

Rolf Hartmuth Fischer¹⁾ und Gert Köbrich

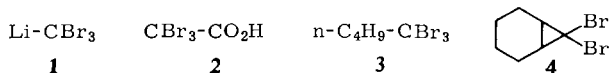
Darstellung von Tribrommethylithium²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. April 1968)

Tribrommethylithium (**1**) wird in hoher Ausbeute aus Tetrabrommethan und Phenyllithium oder n-Butyllithium bereitet, sein Reaktionsverhalten an Beispielen geprüft.

Tribrommethylithium (**1**) ist durch Tieftemperatur-Metallierung von Bromoform in THF mit n-Butyllithium, Dichlormethylithium³⁾ oder Dibrommethylithium⁴⁾, ferner mit Stickstoffbasen in THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid-Gemischen⁵⁾ zugänglich. Die unreine Form und/oder unbefriedigende Ausbeuten der Folgeprodukte lassen auf Nebenreaktionen schließen, daher ist für präparative Zwecke die Suche nach einem übersichtlichen und ergiebigen Zugang angezeigt. Er findet sich im Brom-Lithium-Austausch an Tetrabrommethan; unter den für die Darstellung von Carbenoiden üblichen Bedingungen^{6,7)} entsteht mit n-Butyllithium das intensiv gelbe, teilweise suspendierte **1**, wie die anschließende Carboxylierung zu 81–85% Tribromessigsäure (**2**) kundtut (die Protolyse ergibt Bromoform). Die mit Phenyllithium anstatt Butyllithium auf maximal 91% anwachsende **2**-Ausbeute zeigt die hier annähernd quantitative Bildung der Metallverbindung **1** an.



Ist die etwas geringere Ausbeute mit Butyllithium auf eine Wurtz-Fittig-Kupplung von **1** mit dem bei Br/Li-Tausch gebildeten n-Butylbromid zurückzuführen — die absehbarerweise mit dem aus Phenyllithium freigesetzten Brombenzol erschwert wäre? Das zu erwartende 1.1.1-Tribrom-pentan (**3**)⁵⁾ ist im Produkt nicht nachweisbar und entsteht auch mit zugesetztem Butyljodid nur in verschwindender Menge (4%). Nicht diese auffallend träge Kupplung, sondern die ebenfalls überraschende Reaktionsbereitschaft gegenüber Butyllithium ist die Ursache. Läßt man nämlich zu **1** ein weiteres Mol Butyllithium zufließen, so löst sich die gelbe

¹⁾ Aus der Diplomarb. 1966 und der Dissertat. 1968, R. H. Fischer, Univ. Heidelberg.

²⁾ Stabile Carbenoide, XXXV. — XXXIV. Mittel.: I. c.⁴⁾

³⁾ G. Köbrich und R. H. Fischer, Chem. Ber. **101**, 3208 (1968).

⁴⁾ G. Köbrich und R. H. Fischer, Chem. Ber. **101**, 3219 (1968), vorstehend.

⁵⁾ B. Castro und J. Villiréas, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **264**, 1609 (1967). — Herrn Dr. Castro danken wir für die Überlassung einer **3**-Substanzprobe.

⁶⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670 (1966); Z. Naturforsch. **18b**, 1125 (1963).

⁷⁾ G. Köbrich und Mitarbb., Angew. Chem. **79**, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 41 (1967).

Suspension alsbald auf, und es resultiert nach der Carboxylierung ein sehr komplexes Säuregemisch mit nurmehr $<10\%$ **2**. Offenbar bilden sich aus den Carbenoid-Aggregationen recht leicht Assoziat mit Butyllithium, die anschließend in Folgereaktionen eintreten. Der gleichfalls durch Butyllithium induzierte – im Verlauf geklärte – Zerfall des Dichlormethylithiums bei höherer Temperatur⁸⁾ bietet sich mutatis mutandis als ein Deutungsversuch an. Alternativ ist als Primärschritt ein Br/Li-Austausch an **1** zum vorstehend diskutierten⁴⁾ Li_2CBr_2 denkbar.

Thermisch ist **1** bei -110° weitgehend, aber nicht völlig beständig. Nach 12 Stdn. sind noch 79% statt ursprünglich 91% **1** (aus Phenyllithium) nachweisbar. Der Zerfall bei -100° innerhalb einiger Stdn. ist beträchtlich.

Beim Aufwärmen dunkeln **1**-Suspensionen ab -80° und schwärzen sich bei -74° . Die vollständige Thermolyse setzt 1.25 Mol Bromid frei und ergibt eine Vielzahl ungeklärter Produkte. Sie läßt sich messend verfolgen, wenn man das Reaktionsgefäß wärmeisoliert in ein leeres, vorgekühltes Dewar-Gefäß einbringt und den von einem Thermoelement ermittelten Temperaturanstieg mit einem Kompensationsschreiber verfolgt⁹⁾. Unter diesen angenähert adiabatischen Bedingungen gibt sich der exotherme **1**-Zerfall als „Wärmeexplosion“¹⁰⁾ in zwei Knicken der Temperatur/Zeit-Kurve zu erkennen; die Knickpunkte bezeichnen die Temperaturen von Anfang und Ende einer (nennenswerten) Zersetzung. Nach der Auftaukurve des Tribrommethylithiums beginnt der Zerfall bei -77° (in guter Übereinstimmung mit dem visuellen Befund) und endet bei -40° . Dibrommethylithium zeigt die Knickpunkte bei -73° und -44° ³⁾. Beide Carbenoide sind unbeständiger als Trichlormethylithium und untereinander in ihrer Zerfallstendenz viel weniger verschieden als Tri- und Dichlormethylithium. Die geringere Stabilität der Bromcarbenoide ist also bei der Dihalogenverbindung stärker spürbar.

Bei -100° setzt sich **1** nicht mit Cyclohexen um ($<1\%$ Dibrom-norcaran **4** nach 2 Stdn.). Auch bei der Thermolyse entstehen in Gegenwart der 4fach molaren Menge an Olefin nur 19% **4**. Die offensichtlich erschwerte Bildung von Cyclopropanen aus Tribrom- im Vergleich mit Trichlormethylithium steht im Einklang mit früheren Ergebnissen in diäthylätherischem Medium¹¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachmittel, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium (an R. H. F.).

⁸⁾ G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. **99**, 1782 (1966).

⁹⁾ P. Buck, Dissertat., Univ. Heidelberg 1967.

¹⁰⁾ Vgl. W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer Verlag, Berlin 1939.

¹¹⁾ W. T. Miller und C. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5008 (1959); W. T. Miller und D. M. Whalen, ebenda **86**, 2089 (1964).

Beschreibung der Versuche

Schmp. sind korrigiert. Zur allgemeinen Arbeitstechnik vgl. die vorangehenden Arbeiten und dort angegebene Lit.

1. Darstellung von Tribrommethylithium (1) aus CBr_4

a) Mit Phenyllithium: Zu 6.63 g (20 mMol) Tetrabrommethan (Ega-Chemie; Schmp. 93–94°) in 100 ccm Trapp-Mischung⁶⁾ fügte man bei –111° bis –113° tropfenweise 20 mMol äther. Phenyllithium (aus Brombenzol) hinzu (1.5 Stdn.) und rührte 30 Min. bei der gleichen Temp. weiter. Die Carboxylierung der leuchtend gelben Suspension lieferte bei üblicher Weiterbehandlung im Säureteil 5.43 g (91%) kristalline Tribromessigsäure (2) vom Schmp. 130.5–131° (auf Ton getrocknet; Mischprobe). Eine Probe der Rohsäure wurde mit äther. Diazomethan verestert und zeigte im Gaschromatogramm (1.5-m-Säule 5% SE 30) neben dem erwarteten Ester (Mischchromatogramm) nur geringfügige Verunreinigungen.

b) Mit *n*-Butyllithium: Zu 13.27 g (40 mMol) in 100 ccm Trapp-Mischung suspendiertem CBr_4 fügte man bei –110° innerhalb von 45 Min. 40 mMol Butyllithium ($\leq 2.0m$) und rührte vor der Carboxylierung noch 15 Min. weiter. Die Aufarbeitung nach 1. a) ergab 9.68 g (81%) leicht grau verfärbtes 2 vom Schmp. 128.5–130° (auf Ton abgepreßt) bzw. 130–131° (aus Benzol), identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich.

Einen gleichen Ansatz unterwarf man anstelle der Carboxylierung einer Protolyse mit 10 ccm dest. Methanol (Zugabe in 25 Min.). Der nach Aufarbeitung erhaltene organische Anteil wurde i. Vak. vom Solvens befreit; den Rückstand kondensierte man bei 14 Torr in einer mit flüss. N_2 gekühlten Vorlage (9.88 g). Die farb. Flüssigkeit enthielt Bromoform entspr. einer Ausb. von 55% (gaschromatographisch mit Biphenyl als innerem Standard ermittelt).

2. Verhalten von 1 gegenüber *n*-Butylbromid und -jodid

a) *n*-Butylbromid: Man bereitete 1 nach 1. a) und fügte nach beendeter Phenyllithium-Zugabe innerhalb 1 Stde. 5.48 g (40 mMol) *n*-Butylbromid in 20 ccm THF zu. Nach weiteren 11.25 Stdn. bei –114° schlossen sich Carboxylierung und die übliche Weiterbehandlung an. Der Säureanteil enthielt 4.19 g (Rohausb. 70%) verfärbtes 2; der Neutralauszug wurde eingengt und enthielt laut Gaschromatogramm (5% SE 30) Brombenzol und Butylbromid, jedoch kein 3 (Mischchromatogramme)⁵⁾.

Aus einem Parallelansatz — ohne Butylbromid — wurden 4.70 g (79%) 2 isoliert; das Gaschromatogramm des Neutralauszuges zeigte die gleichen Peaks (ausgenommen den von Butylbromid) wie das des Hauptversuches.

b) *n*-Butyljodid: Nach 1. a) bereitetes 1 (doppelter Ansatz; Phenyllithium-Zugabe in 155 Min., Wartezeit 15 Min.) versetzte man in 2 Stdn. mit 14.72 g (80 mMol) *n*-Butyljodid, hielt die Mischung weitere 11.75 Stdn. bei –110° und verfuhr nach 2. a) weiter. Der Säureanteil erbrachte 20.09 g rohes 2 (84%), der Neutralauszug enthielt 3 (Mischchromatogramme an 1.5-m-Säulen 5% SE 30 und 10% QF 1); Ausb. etwa 4%.

3. Verhalten von 1 gegenüber *n*-Butyllithium

In eine Suspension von 20 mMol CBr_4 in 100 ccm Trapp-Mischung ließ man bei –110° innerhalb von 2 Stdn. 40 mMol Butyllithium einfließen. Nachdem mehr als die Hälfte des Lithiumorganyls zugegeben war, begann sich die zunächst gebildete 1-Suspension aufzulösen. Die zum Schluß hellgelbe Lösung wurde nach weiteren 30 Min. carboxyliert und nach einer weiteren Stde. auf Raumtemp. erwärmt. Der Säureteil enthielt 1.96 g (im Vergleichsansatz: 2.33 g) gelbes Öl, das nach Veresterung mit Diazomethan (1.25 g bzw. 1.58 g Ester) laut Gaschromatogramm aus mindestens 4 Komponenten bestand (Säulen: 5% SE 30, 10% QF 1 und

Didecylphthalat), darunter *Tribromessigsäure-methylester* (**2**) in einer Ausb. von <10% (Mischchromatogramme). — Im wäßr. Auszug wurden mit $n/10$ wäßr. AgNO_3 13.8 mMol (bzw. 12.7 mMol) Br^\ominus titriert.

4. Thermolyse von **1**

Eine aus 11.93 g (47.2 mMol) *Bromoform* (in 20 ccm THF) und *Dichlormethylithium* (aus je 46.5 mMol *Dichlormethan* und *Butyllithium* in 65 ccm THF) bei -100° bereitete **1**-Suspension⁴⁾ überführte man im Reaktionskolben in ein leeres, mit flüss. N_2 vorgekühltes Dewar-Gefäß mit Abdeckung, brachte in die Mischung den einen Pol eines Thermoelements (Kupfer-Konstantan) ein, dessen anderer Pol in schmelzendem Tetrachlorkohlenstoff eintauchte⁹⁾ (-23°) und zeichnete die zeitliche Temperaturänderung mittels eines angeschlossenen Kompensationsschreibers (Modell Honeywell) auf. An der Kurve vermerkte man in Abständen von 2 Min. die mit einem Tieftemp.-Thermometer ermittelten Temperaturen im Reaktionsgefäß. Die unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmte Mischung enthielt schwarze Feststoffe; ein wäßr. Auszug enthielt 57.3 mMol (Vergleichsansatz: 61.0 mMol) Br^\ominus .

5. Verhalten von **1** gegenüber Cyclohexen

a) *Beim Erwärmen*: Nach 1. b) vorbereitetes **1** versetzte man in 70 Min. mit 15 ccm (150 mMol) trockenem *Cyclohexen* in 25 ccm THF und erwärmte die Mischung anschließend unter strömendem N_2 in 4 Stdn. auf Raumtemp. Man filtrierte von schwarzen Zersetzungsprodukten, wusch die organ. Phase 2mal mit Wasser und erhielt nach Trocknen (MgSO_4) und Abdestillieren der Solventien (60°/14 Torr) ein rotbraunes Öl, dessen Destillation 6.74 g zartgelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 80–115°, ergab. Im Gaschromatogramm waren neben 7.7-*Dibromnortocaran* (**4**) zwei weitere Verbindungen mit kleineren Retentionszeiten erkennbar (Säulen: 5% SE 30 und Didecylphthalat). Das IR-Spektrum einer im präparativen Maßstab abgetrennten Probe (Autoprep A 700, Säule 5% SE 30) war mit einem Vergleichsspektrum identisch; n_D^{25} 1.5589 (Lit.¹²): n_D^{25} 1.5578). Ausb. 19% **4** (ermittelt mit Biphenyl in Benzol als innerem Standard).

b) *Bei -100°* : Eine **1**-Suspension (Substrate und Mengen wie bei 4.) versetzte man 1 Stde. nach beendeter Bromoform-Zugabe innerhalb von 30 Min. mit 15.3 g (186 mMol) *Cyclohexen* und rührte weitere 2 Stdn. bei -100° bis zur Carboxylierung. Der Säureanteil enthielt 9.64 g (70%) Rohsäure **2**, die nach Abpressen auf Ton bei 122–127° schmolz. Der vom Solvens und Cyclohexen befreite Neutralauszug (1.91 g) ergab bei der Destillation 2 Fraktionen mit Sdp.₂₂ 65° (0.8 g) und Sdp.₂₂ 82–135° (0.37 g). Nur das Gaschromatogramm der zweiten Fraktion zeigte den Peak von **4** (Mischchromatogramm), dessen Fläche jedoch weniger als 1/3 der summierten Peakflächen ausmachte; Ausb. daher <1%.

¹²⁾ W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).