

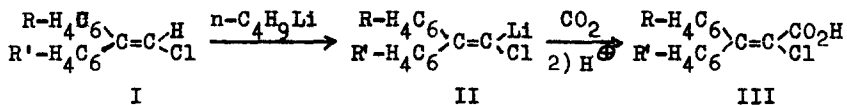
ZUR EXISTENZ VON C-ATOMEN MIT HALOGEN- UND ALKALI-
 METALL-SUBSTITUENTEN II - STRUKTUREINFLÜSSE AUF DIE
 STABILITÄT METALLIERTER 1,1-DIARYL-2-CHLOR-ÄTHYLENE

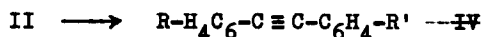
Gert Köbrich, Horst Trapp und Ingolf Hornke

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 25 March 1964)

Wie wir kürzlich mitgeteilt haben ¹, lassen sich 1,1-Diaryl-2-chlor-äthylene (I) mit n-Butyl-lithium in Tetrahydrofuran/Äther bei hinreichend tiefer Temperatur in die entsprechenden Lithiumverbindungen II überführen und in Form der Carbonsäuren III charakterisieren. Die Metallverbindungen II waren bereits früher ² als Zwischenprodukte der durch Basen initiierten Deydrochlorierung von I, die zu Diarylacetylenen (IV) führt (FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung), postuliert worden. Sie ließen sich jedoch nicht herstellen, da in ätherischem Medium die Metallierung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist, an den sich die α-Eliminierung rasch anschließt, während in protonenhaltigem Solvens die Deprotonierung reversibel verläuft.





Abgesehen von den sich eröffnenden präparativen Gesichtspunkten bietet die Gewinnung der Alkenyl-lithiumverbindungen II die Möglichkeit, den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Umlagerungstendenz $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ zu studieren, welcher Rückschlüsse auf den Chemismus der Reaktion erlauben sollte. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Substrate I bei unterschiedlichen Temperaturen der Metallierung unterworfen und die Lebensdauer der Metallverbindungen durch anschließende Carboxylierung mit Trockeneis ermittelt. Signifikante Versuchsergebnisse faßt Tabelle 1 zusammen.

Ersichtlich ist die Metallierung der Chloräthylene nach 45 Minuten bei -108° in keinem Falle beendet. Die Ausbeuten an Carbonsäuren bilden, da keine Eliminierungsprodukte auftreten, ein relatives Maß für die Metallierungsgeschwindigkeit, die unter sonst gleichen Bedingungen von der Acidität der Vinylwasserstoffe abhängt und erwartungsgemäß durch Kernsubstituenten 1. Ordnung erniedrigt wird (Vers. Nr. 1,4,7,8, 10,12 und 14). Für die geringe Ausbeute bei dem o-Methoxy-Derivat, welches auch bei -72° nur teilweise angegriffen wird, können außer einem elektromeren Effekt sterische Faktoren verantwortlich sein.

Der starke Substituenteneinfluß auf die Stabilität der Lithiumorganyle II gibt sich bei einem Vergleich der Versuche 5 und 9, sowie 2 und 6 zu erkennen. Die p-Methoxygruppe bewirkt bei -72° eine nahezu vollständige Zersetzung von II unter Be-

Tabelle 1.

Produkte der Umsetzung von I mit n-Butyl-lithium in Tetrahydrofuran/Äther/Hexan bei anschließender Carboxylierung.

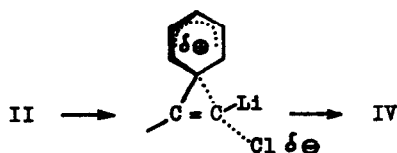
Vers. Nr.	Substrat I		Temp. (°C; ±3°)	Zeit Min.	Ausbeute isolierter Produkte		
	R	R'			I	IV	III(%) (Fp.; °C)
1	p-Cl		- 108	45	14.1	-	85.5 (170.5-171.5)
2			- 43	20	4.0	4.6	87.5
3			- 12	5	-	60.0	37.4
4	H		- 108	45	14.0	-	85 (136 ⁻)
5			- 72	60	3.7	10.5	83
6			- 43	20	-	97.5	0.1
7	p-CH ₃		- 108	45	16	-	77.7 (191-192.5)
8	p-CH ₃ O		- 108	35	32.6	-	66.5 (141-142)
9			- 72	65		90.8	1.6
10	o-CH ₃ O		- 108	45	87.5	-	8.0 (169-171.5)
11			- 72	45	59.0	14.3	ca. 18 ⁺⁺)
12	H	Cl	- 108	40	12.5	-	86.7 (159)
13	(Fp: 104°)		- 45	45	Spur	80.7	14.3
14	Cl	H	- 108	40	14.8	-	84.1 (168)
15	(flüss. [†])		- 45	45	Spur	36.4	63.1

+) enthält Isomeres vom Fp. 104°.

++) Gemisch von III und chlorfreier Säure.

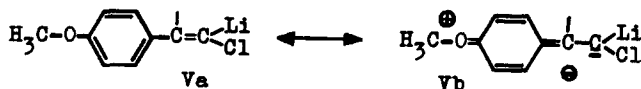
dungen, bei der die unsubstituierte Verbindung zu mindestens 83 % stabil ist. Andererseits ist die Grundverbindung bei -43° nur noch in Spuren vorhanden, während das Bis-p-chlorphenyl-Derivat II unter gleichen Verhältnissen noch zu 87.5 % nachgewiesen werden kann. Letztere Verbindung ist so stabil, daß sogar bei -10° und kurzer Metallierungsdauer ein erheblicher Anteil noch vor dem Zerfall abgefangen werden kann (Vers. 3). Die Paralleltät zwischen Umsetzungsfreudigkeit der Chloräthylene und Stabilität der resultierenden Lithiumalkenyle hat zur Folge, daß Verbindungen mit arylständigem Chlor besonders leicht zugänglich sind.

Welche Folgerungen ergeben sich aus diesen Befunden für den Umlagerungsmechanismus? Die große Eliminierungsbereitschaft der Methoxyderivate ist mit der Annahme vereinbar, daß der Arylrest mit dem bindenden Elektronenpaar zum Nachbarkohlenstoff überwechselt. Da intermediär kein Carben auftritt^{1,2}, müssen sich α -Eliminierung und Umlagerung gleichzeitig vollziehen. Es erhebt sich die Frage, ob der wandernde Arylrest den Austritt des Halogens im Sinne einer Nachbargruppenbeteiligung erleichtert.



Diese an sich plausible Annahme läßt sich aus der größeren Eliminierungsfreudigkeit der Anisylverbindungen II nicht ohne

weiteres ableiten, da auch der an der Umlagerung nicht beteiligte Aromat durch die Mesomerie



über eine Negativierung des α -C-Atoms die Chloridabspaltung begünstigen sollte.

Die Lithiumalkenyle mit ungleichen aromatischen Resten (II, R,R' = H bzw. p-Cl) weisen eine Lebensdauer auf, die zwischen der des unsubstituierten Substrates und des Bis-p-chlor-derivates liegt und eliminieren mit unterschiedlicher Leichtigkeit (Vers. 13 und 15). Dem Haloäthylen vom Schmp. 104° ordnen wir wegen der Analogie zum entsprechenden Bromäthylen² die Struktur I (R=H, R'=p-Cl) zu. Die zugehörige Lithiumverbindung zersetzt sich rascher als ihr Stereoisomeres. Da bei der Umlagerung ganz überwiegend der zum Vinyl-Halogen trans-ständige Rest - hier die Phenylgruppe - an den Nachbarkohlenstoff überwechselt², andererseits der zurückbleibende p-Chlorphenylrest sicher weniger als unsubstituiertes Phenyl (wie im Falle des langsamer reagierenden Stereoisomeren) in der Lage ist, im Sinne der Mesomerie Va,b den Halogenausritt zu fördern, ist eine, wenn auch geringe aktive Beteiligung des wandernden Arylrestes bei der Halogeneliminierung diskutabel.³ Daß diese zutreffendenfalls sehr viel geringer ist als bei dem vergleichbaren Schritt von Iminderivaten (Beckmann- bzw. Chapman-Umlagerung⁴), leuchtet ein: der anionisierte Kohlenstoff ist von sich aus viel eher zur Ausstoßung eines mit dem bindenden

Dublett abgehenden Substituenten bereit als ein ungeladenes Stickstoffatom.

Die Klärung dieser Frage sowie die Ausschöpfung der sich aus den mitgeteilten Befunden ergebenden Konsequenzen sind das Ziel weiterer Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur.

- 1 G. Köbrich und H. Trapp, Z.Naturforsch. 18b, 1125 (1963).
- 2 A. A. Bothner-By, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3293 (1955);
D.Y. Curtin, E. W. Flynn und R. F. Nystrom, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4599 (1958).
- 3 Ebenso verläuft die Umlagerung von 1-Phenyl-1-p-anisyl-2-bromäthylen im System Äthanolat/Äthanol bei demjenigen Isomeren etwas rascher, bei dem sich die Anisylgruppe in trans-Stellung zum Halogen befindet; vgl. M. Simonetta und S. Carrà, Tetrahedron 19, Suppl.2, S. 467 (1963).
- 4 Übersicht bei P. A. S. Smith in P. de Mayo: "Molecular Rearrangements", Vol.I, S. 483, Interscience Publishers, New York/London 1963.