

ZUR EXISTENZ VON C-ATOMEN MIT HALOGEN- UND ALKALI-  
 METALL-SUBSTITUENTEN III - UBER METALLIERTE CHLOR-  
 ÄTHYLENE UND DEREN ZERFALLSREAKTIONEN

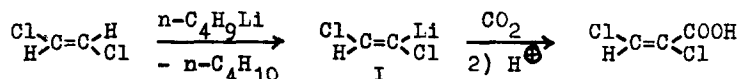
Gert Köbrich und Klaus Flory

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 25 March 1964)

Der kürzlich mitgeteilte Befund <sup>1</sup>, wonach sich aus 1,1-Diaryl-2-chloräthylenen durch Metallierung unter geeigneten Bedingungen die zugehörigen Lithiumverbindungen in ausgezeichneter Ausbeute herstellen lassen, lud dazu ein, andere Substrate in die Untersuchungen einzubeziehen.

Wir fanden, daß sich z.B. trans-Dichloräthylen mit n-Butyl-lithium in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran, Äther und Hexan bei etwa - 110° glatt metallieren läßt und bei der nachfolgenden Carboxylierung gemäß



zu 99 % d.Th. in die bisher unbekannte trans-1,2-Dichlor-acrylsäure vom Schmp. 61-63° übergeht. Unter gleichen Bedingungen lassen sich Vinylchlorid und Trichloräthylen in Ausbeuten von 100 % bzw. 81 % in α-Chlor-acrylsäure bzw. Trichlor-acrylsäure überführen, wie Tabelle 1 ausweist.

Die Lebensdauer der damit nachgewiesenen Lithiumverbindungen ist recht unterschiedlich. So zerfällt Trichlorvinyl-

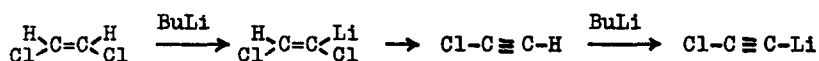
Tabelle 1.Umsetzung von Chloräthylenen mit n-Butyl-lithium <sup>+</sup>)

Substrat	Temper. (°C, ±3°)	Zeit (Min.)	Produkt, Ausbeute
CH <sub>2</sub> =CHCl	- 115	70	α-Chlor-acrylsäure, 100 %
	- 83	20	Propiolsäure, 71 % <sup>++)</sup>
CHCl=CHCl (trans)	- 113	30	tr.-Dichlor-acrylsäure, 99 %
	- 113	180	" , 87 %
	- 83	20	" , 86 %
CHCl=CHCl (cis)	- 113	20	Chlor-propiolsäure, 100 % <sup>++)</sup>
	- 113	0	" + Valeriansäure
CCl <sub>2</sub> =CHCl	- 110	20	Trichlor-acrylsäure, 81 %
	- 110	30	" , 81 %
	- 110	50	" , 78 %
	- 110	80	" , 49 %
	- 110	180	" , 16 %

+ ) Butyl-lithium wurde bei der genannten Temperatur zur Lösung des Haloäthylens in einem Tetrahydrofuran/Äther/Hexan-Gemisch getropft und die Mischung nach der angegebenen Wartezeit mittels Trockeneis carboxyliert.

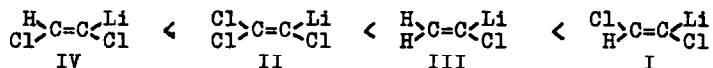
++ ) Es wurde berücksichtigt, daß zur Bildung dieser Säure zwei Mole Butyl-lithium verbraucht und daher nur 50 % des Ausgangsmaterials umgesetzt werden.

lithium (II) bei  $-110^{\circ}$  unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit einer Halbwertszeit von etwa einer Stunde, während aus I nach drei Stunden immer noch 87 % der zugehörigen Carbonsäure zu isolieren waren. Diese Säure läßt sich selbst bei  $-85^{\circ}$  und zwanzigminütiger Umsetzungszeit noch zu 86 % gewinnen, während  $\alpha$ -Chlorvinyl-lithium (III) unter gleichen Verhältnissen bereits vollständig zerfallen ist. Das aus cis-Dichloräthylen erwartete Lithium-Organyl IV ließ sich selbst bei sehr kurzer Metallierungszeit und tiefer Temperatur bisher nicht abfangen, vielmehr entsteht bei der Carboxylierung die nach



zu erwartende Chlor-propionsäure in der theoretisch möglichen Ausbeute.

Die Stabilität der Lithiumverbindungen nimmt somit in der Reihe



zu und erlaubt Rückschlüsse auf den jeweils eingeschlagenen Zerfalls-Mechanismus. Bei den instabilsten Vertretern IV und II stehen sich jeweils Lithium und Chlor in trans-Positionen gegenüber und legen nahe, daß sie auf dem Wege einer trans- $\beta$ -Eliminierung in Chlor(bzw. Dichlor)-acetylen zerfallen; es entspricht der Erwartung, daß der zusätzliche Chlorsubstituent in II durch seinen elektronenziehenden Effekt die Ablösung des zweiten Halogens erschwert und daher eine Stabilisierung des Moleküls gegenüber IV bewirkt.

Der in der  $\beta$ -Position unsubstituierten Verbindung III steht zur Lithiumchlorid-Eliminierung offenbar nur der Weg über einen  $\alpha$ -Zerfall offen. Dagegen ist bei I - sieht man von einer bei der tiefen Temperatur unwahrscheinlichen Isomerisierung zu IV ab - eine  $\alpha$ - wie auch eine cis- $\beta$ -Eliminierung möglich. Die Tatsache, daß diese Verbindung stabiler ist als III werten wir als Anzeichen dafür, daß der Übergangszustand des cis- $\beta$ -Zerfalls nicht begünstigt ist und daß demnach auch hier die  $\alpha$ -Eliminierung zum Zuge kommt.

Es ließen sich bislang keine Anzeichen dafür finden, daß die bei einem  $\alpha$ -Zerfall von III und I denkbaren Carbene  $H_2C=Cl$  bzw.  $ClCH=Cl$  intermediär auftreten; stets konnten nur Acetylen resp. Chlor-acetylen bzw. die aus jenen zu erwartenden Folgeprodukte nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß zugleich mit der Lithiumchlorid-Abspaltung eine Wanderung von Wasserstoff - in Analogie zur FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung am ehesten mit dem bindenden Elektronenpaar - eintritt, dessen weiteres Schicksal sich nicht verfolgen läßt, weil er nachfolgend mit überschüssiger metallorganischer Verbindung der Metallierung anheimfällt. Da bei metallierten 1,1-Diaryl-2-chloräthylenen selbst die elektronenliefernden und sehr umlagerungsfreudigen p-Anisylgruppen erst bei höherer Temperatur umlagern, muß die Wanderungsbereitschaft des Wasserstoffs sehr groß sein. Ob die relative Stabilität von I gegenüber III durch den Elektronenzug des  $\beta$ -Cl-Atoms auf den metalltragenden Kohlenstoff oder dadurch bewirkt wird, daß die  $\beta$ -Substituenten weniger wandlungsfreudig sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Unsere Ergebnisse weisen schlüssig nach, daß carbanionide Zwischenstufen bei Eliminierungsreaktionen von Olefinen auftreten können und daß die  $\alpha$ -Eliminierung auch beim Vorhandensein von  $\beta$ -Wasserstoff grundsätzlich möglich ist. Die gezogenen Schlußfolgerungen stehen im Einklang mit Arbeiten anderer Autoren. So hat CHRISTOL <sup>2</sup> bereits 1955 auf Grund eigener Versuche und vorausgegangener Beobachtungen von WITTIG <sup>3</sup> für die HBr-Eliminierung aus  $\beta$ -Bromstyrol mit Phenyl-lithium eine  $\alpha$ -Eliminierung postuliert; zutreffendenfalls wandert hierbei ausschließlich Wasserstoff, da nach CURTIN <sup>4</sup> bei dieser Reaktion keine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts eintritt. Daß basen-initiierte Dehydrohalogenierungen an 1,2-Dihalogenäthylenen nach dem E1cB-Mechanismus verlaufen können, wurde von MILLER <sup>5</sup> durch Deuterium-Austauschversuche und kinetische Messungen wahrscheinlich gemacht. Im Gegensatz zu allen anderen Spaltungen weist die Dehydrochlorierung von trans-Dichloräthylen eine stark negative Aktivierungsentropie auf <sup>5</sup>, die mit der von uns angenommenen  $\alpha$ -Eliminierung dieser Verbindung wegen der sterischen Fixierung der Liganden im zugehörigen Übergangszustand recht wohl zu erklären wäre.

Die weitere Untersuchung der neu erschlossenen  $\alpha$ -Chlorvinyl-lithiumverbindungen wird von uns im Hinblick auf präparative Konsequenzen und reaktionsmechanistische Aussagemöglichkeiten auf breiter Basis fortgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur.

- 1 G. Köbrich und H. Trapp, Z.Naturforsch. 18b, 1125 (1963);  
G.Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Tetrahedron Lett.,  
vorstehend.
- 2 S.J. Christol und R.F. Helmreich, J.Amer.Chem.Soc. 77,  
5034 (1955).
- 3 G. Wittig und G. Harborth, Ber.dtsch.chem.Ges. 77B,  
315 (1944).
- 4 D.Y. Curtin, E.W. Flynn und R.F. Nystrom, J.Amer.Chem.  
Soc. 80, 4599 (1958).
- 5 S.I. Miller und R.M. Noyes, J.Amer.Chem.Soc. 74, 629  
(1954); S.I. Miller und W.G. Lee, ebenda 81, 6313 (1959);  
vgl. hierzu R. Breslow, Tetrahedron Lett. 1964, 399.