

Gert Köbrich und Rolf Hartmuth Fischer

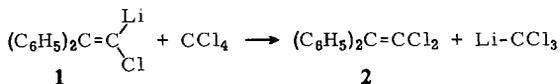
Metall-Halogen-Austausch und Ligandenwechsel an Carbenoiden¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. April 1968)

Aus $\text{Li}-\text{CCl}_3$ und CBr_4 entsteht im Halogen-Metall-Austausch $\text{Li}-\text{CBr}_3$, aus $\text{Li}-\text{CBr}_3$ und CCl_4 analog $\text{Li}-\text{CCl}_3$. Bei beiden Umsetzungen bilden sich $\text{Li}-\text{CBr}_2\text{Cl}$ und $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$, die auch als Nebenprodukte der Metallierung von CHBr_3 durch $\text{Li}-\text{CHCl}_2$, ferner beim Vermischen von $\text{Li}-\text{CBr}_3$ und $\text{Li}-\text{CCl}_3$ auftreten (bei -100° in THF). Für die gemischt-substituierten Carbenoide werden Halogen-Metall-Austausch-Sequenzen (Schema 3) und ein Ligandenaustausch zwischen Carbenoiden vorgeschlagen, der auch die Bildung von $\text{Li}-\text{CHBr}_2$ und $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$ beim Mischen von $\text{Li}-\text{CBr}_3$ und $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ zu erklären vermag.

Nach der vorangehenden Arbeit²⁾ werden Verbindungen $\text{>C} \begin{matrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$, die mit herkömmlichen Lithiumorganen überwiegend Halogen-Metall-Austausch erleiden, durch Dichlormethyl-lithium metalliert. Doch ist den Carbenoiden der Halogen-Metall-Austausch nicht grundsätzlich versperrt. So setzt sich 1-Chlor-2.2-diphenyl-vinyl-lithium (**1**) mit CCl_4 zu Trichlormethyl-lithium und 91% Dichloräthylen **2** um³⁾:



Man kann die Umsetzung als Säure-Base-Reaktion ansehen, bei der das übertragene Halogen die Rolle des Protons spielt und CCl_4 als konjugate Säure fungiert. Den einsinnigen Ablauf erklärt der Basizitätsabfall von **1** zu LiCCl_3 .

Bromcarbenoide sind thermodynamisch stabiler als zugehörige Chlor-Analoga²⁾; daher ist folgende Reaktion denkbar:



Tatsächlich setzt sich $\text{Li}-\text{CCl}_3$ mit der äquimolaren Menge CBr_4 in THF bei -100° vollständig um. Neben $\text{Li}-\text{CBr}_3$ als Hauptprodukt finden sich $\text{Li}-\text{CBr}_2\text{Cl}$ und $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$. Ihr Nachweis gründet sich auf die Carboxylierung zu Trihalogenessigsäuren, deren Methyl-ester **3–6** gaschromatographisch und massenspektrometrisch (s.u.) an Hand authentischer Proben identifiziert wurden (Schema 1). Vergleichspräparate der bislang unbekanntesten Ester **4** und **5** sind in mäßiger Ausbeute an konventionellem Wege erhältlich.

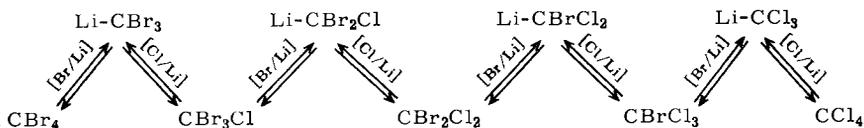
¹⁾ Stabile Carbenoide, XXXIV. — XXXIII. Mitteil.: I. c. 2).

²⁾ G. Köbrich und R. H. Fischer, Chem. Ber. **101**, 3208 (1968), vorstehend.

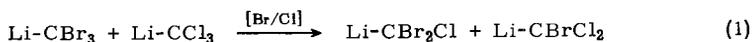
³⁾ H. Büttner, unveröffentlichte Versuche.

ide müßte mit jedem der fünf Perhalogenmethane zum Halogen-Metall-Austausch fähig sein; es sind je vier Br/Li- und Cl/Li-Platzwechsel denkbar. Diese 32 Reaktionen faßt Schema 3 zusammen: Ein nach unten weisender Pfeil gibt das aus dem Carbenoid gebildete Perhalogenmethan und ein nach oben weisender das Carbenoid an, welches bei einem Halogen-Metall-Austausch neu entsteht; für den Br/Li-Tausch gilt beidemale die – von oben her gesehen – halblinkle, für den Cl/Li-Tausch die halbrechte Richtung. Nur 24 der 32 Reaktionen führen aber zu neuen Produkten, bei den restlichen acht – kenntlich an dem Doppelpfeil, der beide Reaktanten verbindet – sind Substrate und Produkte identisch.

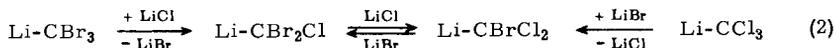
Schema 3



Neben dieser Austauschsequenz über Tetrahalogenmethane gibt es einen direkteren Bildungsweg für die gemischt-substituierten Carbenoide. Mischt man nämlich getrennt bereitete THF-Suspensionen von Li-CBr₃ und Li-CCl₃ bei –100°, so werden nach 15stdg. Wartezeit im Produkt überwiegend die Ester **4** und **5** nachgewiesen (Gaschromatogramm: Abbild. 1, S. 3224). Hier stehen keine Perhalogenmethane für den Halogen-Metall-Austausch zur Verfügung; eine Erklärung bietet der unmittelbare Ligandenaustausch nach Gl. (1).



Er erscheint angesichts der ungewöhnlich lockeren Valenzen des Carbenoid-Kohlenstoffs im Verein mit dem Aggregationsbestreben lithiumorganischer Verbindungen plausibel, könnte allerdings auch durch nucleophile Substitution nach Gl. (2) durch die stets in geringer Menge anwesenden Lithiumhalogenide nur vorgetauscht werden.



Dieser in der Literatur häufig diskutierte und kürzlich unter ähnlichen Bedingungen auch nachgewiesene⁴⁾ Halogenid-Austausch ist aber nicht für die gemischt-substituierten Carbenoide verantwortlich: Hält man Li-CBr₃ (aus CBr₄⁵⁾ mit der etwa halbmolaren Menge (in situ durch Thermolyse von **1** erzeugtem) Lithiumchlorid mehrere Stdn. bei –100°, so resultieren neben **3** unbekannte weitere Ester, die sich auch im Kontrollversuch ohne LiCl bilden und eine vom Lithiumsalz unabhängige Zerfallsbereitschaft von Li-CBr₃ bei –100° belegen; die Ester aus Li-CBr₂Cl und Li-CBrCl₂ sind jedoch nicht nachweisbar⁶⁾. Sie entstehen auch nicht, wenn man Li-CCl₃ unter

⁴⁾ G. Köbrich und F. Ansari, Chem. Ber. **100**, 2011 (1967).

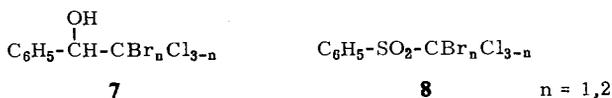
⁵⁾ R. H. Fischer und G. Köbrich, Chem. Ber. **101**, 3230 (1968), nachstehend.

⁶⁾ Die Ester **4** und **5** sind demnach auch keine Artefakte aus der Aufarbeitung.

gleichen Bedingungen der doppeltmolaren Menge Lithiumbromid aussetzt. Die Abwesenheit von Dichloressigsäure-methylester (aus $\text{Li}-\text{CHCl}_2$) in Verbindung mit 84% **6** zeigt zudem, daß mit der Metallierung des Chloroforms durch Butyllithium zu $\text{Li}-\text{CCl}_3$ kein Cl/Li -Austausch konkurriert⁷⁾.

Nachweis von $\text{Li}-\text{CHBr}_2$, $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$ und $\text{Li}-\text{CBr}_2\text{Cl}$ aus $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ und CHBr_3

Die Metallierung von CHBr_3 durch $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ liefert außer $\text{Li}-\text{CBr}_3$ als Hauptprodukt auch $\text{Li}-\text{CBr}_2\text{Cl}$ und $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$, wie die zugehörigen, massenspektrometrisch nachgewiesenen Abfangprodukte **7** und **8** mit Benzaldehyd bzw. Benzol-sulfofluorid indizieren²⁾.



Ihr eindeutiger Nachweis ergibt sich aus der Überführung in die mit authentischen Proben identifizierten Ester **4** und **5**. Kombiniert man die gaschromatographische Auftrennung der Ester Mischung mit der Produktanalyse durch ein angeschlossenes Massenspektrometer, so gibt sich als weitere, gaschromatographisch neben **5** kaum auffindbare Komponente Dibromessigsäure-methylester (aus $\text{Li}-\text{CHBr}_2$) zu erkennen.

Nach den in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnissen variiert das Produktverhältnis bei Veränderung von Reaktionstemperatur und Wartezeiten: Anfangs ist kein $\text{Li}-\text{CBr}_2\text{Cl}$ vorhanden, es bildet sich erst nachträglich und möglicherweise auf Kosten von $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$.

Tab. 1. Produkte aus der Umsetzung: $\text{Li}-\text{CHCl}_2 + \text{CHBr}_3$
(Eingeklammerte Werte entstammen Kontrollversuchen)

Vers. Nr.	Temp.	Wartezeit ^{a)} (Stdn.)	Ausbeuten (%)				
			$\text{CBr}_3-\text{CO}_2\text{R}$ 3	$\text{CBr}_2\text{Cl}-\text{CO}_2\text{R}$ 4	$\text{CBrCl}_2-\text{CO}_2\text{R}$ ^{b)} 5	$\text{Br}^{\oplus c)}$	$\text{Cl}^{\ominus c)}$
1	-100°	—	42	—	18	7.5	1.2
2	-110°	2	54 (46)	3 (4)	14 (12)		
3	-100°	2	42 (38)	20 (15)	6 (3)	7.3	4.3
4	-100°	15	30	17	6	8.3	3.4

a) Nach der CHBr_3 -Zugabe.

b) Einschließlich geringer Mengen $\text{CHBr}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$.

c) Mol-% Lithiumhalogenid pro Mol eingesetztem CHBr_3 .

Zwei dieser Carbenoide lassen sich nach Gl. (3) mit einem neben der Metallierung herlaufenden Br/Li -Austausch deuten, dem sich die Metallierung von CHBrCl_2 (durch $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ oder $\text{Li}-\text{CHBr}_2$) anschließt.

7) Aus $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ und äquimolaren Mengen LiBr werden bei $-100^\circ < 3\%$ $\text{Li}-\text{CHBrCl}$ und kein $\text{Li}-\text{CHBr}_2$ gebildet.

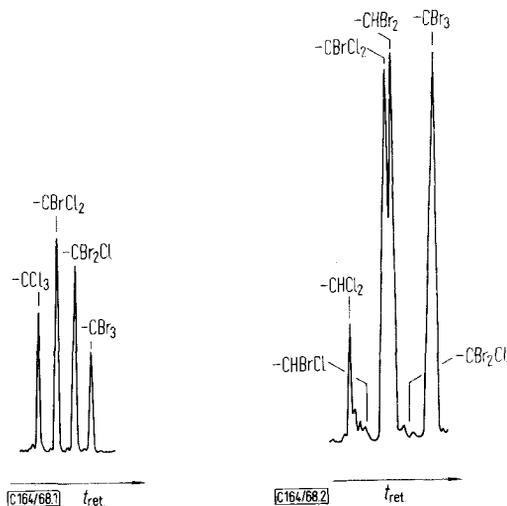


Abb. 1

Abb. 2

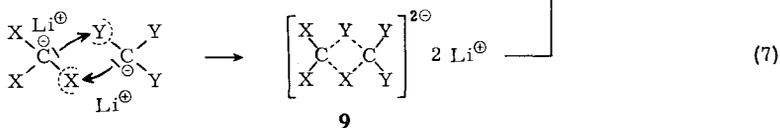
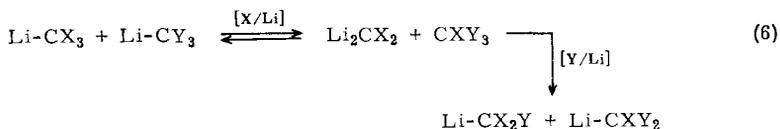
Gaschromatogramme der Halogenessigsäure-methylester aus der Umsetzung von $\text{Li}-\text{CBr}_3$ mit $\text{Li}-\text{CCl}_3$ (Abb. 1) bzw. $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ (Abb. 2) (1.5-m-Säule 10% QF 1, 50--250° mit 10°/Min., mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und H_2 als Trägergas)

von Gl. (1), zwischen $\text{Li}-\text{CBr}_3$ und $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ oder $\text{Li}-\text{CBrCl}_2$. Möglicherweise bilden sich jeweils die Carbenoide, bei denen die Raumerfüllung der Liganden ein Optimum zwischen dem dichtgepackten $\text{Li}-\text{CBr}_3$ und dem Reaktionspartner, $\text{Li}-\text{CHCl}_2$ bzw. $\text{Li}-\text{CCl}_3$, darstellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Befähigung der Carbenoide zum Halogen-Metall-Austausch mit — und zur Metallierung von — Halogenorganyleen entspricht herkömmlichen lithiumorganischen Verbindungen. Der direkte Ligandenaustausch ist ohne Vorbild und bedarf weiterer Absicherung und mechanistischer Klärung. Vermutlich werden die Liganden nicht anionisch übertragen, da zusätzlich angebotenes Lithiumhalogenid unwirksam bleibt.

Eine kationische Ligandenübertragung könnte zu α,α -dimetallierten Zwischenstufen führen, die anschließend von der zugleich gebildeten Neutralmolekel einen Substituenten zurückfordern (Gl. (6)).



Die energetisch ungünstige Dimetallverbindung würde vermieden, wenn die beiden Teilschritte von Gl. (6) nicht nacheinander, sondern als Synchronprozeß mit dem Übergangszustand **9** abliefen, bei dem die Carbenoid-Kohlenstoffe ihren amphiphilen (elektrophilen und nucleophilen⁸⁾) Charakter ins Spiel brächten (Gl. (7)). Dieser zweifache Austausch potentiell *kationischer* Liganden zwischen *elektronenreichen* Zentren böte ein Gegenstück zu dem etwa bei Aluminiumalkylen⁹⁾ bekannten *anionischen* Substituententransfer zwischen *elektronenarmen* Zentren. Formel **9** beschreibt *beide* Möglichkeiten — und jede Zwischenlösung, je nachdem die negativen Ladungen im Übergangszustand näher an den Kohlenstoffen oder näher an den zu übertragenden Substituenten, X und Y, lokalisiert sind.

Für die Aufnahme zahlreicher Spektren und Chromatogramme sind wir Frau *S. Schneider*, Frau *A. Rissmann*, Fräulein *I. Sieburger*, Herrn Dr. *Ch. Wünsche* und ganz besonders Fräulein Dr. *D. Krauß* zu großem Dank verpflichtet. Wir danken weiter dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium (an R. H. F.) und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung durch Sachmittel.

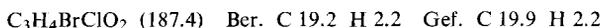
Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Die Darstellung, Umsetzung und Aufarbeitung von Carbenoiden folgte in allen Einzelheiten den Angaben der vorstehenden Arbeit²⁾. Zur kombinierten gaschromatographischen und massenspektrometrischen Produktanalyse verwendete man einen Beckman GC2-Gaschromatographen, 1.5-m-Säule 5% SE 30, der über ein Einlaßsystem EC 1 an ein Atlas CH 4-Massenspektrometer mit Doppelionenquelle und Verstärker DC 60 D angeschlossen war.

2. Vergleichspräparate

a) *Bromchloressigsäure-methylester*: Aus *Trichloräthylen* und *Natriumäthylat* bereiteter¹⁰⁾ *Äthyl-[α,β -dichlor-vinyl]-äther* wurde durch Bromierung und nachfolgende Destillation in ein Gemisch aus Bromchloracetyl bromid und (überwiegend) Bromchloracetylchlorid übergeführt (Sdp. 136.5—139°, Lit.¹¹⁾: 138—139°). 26.7 g (140 mMol) dieser Mischung ergaben beim Verestern mit *Methanol/Pyridin* 17.0 g gelbes Estergemisch, dessen fraktionierte Destillation an einer Drehbandkolonne den gesuchten Ester (Ausb. 1.15 g) in etwa 90proz. Reinheit ergab; Sdp.₁₆ 58°, n_D^{20} 1.4771; NMR: τ 4.05 (1H) und 6.09 (3H) (Dichloressigsäure-methylester: τ 4.05 und 6.12, Dibromessigsäure-methylester: τ 4.10 und 6.04).



Silberhalogenid (aus 11.750 mg): Ber. 20.757 mg Gef. 20.962 mg

b) *Dibromchloressigsäure-methylester (4)*: Die aus *Dibromchloracetaldehyd* und *rauch. Salpetersäure* gewonnene¹²⁾ rohe *Dibromchloressigsäure* veresterte man mit äther. *Diazomethan*. Die resultierende gelbe Flüssigkeit zeigte im Gaschromatogramm (1.5-m-Säule 5% SE 30) vier Peaks, mit höchster Retentionszeit den Ester **4**. Die Destillation an einer Dreh-

⁸⁾ *G. Köbrich* und Mitarbb., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 41 (1967).

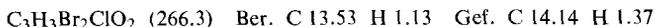
⁹⁾ Vgl. *K. Ziegler* in *H. Zeiss* (Herausgeber), *Organometallic Chemistry*, S. 194 ff., Reinhold Publishing Corporation, New York 1960.

¹⁰⁾ *O. C. Stephens*, *J. Soc. chem. Ind.* **43** T., 313 (1924), *C.* **1925**, I, 357.

¹¹⁾ *H. Crompton* und *P. M. Triffitt*, *J. chem. Soc. [London]* **119**, 1874 (1921); *P. L. Vanderstichele*, ebenda **123**, 1225 (1923).

¹²⁾ *O. Jacobsen* und *R. Neumeister*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **15**, 599 (1882).

bandkolonne ergab aus 4.13 g Rohprodukt drei Fraktionen, deren dritte (0.10 g) aus gaschromatographisch einheitlichem **4** bestand; Sdp.₁₄ ca. 65–70°, n_D^{20} 1.5226; Massenspektrum s. Tab. 2.

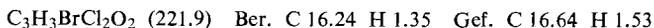


Silberhalogenid (aus 8.486 mg): Ber. 16.53 mg Gef. 16.22 mg

Tab. 2. Massenspektrum von **4** aus der Umsetzung 2.b)

Ion	m/e	rel. Intensität	
		gef.	ber. ¹³⁾
CBr ₂ Cl—CO ₂ CH ₃ [⊕]	264	100	
	266	244	
	268	164	
	270	19	
CBr ₂ Cl—CO [⊕]	233	100	100
	235	200	228.0
	237	133	159.0
	239	13	31.2
CBr ₂ Cl [⊕]	205	100	
	207	237	
	209	162	
	211	42	
CBrCl—CO ₂ CH ₃ [⊕]	185	100	
	187	129	100
	189	27	130.0
CBrCl [⊕]	126	100	31.9
	128	134	
	130	29	
CO ₂ CH ₃ [⊕]	59		

c) *Bromdichloroessigsäure-methylester (5)*: Die Darstellung folgte der des Esters **4**. Der aus *Bromdichloroacetaldehyd* gewonnene Rohester ergab bei der Destillation 1.50 g (aus 6.90 g roher Säure) gaschromatographisch einheitliches **5** (Säulen: 5% SE 30, 10% QF 1 und Didecylphthalat), Sdp.₁₃ ca. 55–59°, n_D^{20} 1.4905; das Massenspektrum (s. Tab. 3) enthält keinen Molekülpeak.



Silberhalogenid (aus 7.871 mg): Ber. 16.81 mg Gef. 16.65 mg

Tab. 3. Massenspektrum von **5** aus der Umsetzung 2.c)

Ion	m/e	rel. Intensität	
		gef.	ber. ¹³⁾
CBrCl ₂ [⊕]	161	100	100
	163	162	163
	165	70	74.4
	167	6	10.4
CCl ₂ —CO ₂ CH ₃ [⊕]	141	100	100
	143	63	65.3
	145	5	10.6
CO ₂ CH ₃ [⊕]	59		

¹³⁾ R. M. Silverstein und G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2. Aufl., S. 29, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney 1967.

3. Umsetzung von $Li-CCl_3$ mit CBr_4

Eine aus 5.37 g (45 mMol) $CHCl_3$ und 40 mMol *Butyllithium* in 100 ccm Trapp-Mischung bei -105 bis -110° bereitete¹⁴⁾ $Li-CCl_3$ -Suspension versetzte man in 1 Stde. mit 13.27 g (40 mMol) CBr_4 in 30 ccm THF, wobei schon anfangs eine intensive Gelbfärbung auftrat, rührte weitere 12 Stdn. bei -100° , carboxylierte sodann und ließ nach einer weiteren Stde. auf Raumtemp. kommen. Im Säureteil (10.1 g gelbes Öl) wurden nach Veresterung mit ätherischem *Diazomethan* zu 9.15 g rohem Estergemisch nach 4.a) **3** (47%), **4** (18%), **5** ($\leq 4\%$) und **6** (höchstens in Spuren) aufgefunden. Die quantitativ gaschromatographische Bestimmung von **3** geschah nach Eichkurven mit Biphenyl als innerem Standard, die der übrigen Ester aus den gleichen Eichkurven unter der (nach Kontrollversuchen hinreichend genau erfüllten) Annahme, daß gleiche Flächen des Gaschromatogramms gleichen Gewichtsmengen entsprechen.

4. Umsetzung von $Li-CBr_3$ mit CCl_4

a) Eine $Li-CBr_3$ -Suspension aus je 40 mMol CBr_4 und *Butyllithium* in 100 ccm Trapp-Mischung⁵⁾ versetzte man bei $-113^\circ (\pm 2^\circ)$ in 2 Stdn. mit 0.2 Mol CCl_4 in 30 ccm THF und hielt die Mischung 21 Stdn. bei -100° . Nach Carboxylierung und einstdg. Wartezeit ließ man auf Raumtemp. kommen und erhielt nach 3. 6.05 g gelbe, homogene Estermischung. Die gaschromatograph. Analyse zeigte **3** (20%), **4** (13%), **5** (8%) und **6** (10%) an, die durch Mischchromatogramme mit authent. Präparaten identifiziert wurden (Säulen: 5% SE 30, 10% QF 1 und Didecylphthalat). Die quantitative Bestimmung geschah analog 3. (1.5-m-Säule 5% SE 30, 50–150° mit 6°/Min., Flammenionisationsdetektor, N_2 als Trägergas).

b) In einem analogen Versuch rührte man 20 mMol $Li-CBr_3$ (aus CBr_4 und *Phenyllithium*⁵⁾) mit 0.1 Mol CCl_4 , versetzte nach 12 Stdn. bei -100° in 70 Min. mit 2.13 g (20 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd* in 25 ccm THF und erwärmte nach weiteren 2 Stdn. auf Raumtemp. Im Massenspektrum des nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen organischen Rückstandes fanden sich die Molekülpeaks aller vier Trihalogenmethyl-phenyl-carbinole **7**²⁾.

5. Umsetzung von $Li-CHCl_2$ mit $CHBr_3$

Eine $Li-CHCl_2$ -Suspension, aus 3 ccm (46.5 mMol) CH_2Cl_2 in 65 ccm THF und 40 mMol *Butyllithium*¹⁵⁾ bereitet, versetzte man bei -100° bis -105° in 2 Stdn. mit einer Lösung von 10.11 g (40 mMol) $CHBr_3$ in 20 ccm THF, rührte die klare gelbe Lösung weitere 2 Stdn. bei der gleichen Temp. nach, fügte überschüss., gepulvertes und vorgekühltes *Trockeneis* zu und ließ nach weiteren 1.5 Stdn. auf Raumtemp. kommen. Der veresterte Säureanteil (8.30 g) enthielt **3** (42%), **4** (20%) sowie **5** und *Dibromessigsäure-methylester* (zus. 6%) (vgl. Vers. 3, Tab. 1, S. 3222), die analog 4. identifiziert und quantitativ bestimmt wurden (1.5-m-Säulen 5% SE 30 und ApL, jeweils 50–250° mit 10°/Min.); an diesen Säulen erschienen **5** und *Dibromessigsäure-methylester* bei gleicher Retentionszeit, ihre teilweise Auftrennung an einer 10% QF1-Säule zeigte, daß hauptsächlich **5** vorlag. — Eine Probe der rohen Estermischung wurde in einen Gaschromatographen mit angeschlossenen Massenspektrometer eingebracht (s. 1.); die Spektren der nacheinander in der Reihe zunehmender Mol.-Gewichte austretenden Ester wurden registriert und mit denen der authent. Proben (s. 2.) verglichen. — Im wäbr. Auszug der hydrolysierten Reaktionsmischung fanden sich 1.7 mMol Cl^\ominus und 2.9 mMol Br^\ominus .

Die Ergebnisse analoger Versuche mit anderen Wartezeiten zwischen dem Ende der $CHBr_3$ -Zugabe und der Carboxylierung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹⁴⁾ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, Chem. Ber. **99**, 1793 (1966).

¹⁵⁾ G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966).

6. Metallierung von $CHBr_3$ mit $Li-CHBr_2$

Zu 40 mMol $Li-CHCl_2$ -Suspension (aus 3 ccm CH_2Cl_2 und 40 mMol *Butyllithium* in 80 ccm THF) ließ man bei $-104^\circ (\pm 1^\circ)$ in 105 Min. 7.13 g (41 mMol) CH_2Br_2 in 25 ccm THF eintropfen, rührte die nun gelbe Suspension weitere 2 Stdn. bei -100° (bei analogen Versuchen war zu diesem Zeitpunkt alles $Li-CHCl_2$ umgesetzt), fügte dann in 85 Min. 10.11 g (40 mMol) $CHBr_3$ in 20 ccm Äther zu und carboxylierte nach einer weiteren Stde. Die übliche Weiterverarbeitung ergab 6.45 g rohe Estermischung als gelbbraune Flüssigkeit, deren Gaschromatogramm (Säule: 5% SE 30) hauptsächlich **3** und wenig Dibromessigsäuremethylester, aber kein **4** und **5** anzeigte (Mischchromatogramme). — Der wäbr. Auszug enthielt 3.72 mMol *Halogenid*.

7. Versuchte Umsetzung von Carbenoiden mit Lithiumhalogenid

a) $Li-CBr_3$ und $LiCl$: 2.14 g (10 mMol) *1-Chlor-2.2-diphenyl-äthyl*en in 30 ccm Trapp-Mischung versetzte man bei -105° in 20 Min. mit 10 mMol *Butyllithium*, rührte die Mischung 40 Min. nach und erwärmte sie in weiteren 6 Stdn. langsam auf Raumtemp. (Gilman-Test negativ). Man fügte 6.63 g (20 mMol) CBr_4 in 100 ccm Trapp-Mischung zu, kühlte erneut auf -110° und versetzte in 45 Min. tropfenweise mit 20 mMol *Butyllithium*. Nach weiteren 15 Min. bei -110° erwärmte man die Mischung in 30 Min. auf -100° und wartete bis zur Carboxylierung erneut 2.5 Stdn. In einem Blindversuch setzte man analog je 20 mMol CBr_4 und *Butyllithium* in 100 ccm Trapp-Mischung um. — Die nach üblicher Weiterbehandlung erhaltenen Estergemische (4.70 g, Blindversuch: 3.93 g) zeigten im Gaschromatogramm (1.5-m-Säule 10% QF 1) nur geringfügige Abweichungen. Neben **3** als Hauptkomponente erschienen beidemal Esterpeaks mit kleineren Retentionszeiten (aus der Zersetzung von $Li-CBr_3$). Mischchromatogramme erwiesen die Abwesenheit von **4** und **5**. — Die wäbr. Phase des Hauptversuchs enthielt 8.7 mMol Cl^\ominus und 7.0 mMol Br^\ominus , die des Blindversuchs 5.0 mMol Br^\ominus .

b) $Li-CCl_3$ und $LiBr$: Man löste 3.48 g (40 mMol) $LiBr$ (bei 60° über P_2O_5 i. Vak. getrocknet) in 80 ccm THF, fügte 2 ccm (24.8 mMol) $CHCl_3$ und nach Abkühlen auf -100 bis -102° in 87 Min 16.3 mMol *Butyllithium* zu und carboxylierte nach einer Wartezeit von 5 Stdn. Der nach üblicher Aufbereitung gewonnene Säureanteil (3.75 g) lieferte mit äther. *Diazomethan* 3.00 g Ester, der gaschromatographisch (Säule 10% QF 1) als **6** erkannt wurde (Ausb. 84%). Dichloressigsäure-methylester und **4** waren nicht, **5** höchstens in Spuren anwesend (Mischchromatogramme). — Die wäbr. Phase enthielt 40.0 mMol Br^\ominus .

c) $Li-CHCl_2$ und $LiBr$: 2 ccm (31.6 mMol) CH_2Cl_2 in 80 ccm THF versetzte man bei $-100^\circ (\pm 2^\circ)$ in 100 Min. mit 20 mMol ätherischem *Butyllithium* (aus n-Butylbromid) und hielt die farblose Suspension bis zur Carboxylierung weitere 14 Stdn. bei der gleichen Temp. Es resultierten 2.00 g (70%) praktisch reiner *Dichloressigsäure-methylester*, Sdp. 143° , n_D^{20} 1.4429, dessen Gaschromatogramm eine Verunreinigung ($\leq 3\%$) mit der gleichen Retentionszeit wie *Bromchloressigsäure-methylester* anzeigte.

8. Ligandenaustausch zwischen Carbenoiden

Die Apparatur bestand aus zwei 500-ccm-Dreihalskolben, die im oberen Drittel über ein Glasrohr mit Kugelschliff und Absperrhahn miteinander verbunden waren. Bei dem einen Kolben (A) mündete die Glasverbindung in ein bis fast zum Kolbenboden hinabreichendes Steigrohr, bei dem anderen in ein kurzes Umlenkstück ein (Kolben B). Beide Kolben besaßen die für Tieftemperaturmetallierungen übliche Bestückung: Je einen mechan. Rührer mit angeschlossener Olive für N_2 -Anschluß bzw. Gasauslaß, graduierten Tropftrichter und ein Tieftemp.-Thermometer.

a) $Li-CBr_3$ und $Li-CHCl_2$: Im Kolben A legte man 2 ccm (31.6 mMol) CH_2Cl_2 , im Kolben B 6.63 g (20 mMol) CBr_4 , jeweils in 100 ccm Trapp-Mischung, vor und ließ bei -110°

innerhalb von 70 Min. je 20 mMol *Butyllithium* eintropfen. Die gebildeten Suspensionen erwärmte man unter Rühren in 45 Min. auf -100° und drückte dann den Inhalt des Kolbens A mit N_2 in den Kolben B über, wobei die Verbindungsbrücke vollständig in das Kältebad eintauchte. Die vereinigten Suspensionen rührte man 3.75 Stdn. bei -100° nach und unterwarf sie anschließend der Carboxylierung und üblicher Aufarbeitung. Die aus dem Säureanteil gewonnenen Ester (5.50 g) wurden gaschromatographisch identifiziert, vgl. Abbild. 2 (Säulen: 10% QF 1, 50–250° mit 10°/Min. und Didecylphthalat, 50–170° mit 10°/Min.). — Im wäßr. Auszug fanden sich 2.24 mMol Cl^{\ominus} und 3.7 mMol Br^{\ominus} .

Im Kontrollversuch wurden die vereinigten Suspensionen bereits nach 1 Stde. carboxyliert. Im rohen Estergemisch (7.2 g) fanden sich die gleichen Komponenten. — Der wäßr. Auszug enthielt 1.64 mMol Cl^{\ominus} und 4.88 mMol Br^{\ominus} .

In einem weiteren Versuch verfuhr man wie angegeben, setzte jedoch jeweils nur 15.9 mMol CH_2Cl_2 und CBr_4 in der unveränderten Solvensmenge mit je 19.2 mMol *Butyllithium* (20% Überschuß) um. Die vereinten Suspensionen unterwarf man nach 3.75 Stdn. der Carboxylierung. Das Gaschromatogramm der rohen Estermischung (4.0 g) entsprach dem von Abbild. 2, zeigte aber weniger 3 an. — Der wäßr. Auszug enthielt 1.4 mMol Cl^{\ominus} und 3.2 mMol Br^{\ominus} .

b) $Li-CBr_3$ und $Li-CCl_3$: Man legte im Kolben A 2 ccm (24.8 mMol) $CHCl_3$, im Kolben B 6.63 mMol (20 mMol) CBr_4 in je 100 ccm Trapp-Mischung vor und setzte bei -110° in 80 bzw. 100 Min. mit jeweils 20 mMol *Butyllithium* um. Die analog 8.a) vereinten Suspensionen ließ man bis zur Carboxylierung 15 Stdn. aufeinander einwirken. Das resultierende Estergemisch (6.12 g) zeigte das in Abbild. 1 wiedergegebene Gaschromatogramm. Die Peakflächen der durch Mischchromatogramme identifizierten Ester 6 : 5 : 4 : 3 standen im Verh. 1 : 1.8 : 1.7 : 0.9 (Säulen: 5% SE 30 und 10% QF 1, 50–250° mit 10°/Min., Wärmeleitfähigkeitsdetektor). — Im wäßr. Auszug fanden sich 1.3 mMol Cl^{\ominus} und 5.32 mMol Br^{\ominus} .

[164/68]