

Gert Köbrich, Klaus Flory und Rolf Hartmuth Fischer

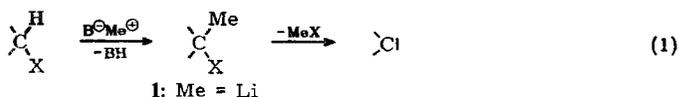
Das carbenoide Verhalten von Trichlormethylithium¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 28. Oktober 1965)

Stabiles Trichlormethylithium läßt sich praktisch quantitativ durch Metallierung von Chloroform in Tetrahydrofuran bei Temperaturen $< -100^\circ$ gewinnen. Es reagiert nucleophil mit Carbonylverbindungen und Quecksilber(II)-chlorid und bildet mit Olefinen in elektrophiler, stereospezifischer Reaktion Dichlorcyclopropane, wobei sehr wahrscheinlich keine kurzlebigen Intermediärprodukte auftreten. Die Substituenteneffekte weisen auf einen cyclischen Übergangszustand. Der Solvenseinfluß auf die Stabilität der Lithium- α -halogen-organyle (Carbenoide) wird diskutiert.

Die Annahme³⁾, daß bei baseninduzierten α -Eliminierungen gemäß Gl. (1) intermediär Carbene auftreten, welche für die Cycloaddition an elektronenreiche Olefine und die Einschlebung in C—Li- oder C—H-Bindungen verantwortlich sind⁴⁾, wurde durch



Arbeiten der letzten Jahre in Frage gestellt. Die Dreiringbildung kann nicht mehr als Kriterium für das Auftreten von Carbenen gelten, seit bekannt ist, daß α -Halogen-metallorganyle des Zinks^{5,6)} und Aluminiums⁷⁾ ((1), Me = Zn/2 bzw. Al/3) mit Olefinen ohne vorgelagerten Zerfall in Carbene Cyclopropane bilden. Nach Closs und Mitarbb.^{8,9)} treten auch bei lithiumorganyl-initiierten α -Eliminierungen (entspr. Gl. 1) in ätherischen Medien keine freien Carbene auf, da die elektrophilen Folgereaktionen sich qualitativ und quantitativ von den Reaktionen der Carbene aus Diazoverbindungen unterscheiden.

¹⁾ 18. Mitteil. über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten. — 17. Mitteil.: G. Köbrich und H. R. Merkle²⁾. — 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 H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **99**, 1782 (1966); vorstehend.

³⁾ J. Hine, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2438 (1950); W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, ebenda **76**, 6162 (1954).

⁴⁾ Übersichten bei 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).

⁵⁾ H. E. Simmons und R. D. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5323 (1958), **81**, 4256 (1959); E. P. Blanchard und H. E. Simmons, ebenda **86**, 1337 (1964); H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, ebenda **86**, 1347 (1964).

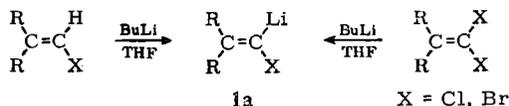
⁶⁾ G. Wittig und K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 1 (1961); G. Wittig und F. Winkler, ebenda **656**, 18 (1962); *Chem. Ber.* **97**, 2139, 2146 (1964).

⁷⁾ H. Hoberg, *Liebigs Ann. Chem.* **656**, 1 (1962).

⁸⁾ G. L. Closs und J. J. Coyle, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4350 (1962); G. L. Closs und L. E. Closs, *Angew. Chem.* **74**, 431 (1962).

⁹⁾ G. L. Closs und R. A. Moss, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4042 (1964).

Sind bei basenkatalysierten α -Eliminierungen die metallorganischen Zwischenstufen **1** für die „Carbenreaktionen“ verantwortlich? Eine eindeutige Antwort ist von der Synthese dieser Verbindungen und der Prüfung ihres Verhaltens zu erhoffen. Vergebliche Versuche mit dem Ziel, Alkaliverbindungen **1** in Diäthyläther (Äther) nachzuweisen, demonstrieren die extreme Kurzlebigkeit dieser mutmaßlichen Intermediärprodukte selbst bei tiefer Temperatur. Seit 1963 ist bekannt, daß zahlreiche Vertreter dieser Klasse durch Tetrahydrofuran (THF) so wirksam stabilisiert werden¹⁰, daß sie bei hinreichend tiefer Temperatur hergestellt und wie „normale“ lithiumorganische Verbindungen gehandhabt werden können¹¹⁻¹³). Substrate **1a** mit sp^2 -Hybridisierung des metalltragenden Kohlenstoffs sind besonders stabil und lassen sich glatt durch Metallierung der zugehörigen Halogenkohlenwasserstoffe oder durch Halogen-Metall-Austausch aus geminalen Dihalogeniden^{10, 12, 14}) mit *n*-Butyllithium (BuLi) herstellen.



Die höhere Reaktivität von Verbindungen **1** mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff wird durch den Befund belegt, daß Chlormethylithium nicht auf gleichem Wege aus Chlormethan zugänglich ist¹⁵). Eine Stabilisierung wird durch zusätzliche Substituenten mit induktiv-elektronenziehender Wirkung erzielt. So entsteht aus Dichlormethan das in der vorangegangenen Mitteilung untersuchte Dichlormethylithium²) und aus Chloroform entsprechend Trichlormethylithium, dessen Eigenschaften die vorliegende Arbeit beschreibt.

Trichlormethylithium erhielten unabhängig auch *Miller* und *Whalen*¹⁶) aus Brom-trichlormethan durch Halogen-Metall-Austausch in Äther bei -115° . Inzwischen erfuhren wir, daß *Hoeg* und Mitarbb. die gleiche Verbindung sowie α,α -Dichlor-benzyllithium in einem nicht veröffentlichten Manuskript etwa gleichzeitig mit unserer eigenen Kurzmitteilung über Dichlor- und Trichlormethylithium¹⁷) beschrieben haben¹⁸). Sie benutzten die gleiche Methode, die *Köbrich* und *Trapp* einige Zeit zuvor zur Synthese der Verbindungen **1a** entwickelt und publiziert hatten¹¹).

Darstellung und Stabilität

Trichlormethylithium (**2**) läßt sich durch Umsetzung von Chloroform mit BuLi (oder Methylithium) bei -105 bis -110° in THF, am besten unter Zusatz von Äther und Petroläther (Trapp-Mischung¹²)), bereiten. Die Metallierung verläuft selbst bei dieser Temperatur stürmisch. Bei einiger Übung erhält man eine völlig farblose Mischung, in der **2** teilweise ungelöst vorliegt. Nachfolgende Umsetzung mit Trockeneis liefert Trichloressigsäure (**5**), und mit Benzophenon entsteht Trichlormethyl-di-

¹⁰) G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 969.

¹¹) G. Köbrich und H. Trapp, Z. Naturforsch. **18b**, 1125 (1963); Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

¹²) G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. **99**, 1773 (1966).

¹³) G. Köbrich und W. Drischel, Angew. Chem. **77**, 95 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 74 (1965).

¹⁴) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966); G. Köbrich, W. E. Breckoff, H. Heinemann und A. Akhtar, J. organomet. Chem. **3**, 492 (1965).

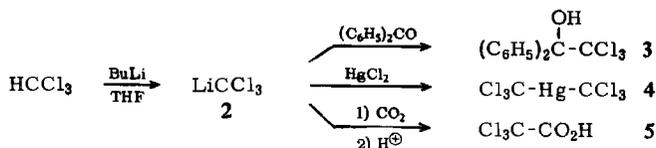
¹⁵) K. Flory, Dissertat. Univ. Heidelberg 1964; vgl. G. Wittig und F. Winkler, Chem. Ber. **97**, 2139 (1964).

¹⁶) W. T. Miller und D. M. Whalen, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2089 (1964).

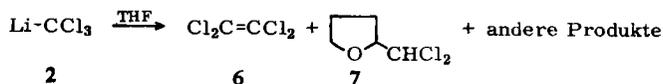
¹⁷) G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, Angew. Chem. **76**, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 513 (1964).

¹⁸) D. F. Hoeg, D. I. Lusk und A. L. Crumbliss, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4147 (1965).

phenylcarbinol (**3**) (84%). Zur Charakterisierung eignet sich am besten die Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid, die zu 96% Bis-trichlormethyl-quecksilber (**4**) vom Schmp. 146.5–148.5° (Zers.) führt. Die rasch verlaufenden Reaktionen deuten darauf hin, daß das in der Lösung abreagierende **2** schnell aus dem Bodenkörper nachgebildet wird.



2 ist in THF bei und unterhalb -100° einige Std. stabil. Erwärmt man langsam auf Raumtemperatur, so tritt bis -70° nur schwache Verfärbung ein; ab etwa -68° scheiden sich braunschwarze Flocken eines polymeren Produktes ab. Das im Zersetzungsprodukt zu 6% nachgewiesene Tetrachloräthylen (**6**) ist das Ergebnis einer dimerisierenden α -Eliminierung, die demnach (anders als bei der thermischen Zersetzung von Dichlormethylithium²⁾) beim Zerfall von **2** nur untergeordnet zum Zuge kommt. Dagegen reagiert **2** mit dem Lösungsmittel; es werden neben zahlreichen ungeklärten Verbindungen 9% α -Dichlormethyl-tetrahydrofuran (**7**) gebildet, welches man mit authentischem Material¹⁹⁾ identifizierte. **7** entsteht auch unterhalb -70° in nachweisbarer Menge.

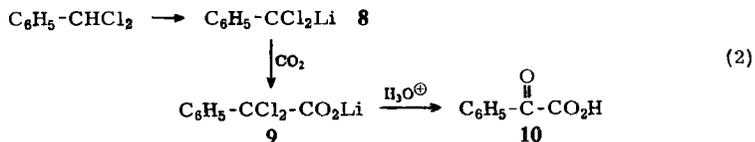


Beim vollständigen Zerfall von **2** wird genau ein Mol Lithiumchlorid freigesetzt. Man kann daher den Zerfallsgrad einfach und genau durch potentiometrische Chloridtitration ermitteln. Hiernach zerfallen zwischen -90 und -100° in 20 Std. 15–20%, in 30 Min. bei -70° ebenfalls etwa 15–20% und in 30 Min. bei -65° 40–50% vom ursprünglich vorhandenen **2** (wobei die Erwärmungsgeschwindigkeit naturgemäß eine Rolle spielt). Der geringe Zerfall nach 2 Std. bei -100° (0–4%) kann von der Bildungsreaktion herrühren. **2** ist demnach instabiler als Dichlormethylithium²⁾.

Wie Dichlormethylithium²⁾ ist auch **2** zur Umsetzung mit BuLi befähigt. Die bei -68° explosionsartige Zersetzung von **2** in THF bei Gegenwart eines dreifachen Überschusses BuLi liefert ein komplexes Produktgemisch. Bei -76° werden jedoch in 30 Min. nur 36% und unter Berücksichtigung des „normalen“ thermischen Zerfalls ca. 30% des in **2** vorhandenen Chlors durch BuLi als Chlorid freigesetzt. Dichlormethylithium verliert bei der gleichen Temperatur mit nur 1 Mol BuLi summarisch 50% seines Halogens²⁾. Unter der Annahme, daß das aus **2** und BuLi zunächst zu erwartende Butyl-dichlormethylithium mit weiterem BuLi etwa gleich schnell reagiert wie Dichlormethylithium, kann man folgern, daß sich **2** bei -76° langsamer als Dichlormethylithium mit BuLi umsetzt.

¹⁹⁾ J. C. Anderson, D. G. Lindsay und C. B. Reese, J. chem. Soc. [London] **1964**, 4874; J. C. Anderson und C. B. Reese, Chem. and Ind. **1963**, 575. Herrn Dr. Reese danken wir für die freundliche Überlassung einer NMR-Spektrenkopie.

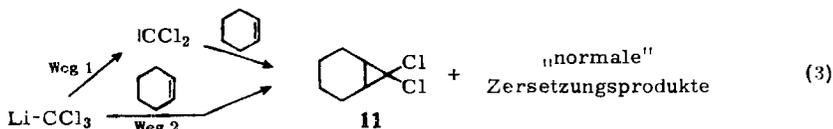
In der Erwartung, aus **2** und Phenyllithium Dichlorbenzylithium (**8**) zu erhalten (Gl. 2), ließ man die Komponenten bei und unterhalb -70° ca. 1 Stde. aufeinander einwirken. Die Carboxylierung liefert außer **5** und Benzoesäure keine weiteren Carbonsäuren. Die Verbindung **8** wird daher entweder nicht gebildet oder reagiert rasch weiter. Sie läßt sich jedoch durch Metallierung von Benzalchlorid bei -100° bequem herstellen. Die nachfolgende Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid liefert kein definiertes Produkt; die Carboxylierung führt zu **9**, welches im Zuge der Aufarbeitung unter Verseifung der α -ständigen Halogene in Phenylglyoxyssäure (**10**) (Ausb. ca. 60%) übergeführt wird.



8 bildet in THF eine zartrote Lösung und liegt unter den angewendeten Bedingungen größtenteils als Suspension vor. Eine visuell feststellbare Zersetzung tritt unter lebhaftem Farbspiel ab -65° ein.

Reaktion von **2** mit Olefinen

Wegen der Stabilität von **2** bei und unter -100° ließe sich der einfachste Nachweis für seine Befähigung zur Dichlorcyclopropan-Bildung durch Reaktion mit Olefinen bei dieser Temperatur erbringen. Die Zumischung von Cyclohexen bewirkt jedoch weder einen Zerfall von **2** (Chloridbestimmung), noch läßt sich 7,7-Dichlor-norcaran (**11**) im Reaktionsprodukt gaschromatographisch nachweisen. Zwar entsteht **11**, wenn man kurzfristig auf -70° erwärmt, doch ist **2** unter diesen Bedingungen auch in Abwesenheit des Olefins nicht stabil (s. oben). Die Entscheidung, ob entweder **2** oder ein aus diesem zunächst hervorgehendes Zwischenprodukt (Carben) für die Cyclopropan-Bildung verantwortlich ist, kann deshalb nur durch den Vergleich der Zerfallsraten von Mischungen mit und ohne Olefin getroffen werden. Bildet sich **11** aus dem durch langsamen Zerfall von **2** zunächst entstehenden Dichlorcarben (Weg 1 in Gl. 3), so sollten die Zerfallsraten mit und ohne Olefin gleich sein. Entsteht **11** unmittelbar aus **2** (Weg 2 in Gl. 3), so wäre in Gegenwart von Cyclohexen eine raschere LiCl-Freisetzung zu erwarten. Schließlich ist denkbar, daß **11** auf beiden Wegen gebildet wird. Die Ausbeute an **11** müßte dann größer sein als der Zerfallszuwachs in Gegenwart von Cyclohexen.



Wie Tab. 1 lehrt, zeigen Mischungen mit Cyclohexen (2.5 Mol pro Mol **2**) einen höheren Zerfall als Parallelansätze, denen man statt des Olefins ein gleiches Volumen Petroläther zumischt. Die Ausbeute an **11** entspricht innerhalb der Fehlergrenze der Differenz der Zerfallswerte. Das Reaktionsgeschehen wird demnach durch Weg 2 (Gl. 3) zutreffend beschrieben.

Tab. 1. Zerfall von **2** bei $-72^\circ (\pm 2^\circ)^{20)}$

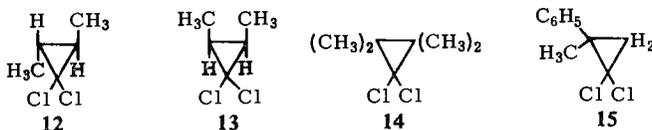
mit Cyclohexen:	Zerfall (%) 11 (%)	53 15	51 17	42 5	70 27	Mittel 54 Mittel 16
ohne Cyclohexen:	Zerfall (%)	38	31	28	45	Mittel 36

Ergebnisse der unter Standardbedingungen ausgeführten Umsetzungen von **2** mit weiteren Olefinen faßt Tab. 2 zusammen. Mit *trans*- und *cis*-Buten-(2) entsteht jeweils nur ein Cyclopropan (**12** bzw. **13**); die Dreiringbildung verläuft daher zu $\geq 99.5\%$ stereospezifisch.

Tab. 2. Reaktionen von **2** mit Olefinen bei $-72^\circ (\pm 2^\circ)$ (Mittelwerte aus Doppelbestimmungen)

	Buten-(2) <i>trans</i>	Buten-(2) <i>cis</i>	Tetramethyl- äthylen	α -Methyl- styrol	Äthyl- vinyläther
Zerfall (%)	35	28	48	41	33
Produkt	12 (15%)	13 (16%)	14 (33%)	15 (29%)	— *)

*) Produktgemisch.



Die Umsetzungsgeschwindigkeit von **2** mit Olefinen nimmt nach Tab. 2 in der Reihe



zu. Dieser Befund ist qualitativ mit den von *Doering* und *Henderson*²¹⁾ gefundenen Konkurrenzkonstanten (Chloroform mit Kalium-tert.-butylat) vergleichbar und zeigt, daß **2** die Olefine *elektrophil* angreift.

Andererseits verläuft die Umsetzung mit α -Methyl-styrol (und Äthylvinyläther) nicht so rasch, wie zu erwarten wäre, wenn am Olefin intermediär eine volle positive Ladung aufträte (Formel **16**), die durch einen Phenylsubstituenten (bzw. den Äthersauerstoff) besonders wirksam stabilisiert werden sollte. Es ist daher anzunehmen²²⁾, daß die zwei neuen σ -Bindungen nach Art einer Cycloaddition nahezu gleichzeitig geknüpft werden, so daß lediglich eine Partialladung an einem der ursprünglich olefinischen Kohlenstoffe auftritt. Der Übergangszustand wird demnach durch Formel **17** am besten wiedergegeben. Er entspricht demjenigen, den man für die Simmons-Smith-Reaktion zinkorganischer Verbindungen postulierte^{5,6)}.



²⁰⁾ Die Unterschiede in den Zerfallsraten sind vermutlich durch verschiedene Erwärmungsgeschwindigkeiten bedingt.

²¹⁾ *W. v. E. Doering* und *Wm. A. Henderson*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5274 (1958); vgl. *P. S. Skell* und *A. Y. Garner*, ebenda **78**, 5430 (1956).

²²⁾ Vgl. die Diskussion bei *R. Huisgen*, *R. Grashey* und *J. Sauer* in *S. Patai* (Herausgeber), *The Chemistry of Alkenes*, S. 764, Interscience Publishers, New York 1964.

Hoeg und Mitarbb.¹⁸⁾ vermuten eine elektrophile Reaktion von **2** mit Olefinen auf Grund ihres Befundes, daß endständige Olefine (Butadien und 1.1-Diphenyl-äthylen) geringere Ausbeuten der zugehörigen Cyclopropane erbringen als Cyclohexen und Tetramethyl-äthylen. Daß dies nicht notwendigerweise zutrifft, zeigt der Vergleich der Reaktivitäten von *cis*- und *trans*-Buten-(2) mit α -Methyl-styrol (Tab. 2). Die Feststellung dieser Autoren¹⁸⁾, daß Cyclohexen mit **2** etwa die dreifache Menge an **11** liefert wie Tetramethyläthylen unter den gleichen Bedingungen an **14**, steht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen und ist mit einer elektrophilen Reaktion von **2** schwerlich vereinbar.

Nach Miller und Whalen¹⁶⁾ ist das aus Brom-trichlormethan und Methyllithium (aus Methylbromid und Lithium) erhältliche **2** in Äther bei -100° weitgehend stabil und bildet bei dieser Temperatur mit Cyclohexen in guter Ausbeute 7.7-Dichlor-norcaran (**11**). Zum Vergleich der Reaktivität von **2** in Äther mit der in THF haben wir diese Umsetzung mit dem Unterschied wiederholt, daß der Halogen-Metall-Austausch entweder mit BuLi ausgeführt wurde oder mit Methyllithium, das aus Methylchlorid bereitet war, um das Einschleppen von Lithiumbromid zu vermeiden. Ein Kontrollversuch, bei dem man überlebendes **2** mit Quecksilber(II)-chlorid abfing, stellte sicher, daß sein Zerfall auch in Äther ein Mol Lithiumchlorid freisetzt. Die Ergebnisse²³⁾ (Tab. 3) zeigen, daß **2** in Äther auch bei sehr tiefer Temperatur nicht ohne erhebliche

Tab. 3. Stabilität von Trichlormethylithium (**2**) in Äther
 $\text{BrCCl}_3 + \text{R-Li} \rightarrow \text{2} + \text{R-Br}$

Vers.- Nr.	BrCCl ₃ (mMol)	R-Li R mMol	Solvens (ccm)					Temp. Zeit	% Zerfall		% Ausb. Dichlor- norcaran 11
			THF	Äther	Petrol- äther	Cyclo- hexen	Cl [⊖]		Br [⊖]		
1	20	CH ₃	21	45	45	0	5	a)	4		0
2	20	CH ₃	21	90	0	0	5	a)	0	83	0
3	20	CH ₃	21	0	90	0	5	a)	61	19	30
4	21	CH ₃	20	0	60	0	5	b)	63	19	30
5	21	CH ₃	20	0	60	0	5	b)	53	19	19
6	22	CH ₃	21	0	60	5	0	c)	56	7	—
7	22	CH ₃	21	0	60	0	5	c)	50	21	27
8	21	CH ₃	20	0	60	5	0	b)	20	11	—
9	20	CH ₃	21	0	60	0	5	b)	50	19	19
10	20	CH ₃	21	0	60	5	0	b)	83	17	—
11	20	C ₄ H ₉	20.2	0	70	0	5	d)	72	7	27
12	20	C ₄ H ₉	20.2	0	70	5	0	d)	61		—
13	20	C ₄ H ₉	20.2	0	60	0	5	e)	85	5	39
14	20	C ₄ H ₉	20.2	0	60	5	0	e)	64		—
15	20	C ₄ H ₉	20.2	0	60	0	5	f)	51	4	8
16	20	C ₄ H ₉	20.2	0	60	5	0	f)	72	4	—

Umsetzungsbedingungen:

a) 30 Min. bei -110° , dann 60 Min. bei $-100^\circ (\pm 2^\circ)$.

b) 55 Min. bei -116° , dann 60 Min. bei -100° .

c) 40 Min. bei -111° , dann 60 Min. bei -100° .

d) 150 Min. bei -107° , dann 60 Min. bei -100° .

e) 50 Min. bei -113° , dann 45 Min. bei -100° .

f) 160 Min. bei -109° .

Zersetzung bereitet werden kann. Der durch die Bildung von LiCl erkennbare Zerfall wird in einigen Fällen durch Cyclohexen gegenüber dem Parallelversuch mit Petrol-äther beschleunigt, doch zeigen die stark streuenden Einzelbestimmungen im Mittel

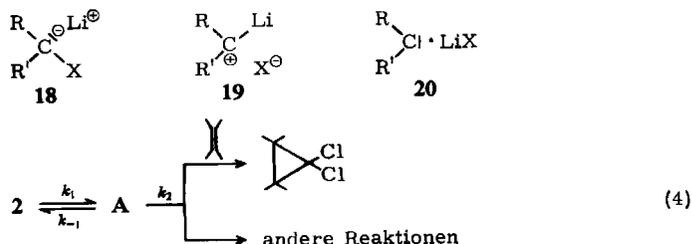
²³⁾ G. Köbrich, K. Flory und H. R. Merkle, Tetrahedron Letters [London] 1965, 973.

aller ausgeführten Versuche bei einer durchschnittlichen Dichlornorcaran-Ausbeute von 24% sowohl mit als ohne Cyclohexen annähernd gleiche Zerfallsraten von etwa 60%. Eine weitere Komplikation resultiert aus der auch von *Miller* und *Whalen* beobachteten Kupplung von **2** mit dem beim Halogen-Metall-Austausch entstehenden Methylbromid, die sich durch Freisetzung von Lithiumbromid zu erkennen gibt. Demnach sind in diesem System keine sicheren Rückschlüsse auf den Mechanismus möglich.

Diskussion

Die mitgeteilten Ergebnisse legen nahe, daß die Verbindungen **1** außer für potentielle Carbanionen selbstverständliche nucleophile Umsetzungen auch elektrophile Reaktionen eingehen können. Hierzu zählen die Cyclopropan-Bildung von **2** mit Olefinen, die Reaktion von Dichlormethylithium mit *n*-Butyllithium²⁾, die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung von Lithiumverbindungen **1a** in Diarylacetylene¹¹⁾ und wahrscheinlich auch die Cyclisierung von 1-Chlor-2.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-vinyllithium zu einem Benzofuran-Derivat¹¹⁾ sowie die bei etlichen Verbindungen **1** beobachtete dimerisierende α -Eliminierung zu „Carben-Dimeren“^{2,13,14)}. Alle verlaufen in THF langsamer als in Äther.

Es ist zu fragen, inwieweit für die elektrophilen Umsetzungen, z. B. für die bei -72° eintretende Cyclopropan-Bildung von **2** mit Olefinen, nicht die Verbindungen **1** selbst, sondern eine aus diesen zunächst gebildete Zwischenstufe **A** mit drei- oder zwei-bindigem Kohlenstoff verantwortlich gemacht werden kann. Für **A** sind die Strukturen **18** bis **20** denkbar.



Der Fall, daß **A** in einer langsamen Reaktion aus **2** entsteht und rasch abreagiert ($k_2 > k_1$; $k_{-1} = 0$ in Gl. (4)), entspricht dem bereits diskutierten Weg 1 von Gl. (3) und wird durch die nachgewiesene Zerfallsbeschleunigung von **2** durch Olefine ausgeschlossen. Es ist aber denkbar, daß ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen **2** und **A** besteht, so daß das Zwischenprodukt bei der Umsetzung laufend nachgebildet werden kann ($k_1, k_{-1} > k_2$ in Gl. (4)).

Die Strukturen **18** bis **20** sollten konfiguratv instabil sein; das angenommene Gleichgewicht müßte sich daher in einer raschen Racemisierung optisch aktiver Verbindungen **1** zu erkennen geben. Die Feststellung ist bei **2** naturgemäß nicht möglich und wäre bei anderen Substraten **1** nicht schlüssig, da gesättigte Lithiumorganyle ohne α -Halogen normalerweise – und insbesondere in polaren Medien – ebenfalls konfiguratv unbeständig sind²⁴⁾. Eine Prüfung

²⁴⁾ Literatur bei *D. J. Cram*, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, S. 123, Academic Press, New York 1965; *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **74**, 453 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 382 (1962).

ist bei Olefinverbindungen **1a** mit ungleichen Arylresten R möglich. Diese können zwar unter den Bedingungen der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung eine begrenzte *cis-trans*-Isomerisierung eingehen, doch vollzieht sich die Umlagerung in THF streng stereospezifisch^{25,26}). Da sich die Substrate **1** und **1a** nur graduell und nicht prinzipiell unterscheiden, ist zu folgern, daß die Strukturen **18** bis **20**, sofern sie als Zwischenstufe **A** fungieren — wobei **19** und **20** die geringere thermische Stabilität von **2**, verglichen mit Dichlormethylithium, erklären könnten²³) —, keinen dissoziierten, sondern nur einen *ionisierten* Zustand beschreiben, bei dem sich sämtliche Atome im gleichen Solvens-Käfig befinden; umgekehrt wäre zu erwarten, daß die hohe Elektrophilie eines freien Carbens zum LiX-Einfang unter Rückbildung von **1** Anlaß gäbe. Eine im Gange befindliche Untersuchung aliphatisch substituierter Vertreter **1a** und von Substraten, deren Carbenoid-Kohlenstoff Teil eines Cyclopropanringes ist, dient der Abklärung dieses Problems²⁷).

Die elektrophile Reaktionsbereitschaft der Verbindungen **1** wird durch die anionische Lockerung des α -Halogens durch das Alkalimetallatom erklärt, wie sie im Prinzip bereits vor 25 Jahren formuliert wurde²⁸). Andererseits fördert das elektronenziehende α -Halogen eine Polarisierung der C—Li-Bindung. Die Strukturen **18** bis **20** sind daher vor allem als *mesomere* Grenzformen von **1** zur Veranschaulichung der nucleophilen und elektrophilen Eigenschaften diskutabel.

Closs und Moss⁹) haben für Umsetzungen, bei denen die Stufe des freien Carbens umgangen wird, die Bezeichnung „carbenoide Reaktionen“ vorgeschlagen. Es erscheint gerechtfertigt, **2** und andere Verbindungen **1** Carbenoide zu benennen. Der Terminus kennzeichnet die elektrophilen Eigenschaften dieser Stoffklasse und läßt sich sinngemäß auf Verbindungen mit anderen Metallen als Lithium und anderen α -ständigen nucleofugen Gruppen als Halogen übertragen²⁹).

Wie erklärt sich die gegenüber Äther außerordentliche Stabilität der Carbenoide in THF? Dieses Solvens hemmt nur die *elektrophilen* Folgereaktionen^{2,11}). Dagegen fördert es die *nucleophilen* Umsetzungen, z. B. die Kupplung von **2** mit Methylbromid, die nach Verss. 1 und 2 (Tab. 3) in 1:1-Mischungen von Äther/THF oder in THF allein stark beschleunigt wird. Die Steigerung der Nucleophilie lithiumorganischer Verbindungen in THF ist wohlbekannt³⁰). Sie läßt sich auf die intensivere Komplexbildung des Lithiumatoms durch das gegenüber Äther stärker polare THF zurückführen: Die Solvens-Sauerstoffe übernehmen einen Teil der positiven Ladung des

²⁵) G. Köbrich, I. Hornke und H. Trapp, Chem. Ber., in Vorbereitung; vgl. G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1131.

²⁶) Literatur bei G. Köbrich, Angew. Chem. **77**, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 49 (1965).

²⁷) F. Ansari und W. Goyert, unveröffentlichte Versuche.

²⁸) G. Wittig und H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1474 (1941); vgl. G. Wittig und L. Löhmann, Liebigs Ann. Chem. **550**, 260 (1942); K. Ziegler und H.-G. Gellert, ebenda **567**, 185 (1950).

²⁹) Als Carbenoide bezeichnen M. E. Volpin, Yu. D. Koreshkov, V. G. Dulova und D. N. Kursanov (Tetrahedron [London] **18**, 107 (1962)) Verbindungen, bei denen ein anderes Element die Funktion des zweiwertigen Kohlenstoffs übernimmt. Der Name ist wegen der anorganischen Natur der Substrate allerdings nicht sehr glücklich gewählt.

³⁰) H. Gilman und R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2625 (1957); G. Wittig, Angew. Chem. **70**, 65 (1958); H. D. Zook und T. J. Russo, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1258 (1960); L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin und K. A. Bilevitch, Tetrahedron [London] **21**, 881 (1965); weitere Literatur bei A. J. Parker, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **16**, 163 (1962).

Metalles und mindern dessen elektrophilen (Lewis-Säure-) Charakter; die C—Li-Bindung ist deshalb stärker polarisiert und verleiht dem Restmolekül erhöhten Carbanionen-Charakter, damit auch erhöhte Nucleophilie.



Die verminderte Elektrophilie der Carbenoide in THF dürfte die gleiche Ursache haben und daher folgendermaßen zu erklären sein:

1) Das durch THF solvatisierte Metallatom ist zur Komplexbildung mit nucleophilen Reaktionspartnern (z. B. Olefinen) wie auch zur Hilfestellung bei der Ablösung des α -Halogens in elektrophilen Reaktionen weniger gut geeignet.

2) Die größere Nucleophilie eines vorgegebenen Carbenoid-Kohlenstoffs bedingt seine verminderte Elektrophilie.

Es bleibt zu klären, inwieweit erhöhte Nucleophilie und verminderte Elektrophilie (nach 1)) nur phänomenologisch zusammenhängen oder sich nach 2) ursächlich bedingen.

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

Schmp. sind korrigiert. Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Inertgas (Reinststickstoff oder Argon) ausgeführt. Der für Reindarstellungen und quantitative Analysen benutzte Gaschromatograph war ein Modell A 700 (Autoprep) der Fa. Wilkens mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Wasserstoff als Trägergas; falls nicht anders angegeben, wurde eine Säule SE 30 (3 m \times 9.5 mm) benutzt. Für potentiometrische Halogenid-Titrationen verwendete man teils ein pH-Meter Modell 26 der Fa. Knick, Berlin, teils einen automatisch registrierenden Potentiographen E 336 mit Titriergerät E 436 E der Fa. Metrohm, Herisau (Schweiz), mit Silber- und Kalomel-Elektrode, und titrierte in salpetersaurer Lösung mit wäßr. $n/10$ Silbernitratlösung.

Tiefenversuche führte man entweder in einem Dewar-Gefäß mit flüss. Stickstoff als Kühlmittel und Petroläther (bis 40°) als Badflüssigkeit oder in einem Ultrakryomaten UK 120 der Fa. Meßgerätekwerk Lauda, Lauda/Tauber, mit Methylcyclohexan als Badflüssigkeit aus. Zur Metallierung verwendete man salzfreies n -Butyllithium (1–2.5 m Lösung) in olefinfreiem Petroläther (50–70°) bzw. ätherisches, aus Methylchlorid dargestelltes Methylithium. Die Apparatur und die Reinigung der Lösungsmittel wurden bereits beschrieben^{11,12}). Chloroform reinigte man durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Natronlauge, Vortrocknen mit Calciumchlorid und Destillation.

1) Trichlormethylithium (2)

a) *Darstellung*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, graduiertem Tropftrichter und Kältethermometer versetzt man eine Mischung aus 2.4 g (20 mMol) *Chloroform*, 32 ccm THF, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther (bis 40°) (bei größeren Ansätzen werden alle Lö-

sungsmittelmengen entsprechend erhöht) bei -108° ($\pm 2^{\circ}$) Innentemperatur unter Rühren innerhalb von 15 Min. tropfenweise mit 20.2 mMol *Butyllithium* (eine hierbei gelegentlich auftretende schwachbraune Färbung ist auf die Ausbeute ohne Einfluß) und rührt weitere 20 Min. bei der gleichen Temp. Die farblose Suspension von **2** wird für die folgenden Umsetzungen verwendet.

b) *Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid*: Man läßt unter Rühren innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 2.75 g (10 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid* in 20 ccm THF der Suspension von **2** zutropfen und erwärmt anschließend langsam auf Raumtemp. Nach der Hydrolyse mit 40 ccm halbgessätt. Ammoniumchloridlösung wird die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Lösung zweimal ausgeäthert. Die organischen Extrakte wäscht man mit Wasser, trocknet mit Calciumchlorid und erhält nach Verjagen des Lösungsmittels 4.2 g (96%) *Bis-trichlormethyl-quecksilber (4)* vom Schmp. 145° (Zers.), welches nach zweimaligem Umlösen aus Cyclohexan bei $144-145^{\circ}$ und nach der Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. III) mit Cyclohexan bei $146.5-148.5^{\circ}$ (Zers.) schmilzt³¹⁾.

C_2Cl_6Hg (437.4) Ber. C 5.49

Gef. C 5.70 Mol.-Gew. 444.7 (osmometr. in Benzol)

c) Nach Aufwärmen der nach 1a) erhaltenen Reaktionslösung auf -60° und halbstdg. Rühren ergibt die Umsetzung mit *Quecksilber(II)-chlorid* 3.15 g (72%) rohes, braunes **4** vom Schmp. $133-135^{\circ}$. Reinausb. nach Chromatographie 2.18 g (50%).

d) *Umsetzung mit Benzophenon*: Man versetzt 40 mMol **2**-Lösung bei -108° innerhalb von 20 Min. mit 7.4 g (40.5 mMol) *Benzophenon* in 20 ccm Äther, rührt weitere 20 Min. und entfernt das Kältebad. Bei Raumtemp. wird mit 40 ccm halbgessätt. Ammoniumchloridlösung versetzt und wie bei 1b) aufgearbeitet. Es verbleiben 11.9 g eines teilweise kristallisierenden, noch Benzophenon enthaltenden Öles, von dem 3.1 g nach Umlösen aus Petroläther ($60-70^{\circ}$) 2.65 g (84%) *Trichlormethyl-diphenylcarbinol (3)* vom Schmp. $64.5-65.5^{\circ}$ liefern (Lit.³²⁾: $67-68.5^{\circ}$). Tiefblauviolette Halochromie mit konz. Schwefelsäure.

$C_{14}H_{11}Cl_3O$ (301.6) Ber. C 55.76 H 3.68 Cl 35.27 Gef. C 55.88 H 3.77 Cl 35.57

2) Zerfallsprodukte von **2**

80 mMol **2** erwärmt man unter Rühren im Verlauf von 4 Stdn. auf Raumtemp., wobei sich die Suspension ab etwa -68° braun, schließlich schwarz färbt. Nach Filtrieren des schwarz-braunen Polymeren, welches man mit Äther gründlich nachwäscht, wird die Lösung im Rotationsverdampfer ($25^{\circ}/14$ Torr) eingengt und der destillierbare Anteil des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen bei 1 Torr in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Vorlage abgezogen. Das Destillat (1.82 g) liefert bei der präparativ-gaschromatographischen Trennung *α -Dichlormethyl-tetrahydrofuran (7)*, n_D^{20} 1.4766, dessen Ausb. durch Zumischen von reiner Substanz zu etwa 9% bestimmt wird. Das NMR-Spektrum stimmt überein mit dem einer authent. Probe¹⁹⁾; das Massenspektrum zeigt einen starken Peak bei $m/e = 71$ ($C_4H_7O^{\oplus}$).

$C_5H_8Cl_2O$ (155.0) Ber. C 38.75 H 5.20 Cl 45.81

Gef. C 38.73 H 5.50 Cl 45.33 Mol.-Gew. 155 (Massenspektrum)

Von den zahlreichen kleineren Banden des Gaschromatogrammes wird die von *Tetrachloräthyl*en (**6**) herrührende mittels Vergleichssubstanz identifiziert (Ausb. 6%).

Bei zwei 40-mMol-Ansätzen, die man nach dem Auftauen auf Raumtemp. hydrolysiert, werden in der wäbr. Phase durch die nach **6**) durchgeführte Chloridtitration 39.9 bzw. 42.0 mMol *Lithiumchlorid* nachgewiesen.

³¹⁾ T. J. Logan (J. org. Chemistry **28**, 1129 (1963)) beschrieb die Verbindung (Schmp. 140 bis 141°) ohne analytische Daten.

³²⁾ E. D. Bergmann und A. Kaluszyner, J. org. Chemistry **23**, 1306 (1958).

Erwärmt man 80 mMol **2** innerhalb von 90 Min. auf -72° und hält 3 Std. bei dieser Temp., so ist in dem nach obiger Aufarbeitung erhaltenen Reaktionsprodukt in geringer Menge **7** nachweisbar (gaschromatographisch an unterschiedlichen Säulen identifiziert).

3) Reaktion von **2** mit Butyllithium

a) Bei -101° : 40 mMol nach 1) dargestelltes **2** in 96 ccm Trapp-Mischung¹²⁾ werden mit 40 mMol Butyllithium 16 Std. bei -101° ($\pm 1^{\circ}$) gerührt und anschließend nach 6a) aufgearbeitet. Es resultieren 13.5 mMol LiCl. Der gleiche Ansatz ohne zusätzliches Butyllithium liefert 7.2 mMol LiCl.

b) Bei -76° : 40 mMol nach 1) dargestelltes **2** und 120 mMol bei -106° zugefügtes Butyllithium werden in 12 Min. auf -76° erwärmt, nach weiteren 30 Min. bei dieser Temp. auf -104° gekühlt und mit einer Mischung aus 12 g Eisessig und 70 ccm Methanol zersetzt (in 105 Min. bei $\leq -100^{\circ}$). Die weitere Behandlung nach 6a) ergibt 45 mMol LiCl.

4) Versuchte Umsetzung von **2** mit Phenyllithium: 40 mMol nach 1) hergestelltes **2** werden mit 58 ccm 0.68 *m* äther. Phenyllithium-Lösung versetzt (40 mMol), im Verlaufe einer Stde. auf -70° erwärmt, wieder auf -100° gekühlt und carboxyliert. Die übliche Aufarbeitung erbringt 1.8 g Neutralteil und im sauren Auszug 8.25 g feuchtes Säuregemisch, welches laut IR-Spektrum nur Trichloressigsäure und Benzoesäure enthält.

Nach 15 Std. bei -95° ($\pm 3^{\circ}$) werden ebenfalls nur Benzoesäure und **5** (7.7 g) erhalten.

5) Dichlorbenzylithium (**8**): 3.22 g (20 mMol) Benzalchlorid in 96 ccm THF, 24 ccm Petroläther ($60-70^{\circ}$) und 24 ccm Äther (hiervon werden einige ccm zum Nachspülen des Butyllithiums aus dem Tropftrichter zunächst zurückbehalten) versetzt man bei -100° innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit 20.2 mMol Butyllithium (zunächst zartgelbe Färbung, dann rote Suspension). Man rührt weitere 30 Min. bei der gleichen Temp., versetzt mit überschüss., feingepulvertem, auf -100° vorgekühltem Trockeneis, entfernt nach weiteren 15 Min. das Kühlbad, versetzt bei Raumtemp. mit 100 ccm Wasser und schüttelt die abgetrennte organische Phase dreimal mit wäbr. ca. 1 *n* NaOH aus. Die wäbr. Auszüge werden mit verd. Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Neutralwaschen, Trocknen (Calciumchlorid) und Verjagen des Lösungsmittels erbringen ein gelbes Öl, welches beim Kühlen oder Animpfen zu zartgelben Kristallen vom Schmp. 67° (aus Cyclohexan) erstarrt (Ausb. 52 bis 61 %) und nach Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einem durch Oxydation von Mandelsäure erhaltenen Vergleichspräparat Phenylglyoxylsäure (**10**) darstellt. Phenylhydrazon: Schmp. 157° (Lit.³³⁾; 153°).

6) Reaktion von **2** mit Olefinen

a) Chloridtitration: 2.4 g (20 mMol) Chloroform werden nach 1) in 90 ccm THF und 5 ccm Petroläther ($50-70^{\circ}$) bei -108° innerhalb von 20 Min. mit 21 mMol Butyllithium metalliert. Nach einer Stde. erwärmt man für 20 Min. auf -72° ($\pm 2^{\circ}$). Danach kühlt man erneut auf -100° (ca. 5 Min.) und fügt ein Gemisch aus 10 ccm Methanol und 10 ccm Eisessig hinzu. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. versetzt man mit Äther, extrahiert die abgetrennte organische Phase mehrmals mit Wasser, verdünnt die vereinigten wäbr. Auszüge im Meßkolben auf 1000 ccm und titriert hiervon 50 ccm potentiometrisch mit *n*/10 AgNO₃-Lösung. Im Blindversuch wird die im BuLi vorhandene geringe Chloridmenge ermittelt und abgezogen (ggf. ebenso das im äther. Methylithium vorhandene LiCl).

b) Mit Olefinen: Im Parallelansatz ersetzt man den in 6a) verwendeten Petroläther durch 50 mMol (ca. 5 ccm) des betreffenden Olefins (jedoch wird α -Methylstyrol erst nach der Metallierung zugefügt) und verfährt sonst nach 6a). Die gewaschene organische Phase wird

³³⁾ A. Elbers, Liebigs Ann. Chem. **227**, 340 (1885).

mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel weitgehend über einen Claisen-Aufsatz abdestilliert. Im gewogenen Rückstand bestimmt man gaschromatographisch den Gehalt an *Dichlorcyclopropanen*, indem man jeweils vier aliquoten Teilen verschiedene, definierte Mengen der nach Literaturangaben hergestellten Vergleichspräparate von 7.7-Dichlor-norcaran (**11**)³⁴⁾ bzw. 3.3-Dichlor-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopropan (**14**)²¹⁾, 2.2-Dichlor-1-methyl-1-phenyl-cyclopropan (**15**)³⁵⁾ und *cis*- bzw. *trans*-3.3-Dichlor-1.2-dimethyl-cyclopropan (**13** bzw. **12**)³⁶⁾ (diese Isomeren an einer 6 m × 9.5 mm-30%-Carbowax 20 M-Säule) zumischt und den Flächenzuwachs im Chromatogramm graphisch auswertet. Proben der Reaktionsprodukte werden im präparativen Maßstab abgetrennt und durch IR-Spektren mit den Vergleichspräparaten identifiziert. Tab. 2 verzeichnet die Mittelwerte aus zwei Versuchen (maxim. Abweichung vom Mittelwert: ±3% absol.).

c) *In Äther*: Nach den Angaben von Tab. 3 gibt man zu *Brom-trichlormethan* in Äther und Petroläther (im Parallelansatz Cyclohexen) unter Rühren langsam *Butyllithium* in Petroläther bzw. äther. *Methylithium* (in den Verss. 4–7 wird Methylithium vorgelegt und das mit Äther verdünnte Brom-trichlormethan zugegeben) und versetzt nach den angegebenen Wartezeiten mit einem Gemisch von je 10 ccm Eisessig und Methanol. Chlorid und Bromid bestimmt man potentiometrisch nach 6a), das ggf. gebildete **11** nach 6b).

Kontrollversuch: Von zwei gleichen Versuchen (Bedingungen von Vers. 12 in Tab. 3) wird der eine durch Zugabe von 20 mMol *Quecksilberchlorid* in THF nach 1b), der andere nach 6a) durch Solvolyse beendet. Man erhält 1.57 g (36%) *Bis-trichlormethyl-quecksilber* (**4**) bzw. 12.0 mMol *Lithiumchlorid* (60%, bez. auf ein Cl in **2**).

³⁴⁾ W. T. Miller und C. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5008 (1959).

³⁵⁾ W. J. Dale und P. E. Swartzentruber, J. org. Chemistry **24**, 955 (1959).

³⁶⁾ H. Weikamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).