollte. Der bei größerer Konzentration schnellere Zerfall bei -55° (Abbild. 1) legt nahe, daß es sich nicht um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Es ist zu bedenken, daß der bislang unbekannte Assoziationsgrad von 1, welcher in größerer Konzentration höher sein sollte als in verdünnter Lösung, einen zerfallshemmenden oder -steigernden Einfluß entfalten kann, je nachdem, ob die Zersetzung von monomerem 1 oder etwa von der dimeren Form ausgeht. Die ermittelte Konzentrationsabhängigkeit der 1-Zersetzung scheint uns jedoch mit einer Kondensation zweier Moleküle 1 (s. S. 1787) besser vereinbar als mit der Annahme eines intermediären Carbens.



6) Etliche in der Literatur beschriebene „Carben-Dimere“ werden möglicherweise auf dem gleichen Wege gebildet. Beispiele bei D. Y. Curtin und W. H. Richardson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4719 (1959); G. Wittig und K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 (1961); W. R. Moore und H. R. Ward, J. org. Chemistry **25**, 2073 (1960); H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 (1959); E. P. Blanchard und H. E. Simmons, ebenda **86**, 1337 (1964); G. Wittig und F. Winkler, Chem. Ber. **97**, 2139, 2146 (1964).



Abbild. 1. Zersetzungsgeschwindigkeit von Dichlormethylithium (1) in Abhängigkeit von der Konzentration (in THF bei -55°)

Der annähernd gleichförmige Anstieg der Zerfallsrate bei längerer Reaktionszeit (Abbild. 1) läßt sich mit der angesichts der komplexen Gesamtreaktion gebotenen Vorsicht auf ein nach 1. Ordnung zerfallendes Folgeprodukt der Dimerisierung zurückführen⁷⁾.

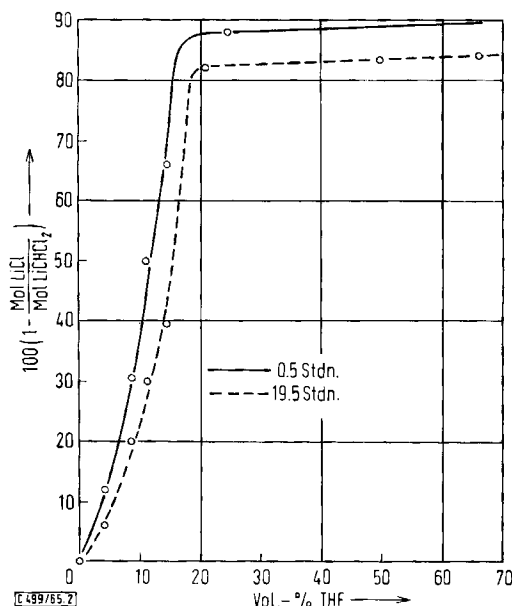
Solvensabhängigkeit des 1-Zerfalls

Anders als in THF ist 1 nach einem von uns bestätigten Befund von Closs⁴⁾ in Diäthyläther (Äther) nicht nachweisbar. Dieser dramatische Solvenseffekt veranlaßte uns zur Untersuchung des Verhaltens von 1 in Mischungen beider Lösungsmittel⁸⁾. Man setzte Dichlormethan in einem konstanten Gesamtvolumen unterschiedlicher THF/Äther-Mischungen bei -74° mit n-Butyllithium (BuLi) um. Dabei wird das gebildete 1 bei größerem Äthergehalt zunehmend als farbloser Feststoff aus der Lösung abgeschieden. Die durch potentiometrische Titration des freigesetzten Lithiumchlorids bestimmten Zerfallsraten sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels in Abbild. 2 aufgetragen.

Für die insgesamt entstehende LiCl-Menge sind folgende Faktoren maßgeblich: beim Zerfall eines Mols 1 in THF sollten nach Gl. (2) je nach dem Verhältnis, in welchem 3 und 5 entstehen, 0.67–0.75 Mol LiCl freigesetzt werden. Man findet nach Erwärmen auf Raumtemperatur jedoch mit 0.85 Mol einen höheren Wert. Dieser erklärt sich durch die Bildung eines Polymeren, dessen verbrennbarer Anteil ein ungefähres C:Cl-Verhältnis von 10:1 aufweist. Unter den Versuchsbedingungen von Abbild. 2 entsteht beim Zerfall eines Mols 1 etwa 1 Mol LiCl. Mehrere Ursachen sind hierfür verantwortlich: Im Bereich höherer THF-Konzentrationen (horizontaler Kurvenzug in Abbild. 2) tritt neben dem thermischen Zerfall (Gl. (2)) eine mäßig schnelle Reaktion von 1 mit BuLi ein, welches man zwecks Erzielung gut reproduzierbarer Ergebnisse in 7-proz. Überschuß einsetzte; hierbei entstehen zwei Mol LiCl (s. unten) (die thermische Stabilität von 1 ist daher noch größer als sie Abbild. 2

⁷⁾ Vgl. A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 154, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

⁸⁾ Kurzmittel.: G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, Tetrahedron Letters [London] 1965, 969.



Abbild. 2. Stabilität von Dichlormethylithium (1) in THF/Äther-Gemischen bei $-74^{\circ} (\pm 1^{\circ})$

widerspiegelt). Diese Nebenreaktion ergänzt sich mit dem thermischen Zerfall zum beobachteten Resultat, welches man durch den Vergleich von Chloridtitrationen und Abfangen des überlebenden **1** mit Quecksilberchlorid (Gl. (1)) sicherstellte. Bei der Umsetzung von Dichlormethan mit BuLi (Molverhältnis 1:1) in reinem Äther reagiert das zunächst gebildete **1** rasch mit BuLi weiter; hierdurch werden zwei Mol LiCl freigesetzt (s. unten) und 50% des eingesetzten Dichlormethans treten nicht in Reaktion. Summarisch wird demnach die Hälfte des ursprünglich in Dichlormethan vorliegenden Halogens als LiCl entbunden. In Lösungsgemischen überlagern sich die sich in den einzelnen Komponenten vollziehenden Reaktionen.

Nach Abbild. 2 wird die Stabilität von **1** in THF durch Ätherzusatz bis zu einem Volumenanteil von etwa 80% nicht nennenswert beeinträchtigt. Ein Vergleich der beiden Kurven, die den Zerfall nach 30 Minuten bzw. 19.5 Stdn. angeben, lehrt, daß im Mischungsintervall des horizontalen Kurvenzuges innerhalb von 19 Stdn. nur etwa 8%, bei einem THF/Äther-Verhältnis von 15:85 Vol.-Prozent dagegen ca. 40% des nach den ersten 30 Minuten verbleibenden Anteils von **1** zerfallen. Hieraus folgt, daß sich der stabilisierende Einfluß von THF auf **1** nicht allein bei dessen Bildung entfaltet, sondern am „fertigen“ Molekül wirksam ist. Man kann dies kontrollieren, indem man **1** zunächst in einem Lösungsgemisch mit mehr als 25 Vol.-Prozent THF herstellt und anschließend mit Äther in den „kritischen“ Bereich hinein (<20 Vol.-% THF) verdünnt; der Zerfall ist dann deutlich größer als er nach Abbild. 2 für das ursprüngliche Lösungsmittelgemisch zu erwarten wäre.

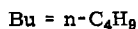
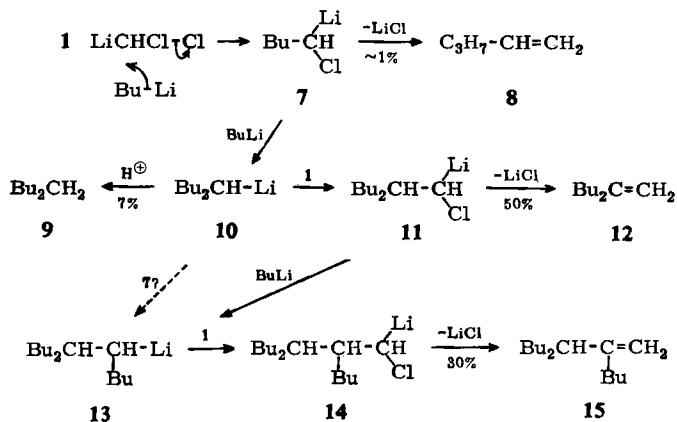
Da die Stabilität von **1** auf eine Solvatisierung durch THF zurückgehen dürfte, ist aus Abbild. 2 zu schließen, daß sich die **1**-Molekeln auch in überwiegend diäthylätherischem Medium bevorzugt mit THF-Molekülen umgeben. Unsere Erwartung,

daß sich zugesetztes Lithiumbromid als Konkurrent um das vorhandene THF verhalten und daher im „kritischen“ Mischungsbereich der Lösungsmittel einen höheren Zerfall von **1** bewirken würde, erfüllte sich nicht.

Die Reaktion von Dichlormethylithium (**1**) mit *n*-Butyllithium

Bei dem Versuch, den erwähnten Konkurrenzeffekt statt mit Lithiumbromid durch BuLi zu verifizieren, beobachtete man eine glatte Reaktion mit **1**. Die Umsetzung ist bei -74° bereits nach 30 Minuten zur Hälfte beendet. Es werden beide Chloratome von **1** als Chlorid freigesetzt, die Brutto-Stöchiometrie der Reaktion ist jedoch 1:1; bringt man daher weniger als ein Moläquivalent BuLi zum Einsatz, so setzt sich **1** nicht vollständig um und kann als Bis-dichlormethyl-quecksilber nachgewiesen werden.

Als Reaktionsprodukte isolierte man 1.1-Dibutyl-äthylen (**12**), 2.3-Dibutyl-hepten-(1) (**15**), *n*-Nonan (**9**) und Penten-(1) (**8**). **9**, **12** und **15** wurden nach gaschromatographischer Abtrennung durch ihre IR- und Massen-Spektren (**12** außerdem mit Hilfe eines Vergleichspräparates) identifiziert. Das Bromaddukt von **8** war mit authentischem 1.2-Dibrom-pentan identisch.



Ihre Bildung findet im Reaktionsschema eine zwanglose Deutung. Folgende Gesichtspunkte seien hervorgehoben.

1) Die im Vergleich zu **8** hohen Ausbeuten an **12** und **15** sind der bekanntlich⁹⁾ großen Wanderungsbereitschaft des am tertiären Kohlenstoff haftenden β -Wasserstoffs in **11** und **14** zuzuschreiben. Bei diesen Verbindungen kann daher die intramolekulare Hydridwanderung unter α -Eliminierung von LiCl erfolgreich mit der intermolekularen Kondensation vom Typ $7 \rightarrow 10$ bzw. $11 \rightarrow 13$ konkurrieren. Da α -Chlor-pentyllithium (**7**) lediglich sekundäre β -Wasserstoffe besitzt, kommt die Penten-Bildung, welche bei der Umsetzung von Dichlormethan mit BuLi in Äther als Hauptreaktion beobachtet wird¹⁰⁾, nur untergeordnet zum Zuge ($\sim 1\%$ **8**).

⁹⁾ W. Kirmse und B.-G. von Bülow, Chem. Ber. **96**, 3316, 3323 (1963).

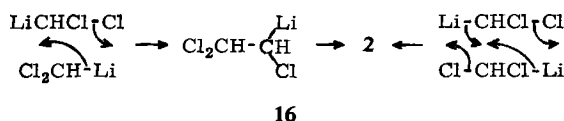
¹⁰⁾ G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4996 (1959), **84**, 809 (1962).

2) Die aus **1** durch nucleophile Substitution eines Chlorids gegen einen Alkylrest entstehenden Monohalogen-Verbindungen **7** und **11** reagieren mit Lithiumorganylen rascher als **1**, da man dieses zurückgewinnt, falls es im Überschuß eingesetzt wird.

3) Die bei der Verdrängung des Chlors aus **7** bzw. **11** entstehenden Lithiumorganyle **10** bzw. **13** sind als sekundäre Lithiumverbindungen reaktionsfähiger als BuLi und setzen sich daher schneller als dieses mit **1** um. Aus **10** bildet sich außerdem, vermutlich durch Metallierung des Lösungsmittels, *n*-Nonan (**9**).

Da **1** bei -74° in Abwesenheit von BuLi stabil ist, verläuft die Bildung von **7** nicht über Chlorcarben. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß bei den von **7**, **11** und **14** ausgehenden Umsetzungen intermediär keine Alkylcarbene auftreten¹¹⁾. Diese sollten sich auch mit **1** umsetzen können. Hierauf deutende Produkte wurden nicht isoliert.

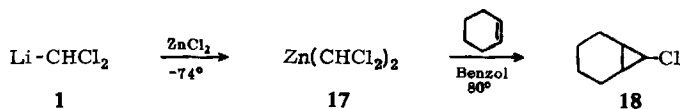
Der Bildung von **7** ist die Selbstkondensation von **1** (Gl. (2)) vergleichbar, wobei ein Molekül **1** als Elektrophil, das andere als Nucleophil fungiert. Es entspricht der Erwartung, daß die Dimerisierung wegen des schwächer nucleophilen Charakters von **1** langsamer abläuft als die Umsetzung mit BuLi. Das resultierende 1.2.2-Trichlor-äthyllithium (**16**) geht anschließend unter LiCl-Abspaltung rasch in **2** über. Als Grenzfall ist eine synchron verlaufende zweifache Lithiumchlorid-Eliminierung denkbar, bei der beide Moleküle **1** zugleich nucleophilen und elektrophilen Charakter entfalten.



Olefine als Reaktionspartner

Zur Entscheidung der Frage, ob **1** in THF mit Olefinen zur Chlorcyclopropan-Bildung befähigt ist, bestimmte man seine Zerfallsgeschwindigkeit bei -74° in Gegenwart von Cyclohexen oder Äthylvinyläther. Es ließ sich keine beschleunigte Reaktion gegenüber dem Blindversuch feststellen, bei dem man statt der Olefine gleiche Volumina Petroläther (bzw. Diäthyläther) zumischte. Selbst bei dem durch Erwärmen auf Raumtemperatur eintretenden vollständigen Zerfall von **1** war mit Cyclohexen 7-Chlor-norcaran gaschromatographisch nur in Spuren nachweisbar. Der Kontrollversuch zeigte, daß 7-Chlor-norcaran unter diesen Bedingungen stabil ist. Die „normale“ Zerfallsreaktion von **1** (Gl. (2)) ist demnach gegenüber der Cyclopropan-Bildung weitaus begünstigt.

Läßt man auf **1** bei -74° wasserfreies Zinkchlorid einwirken, so bildet sich quantitativ Bis-dichlormethyl-zink. Die Verbindung ist im Gegensatz zu **1** bei Raumtemperatur stabil, wie die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid zu 93% Bis-dichlormethyl-quecksilber zeigt.



¹¹⁾ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966), nachstehend; vgl. hierzu auch M. J. Goldstein und W. R. Dolbier, J. Amer. chem. Soc. 87, 2293 (1965).

Auch **17** setzt sich in THF nicht im Sinne einer Simmons-Smith-Reaktion¹²⁾ mit Cyclohexen um: nach dreitägigem Kochen in Gegenwart von Zinkchlorid ist gaschromatographisch kein **18** nachweisbar. Führt man die gleiche Reaktion jedoch in siedendem Benzol aus¹³⁾, so lassen sich 15% **18** isolieren. Der Befund steht in Parallele zu der beim Bis-jodmethyl-zink bereits bekannten Hemmung¹²⁾ der Cyclopropan-Bildung in stärker polaren Medien wie THF. Die relativ niedrige Cyclopropan-Ausbeute zeigt, daß der $-\text{CHCl}_2$ -Rest die Doppelbindung schwerer angreift als die $-\text{CH}_2\text{J}$ -Gruppierung im Simmons-Smith-Reagens.

Eine Diskussion der mitgeteilten Befunde folgt in der nachstehenden Arbeit. Die Untersuchungen an **1** werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte sind korrigiert. Alle metallorganischen Reaktionen führte man unter Reinstickstoff aus. Vorbehandlung der Lösungsmittel¹⁴⁾ und die Darstellung von Dichlormethyl-lithium⁵⁾ sind bereits beschrieben. Für gaschromatographische Trennungen verwendete man das Modell Aerograph A 700 (Autoprep) (3 m \times 9.5 mm-Säule SE 30) der Firma Wilkens.

1) Zerfall von Dichlormethyl-lithium (**1**)

a) *Carbonsäuren*: Das aus 3.4 g (40 mMol) Dichlormethan und 41 mMol *n*-Butyllithium (2.15 *m* Lösung in Hexan) in 90 ccm THF bei -74° hergestellte **1** (Zulauzeit 45 Min.) wurde in etwa 2 Stdn. auf -30° erwärmt, anschließend durch Eingießen in eine Aufschlammung von überschüss., gepulvertem *Trockeneis* in trockenem Äther carboxyliert und bei Raumtemperatur hydrolysiert. Nach Abtrennung der wäßr. Lösung wurde die organische Phase mehrmals mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die wäßr. Auszüge säuerte man mit verd. Schwefelsäure an und extrahierte erschöpfend mit Äther. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Abdampfen des Lösungsmittels 2.11 g braunrotes Öl, dessen IR-Spektrum die Schlüssel-Banden von *Chlorpropionsäure* (**4**) (2200, 1720 und 875/cm), *trans*-2,3-Dichlor-acrylsäure (**6**) (1710 und 1575/cm) und *Dichloressigsäure* (1740 und 820/cm) aufweist (es erscheint nur eine breite Carbonylbande zwischen 1750 und 1700/cm). Ein aus den drei Säuren unter Zusatz von THF hergestelltes künstliches Gemisch stimmt hinsichtlich der Anzahl und Lage der Banden mit dem Originalspektrum überein und weicht nur, bedingt durch das willkürlich gewählte Mischungsverhältnis, in den Bandenintensitäten von diesem ab.

b) *Chloridbestimmung*: 1.7 g (20 mMol) Dichlormethan in 48 ccm THF werden bei -74° innerhalb von 30 Min. mit 20.5 mMol *Butyllithium* in Hexan (2.3 *m* Lösung) umgesetzt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich braunschwarze Flocken abscheiden, die man nach der Hydrolyse abfiltriert und trocknet (verbrennbarer Anteil: Gef. C 55.28, H 5.06, Cl 16.28). Die organische Phase wird abgetrennt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßr. Lösungen verdünnt man im Meßkolben auf 1000 ccm und titriert hiervon 50 ccm nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure potentiometrisch mit

¹²⁾ H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1347 (1964); G. Wittig und F. Wiegler, Chem. Ber. **97**, 2146 (1964) und die dort zitierte Literatur.

¹³⁾ Diese Anregung verdanken wir Herrn Prof. G. Wittig, Heidelberg.

¹⁴⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

wäbr. $n/10$ AgNO₃ (Gerät: pH-Meter, Modell 26, der Firma Knick, Berlin, mit Silber- und Kalomel-Elektrode). Im Blindversuch wird der geringe LiCl-Gehalt des verwendeten Butyllithiums ermittelt und subtrahiert. Verbrauch: 8.5 ccm Silberrnitratlösung, entspr. 0.85 Mol LiCl pro Mol eingesetztes Dichlormethan.

2) *Umsetzung von 1 mit 1.2-Dichlor-äthylen (2)*: 20 mMol nach 1b) hergestelltes **1** in 45 ccm THF und 3 ccm Äther werden bei -74° mit 0.97 g (10 mMol) gaschromatographisch reinem 1.2-Dichlor-äthylen (**2**) (1:1-Isomergemisch) in 10 ccm THF versetzt. Die sich alsbald braun färbende Mischung wird nach 19.5 Stdn. bei -74° carboxyliert und liefert nach üblicher Aufarbeitung 1.6 g braune, ölige Säure, die laut IR-Spektrum vorwiegend aus **4** und **6** besteht (Vergleich mit authent. Spektren und mit dem Spektrum aus Vers. 1a)). Die gleichen Produkte (1.4 g) entstehen, wenn man 30 Min. nach Zugabe des Dichloräthylens auf -30° erwärmt und bei dieser Temp. carboxyliert.

3) Metallierung von Dichlormethan in THF/Äther-Gemischen

a) *Standardbedingungen*: 20 mMol Dichlormethan werden jeweils mit 21.5 mMol Butyllithium bei -74° ($\pm 1^\circ$) nach 1b), jedoch in verschiedenen, aus Abbild. 2 ersichtlichen THF/Äther-Mischungen (Gesamtvolumen 48 ccm bei 20°) umgesetzt, nach weiteren 0.5 bzw. 19.5 Stdn. bei der gleichen Temperatur mit überschüss. Methanol versetzt und gemäß 1b) weiterbehandelt. Die Chloridtitration zeigt z. B. bei einem Solvensgemisch aus je 24 ccm THF und Äther (19.5 Stdn. Reaktionszeit) 3.3 mMol Lithiumchlorid an (16.5% Cl⁻, bez. auf ein Cl in CH₂Cl₂).

b) *Kontrollversuch*: Man versetzt ein nach 3a) bereitetes Reaktionsgemisch (24 ccm THF, 24 ccm Äther) nach einer Reaktionszeit von 19.5 Stdn. bei -74° tropfenweise mit 2.72 g (10 mMol) Quecksilber(II)-chlorid in 20 ccm THF. Die übliche⁵⁾ Aufarbeitung liefert 3.0 g (82%) Bis-dichlormethyl-quecksilber vom Schmp. $153-155^\circ$ (Mischprobe). Der hieraus folgende Zerfall von 18% zeigt zusammen mit der Chloridtitration von Versuch 3a), daß bei der Zersetzung von 1 Mol **1** ca. 1 Mol Lithiumchlorid gebildet wird.

c) *Zerfallsbeschleunigung durch Diäthyläther*: 20 mMol nach 3a) metalliertes Dichlormethan ergeben nach jeweils 19.5 Stdn. folgende LiCl-Mengen:

	ccm THF	ccm Äther	mMol LiCl	% Zerfall
α	10	38	3.6	18
β	10	38 + 72 *)	8.4	42
γ	10	110	13.4	67
δ	4	44	16.0	80

*) Ätherzusatz nach beendeter Metallierung.

Der Vergleich von α) und β) zeigt den erhöhten Zerfall durch Zugabe von Äther. Die Differenz von β) und γ) resultiert aus dem größeren Zerfall bei der Metallierung in höherer Ätherkonzentration. Der Unterschied zwischen γ) und δ) belegt den stärkeren Zerfall in höherer Konzentration.

4) *Konzentrationsabhängigkeit des 1-Zerfalls*: Jeweils 10 mMol Dichlormethan werden in 100 ccm THF bei -74° mit 10.3 mMol Butyllithium metalliert. Einen Ansatz methanolysiert man unmittelbar nach der Metallierung, die übrigen Ansätze erwärmt man im Ultrakryomaten auf -55° und versetzt nach 0.75 (bzw. 4.7 und 19.5) Stdn. mit überschüss. Methanol.

Gleiche Serien führt man mit 20 (bzw. 40) mMol Dichlormethan in 50 ccm THF durch, wozu 20.5 bzw. 40.9 mMol Butyllithium verwendet werden. Die LiCl-Mengen werden titrimetrisch nach 1b) bestimmt (vgl. Abbild. 1).

5) Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium

a) *Geschwindigkeit*: 1.7 g (20 mMol) Dichlormethan in 45 ccm THF und 5 ccm Äther versetzt man bei -74° tropfenweise mit 42.5 mMol Butyllithium-Lösung (1.13 Mol pro Mol **1**) und methanolysiert nach 19.5 Stdn. bei der gleichen Temperatur. Die potentiometrische Titration ergibt 37.6 mMol LiCl (94%, bez. auf Dichlormethan); nach halbstg. Reaktionszeit 50%.

Die gleiche Umsetzung liefert mit 33.6 mMol Butyllithium (0.68 Mol pro Mol **1**) nach 19.5 Stdn. 65% des im eingesetzten Dichlormethan enthaltenen Halogens als LiCl.

Ein Ansatz mit 30.5 mMol Butyllithium (0.53 Mol pro Mol **1**) (Solvengemisch: 30 ccm THF und 18 ccm Äther) wird nach 19.5 Stdn. bei -74° mit 1.36 g (5 mMol) $HgCl_2$ in 10 ccm THF versetzt und ergibt nach üblicher Aufarbeitung 1.4 g (38%) einmal aus Äthanol umgefälltes *Bis-dichlormethyl-quecksilber* vom Schmp. 153–154°.

b) *Zerfallsprodukte*: 3.4 g (40 mMol) Dichlormethan in 60 ccm THF werden bei -74° innerhalb einer Stde. mit 84 mMol Butyllithium-Lösung und nach weiteren 40 Stdn. bei der gleichen Temperatur mit überschüss. Methanol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. destilliert man die bis 60° übergehenden Reaktionsprodukte und Lösungsmittel ab.

Destillat: Das auf -40° gekühlte Destillat bromiert man mit 3.2 g (20 mMol) Brom in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff, zerstört das überschüss. Brom bei der gleichen Temperatur durch Zugabe von wäbr. Natriumsulfit-Lösung und trocknet die abgetrennte und mit Wasser gewaschene organische Phase mit $CaCl_2$. Im Gaschromatogramm erscheinen außer den Lösungsmitteln zwei kleine, gleichhohe Peaks, von denen derjenige mit der größeren Retentionszeit nach dem Vergleich mit einer authent. Probe (vgl. Vers. 5c) von *1,2-Dibrom-pentan* herrührt (Mischchromatogramm und IR-Spektrum einer abgetrennten Probe). Ausb. $\leq 1\%$ (bez. auf Dichlormethan).

Destillationsrückstand: Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit $CaCl_2$ wird die organische Phase schonend eingeengt. Die im Gaschromatogramm neben den Lösungsmittelpeaks erkennbaren drei Verbindungen trennt man an einer präparativen Säule (150°) ab. Die schnellstlaufende zeigt im IR-Spektrum lediglich von CH_3 - und CH_2 -Gruppen herrührende Absorptionen und ist wegen des Molekülpeaks bei $m/e = 128$ identisch mit *n-Nonan* (9); Ausb. 7%.

Die nächstfolgende Verbindung ist *1,1-Dibutyl-äthylen* (2-Butyl-hexen-(1), (**12**)); Ausb. 50%, n_D^{20} 1.4282. IR (Kapillarfilm): $\nu_{C=C}$ 1640, $\gamma_{C=CH_2}$ 885/cm (Oberton 1775/cm) (Vergleich mit dem nach 5c) hergestellten Vergleichspräparat).

$C_{10}H_{20}$ (140.3) Ber. C 85.63 H 14.37

Gef. C 85.59 H 14.37 Mol.-Gew. 140 (Massenspektrum)

Die Verbindung mit der höchsten Retentionszeit, *2,3-Dibutyl-hepten-(1)* (**15**), Ausb. 30% (gaschromatographisch unter der Annahme gleicher Wärmeleitfähigkeiten von **12** und **15** ermittelt), ist gaschromatographisch einheitlich (Prüfung an mehreren Säulen mit einem Gerät F 6/4 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen) und zeigt im Massenspektrum einen „base-peak“ bei $m/e = 154$ (M – Buten).

IR (Kapillarfilm): $\nu_{C=C}$ 1640; $\gamma_{C=CH_2}$ 889/cm (Oberton 1785/cm).

$C_{15}H_{30}$ (210.2) Ber. C 85.62 H 14.38

Gef. C 85.20 H 14.15 Mol.-Gew. 210 (Massenspektrum)

211 (osmometr. in Benzol)

c) Vergleichspräparate

1,2-Dibrom-pentan: Eine Suspension von 35.6 g (0.10 Mol) *Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid* in 100 ccm Äther versetzt man bei Raumtemperatur unter Stickstoff innerhalb einer

Stde. mit 0.1 Mol *Butyllithium* und danach so schnell mit 7.21 g (0.10 Mol) *Butyraldehyd* in 25 ccm Äther, daß die Reaktionsmischung gelinde unter Rückfluß siedet. Danach destilliert man das gebildete *Penten-(1)* zusammen mit Äther in eine gekühlte Vorlage, versetzt das Destillat bei -40° mit 0.1 Mol *Brom* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und zerstört nach weiteren 5 Min. überschüss. Brom durch Ausschütteln mit wäbr. Natriumsulfit-Lösung. Die abgetrennte, mit Wasser gewaschene, mit CaCl_2 getrocknete und eingeeigte organische Phase enthält nach gaschromatographischer Analyse 2.2 g (10%) *1,2-Dibrom-pentan*, von dem ein Aliquot präparativ-gaschromatographisch abgetrennt und mit dem aus 5b) erhaltenen Präparat identifiziert wird.

1,1-Dibutyl-äthylen (12): Zu einer Lösung von *n-Butylmagnesiumbromid* (aus 17.5 g (128 mMol) *n-Butylbromid* und 1.2 g *Magnesiumspänen*) in 50 ccm Äther läßt man unter Stickstoff bei Raumtemp. innerhalb von 10 Min. 4.4 g (50 mMol) frisch dest. *Essigsäure-äthylester* in 20 ccm Äther zutropfen und versetzt nach weiteren 30 Min. mit überschüss. verd. Salzsäure. Das aus der organischen Phase nach Neutralwaschen mit Wasser und Verjagen des Äthers resultierende rohe *Carbinol* (4.9 g) wird mit 3 g *Kaliumhydrogensulfat* 70 Min. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Die gebildeten Olefine werden zusammen mit dem Reaktionswasser abdestilliert und mit CaCl_2 getrocknet (4.1 g). Ein präparativ-gaschromatographisch (150°) gereinigter aliquoter Teil liefert ein Gemisch von **12** und (hauptsächlich) 5-Methylnonen-(4), entspr. einer Ausb. von 3.8 g (54%), n_D^{20} 1.4293, das sich gaschromatographisch nicht auftrennen läßt. Im IR-Spektrum treten alle Banden des nach 5b) erhaltenen Dibutyl-äthylens (**12**) auf.

6) Verhalten von **1** gegenüber Olefinen

a) 20 mMol **1** in 32 ccm THF, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther (bis 40°) werden unter den Bedingungen von Vers. 3a) mit 15 ccm reinem *Äthylvinyläther* (bzw. *Cyclohexen*) versetzt und nach 19.5 Stdn. aufgearbeitet. Gef. 2.8 (2.6) mMol *LiCl* (14% bzw. 13% Zerfall).

b) 20 mMol **1** beläßt man 19.5 Stdn. bei -74° in einer Mischung aus 48 ccm THF und 8.2 g (0.1 Mol) *Cyclohexen*, methanolysiert und läßt auf Raumtemp. erwärmen. In der organischen Phase ist nach üblicher Aufarbeitung gaschromatographisch kein 7-Chlor-norcaran nachweisbar.

c) 20 mMol **1** in 48 ccm THF versetzt man bei -74° mit 8.2 g *Cyclohexen* und läßt unmittelbar danach langsam auf Raumtemp. auftauen. Nach Filtration der braunschwarzen Flocken hydrolysiert man mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und arbeitet die organische Phase wie üblich auf. Das gaschromatographisch in geringer Menge (<0.3%) nachweisbare 7-Chlor-norcaran wird durch Mischchromatogramm mit authent. Material identifiziert.

Setzt man dem gleichen Ansatz vor dem Auftauen 5 mMol 7-Chlor-norcaran zu, so läßt es sich unverändert im Produktgemisch nachweisen.

7) Bis-dichlormethyl-zink (**17**)

a) *Umsetzung mit HgCl_2* : 20 mMol **1** in 35 ccm THF und 13 ccm Äther versetzt man bei -74° mit 1.4 g (10.3 mMol) wasserfreiem *Zinkchlorid* in 25 ccm THF und erwärmt die Mischung nach weiteren 30 Min. innerhalb von 3 Stdn. auf Raumtemp., wobei keine Farbänderung auftritt. Nach weiteren 2 Stdn. werden 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 20 ccm THF zugefroren. Nach 1 stdg. Reaktionszeit hydrolysiert man mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und erhält nach üblicher Aufarbeitung der organischen Phase 3.83 g (Schmp. $150-152^{\circ}$) rohes und aus Äthanol 3.4 g (93%) reines *Bis-dichlormethyl-quecksilber* vom Schmp. 154 bis 155° (Mischprobe).

b) 10 mMol nach 7a) bereitetes **17** versetzt man nach Erwärmen auf Raumtemp. mit 1.4 g (10.3 mMol) Zinkchlorid in 20 ccm THF sowie 24.6 g (0.30 Mol) *Cyclohexen* und kocht anschließend 72 Stdn. unter Rückfluß. In der organischen Phase ist nach üblicher Aufarbeitung gaschromatographisch kein **18** nachweisbar.

c) Eine nach 7b) hergestellte Mischung aus **17**, Zinkchlorid und *Cyclohexen* versetzt man mit 60 ccm trockenem Benzol, entfernt die niedrigsiedenden Lösungsmittel, einschließlich THF, durch Destillation und kocht anschließend 48 Stdn. unter Rückfluß. Das rote Gemisch liefert nach üblicher Aufarbeitung im Rückstand der organischen Phase *7-Chlor-norcaran* (**18**) (Isomerengemisch) (gaschromatographisch ermittelte Ausb. 15%). Eine gaschromatographisch gereinigte Probe wurde durch das IR-Spektrum mit authent. Material identifiziert. [499/65]