

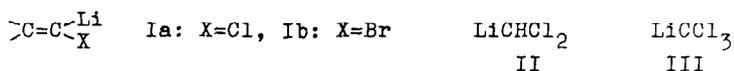
STABILISIERUNG VON α -HALOGENCARBANIONEN DURCH TETRAHYDROFURAN ¹

Gert Köbrich, Hans Rupert Merkle und Horst Trapp

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 22 February 1965)

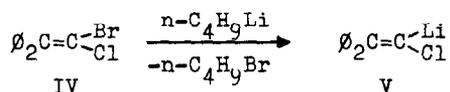
α -Chlorvinyl-lithium und zahlreiche Derivate Ia lassen sich durch Metallierung der entsprechenden Chlorolefine mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran ("THF") bei tiefer Temperatur herstellen ². Auf gleichem Wege sind aus Methylenechlorid und Chloroform Dichlormethyl- bzw. Trichlormethyl-lithium (II bzw. III) erhältlich ³. Stabile α -Bromvinyl-lithium-Derivate Ib sind inzwischen ebenfalls zugänglich geworden ¹.



Wir haben die Rolle des Lösungsmittels bei diesen Reaktionen untersucht und gefunden, daß THF ebenso wie der mit gleichem Resultat verwendbare Glykoldimethyläther nicht nur, wie wegen der allgemein gegenüber Diäthyläther ("Äther") gesteigerten Reaktivität von Alkyl-lithiumverbindungen in diesem Solvens zu erwarten war, die Metallierungsreaktion stark beschleunigt bzw. bei tiefer Temperatur vielfach erst ermöglicht, sondern seinen entscheidenden Einfluß bei der Stabilisierung der gebildeten Lithiumorganyle I-III entfaltet.

So liefert der Halogen-Metallaustausch von IV mit n-Butyl-

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion +)



Solvens	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	
THF	94%	1.2%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CHCl}$ (4.8%)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0.0%	>98%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$ (0.6%)

+) Temperatur: -77° ($\pm 3^\circ$); Carboxylierung nach 175 Minuten.

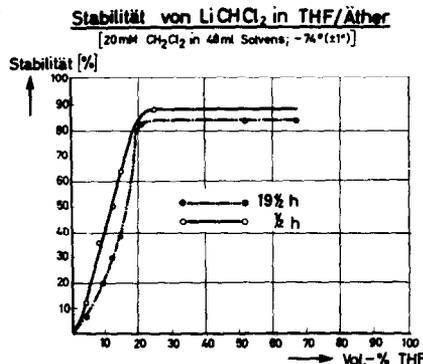
lithium bei -77° (vgl. Tab.1) unter sonst gleichen Bedingungen in THF nach der Carboxylierung 94% der aus V resultierenden Carbonsäure und 4.8% vermutlich durch Hydrolyse aus V entstandenes Diphenylchloräthylen, daneben nur 1.2% des Zerfallsproduktes Tolan. Letzteres entsteht in Äther als Hauptprodukt. Die Lithiumverbindung V ist nicht als Carbonsäure abzufangen, ihr intermediäres Auftreten wird lediglich durch das zu 0.6% isolierte Tetraphenylbutatrien indiziert.

Dichlormethyl-lithium ist nach Angaben von Closs⁴ in Übereinstimmung mit unseren Befunden bei der Metallierung von Methylchlorid in Äther nicht als Zwischenprodukt der Chlorcarbenbildung nachweisbar. In THF besitzt II bei Temperaturen unter -60° nur geringe Zerfallstendenz. So sind bei -74° nach 19.5 Stdn. noch 84% der Verbindung unzersetzt. Die genaue Untersuchung lehrt (vgl. Abb.'), daß

1. dem THF bis zu 80 Vol.-% Äther zugemischt werden können, ohne daß die Stabilität von II merklich verringert wird und daß
2. der größte Teil des Zerfallsproduktes bereits nach kurzer

Zeit vorliegt (ausgezogene Kurve in Abb.1), also im Zuge der Metallierung und offenbar deshalb entsteht, weil die freiwerdende Reaktionswärme nicht hinreichend rasch an das Solvens abgeführt werden kann.

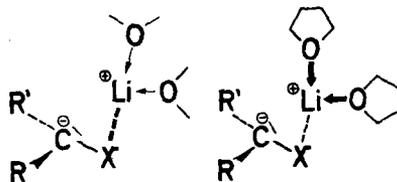
Abbildung 1.



Im Mischungsintervall des horizontalen Kurvenzuges (Abb.1) zerfallen innerhalb von 19 Stdn. nur 8%, bei einem Verhältnis THF:Äther=15:85 etwa 40% des nach den ersten 30 Minuten verbleibenden Anteiles von II.

Den Lösungsmiteleinfluß auf die α -Eliminierung führen wir auf die Wirkung des Lithium-Kations als Lewis-Säure bei der Halogenablösung zurück. Die Bildungswärme von LiCl ist die wesentliche energieliefernde Teilreaktion der Eliminierung, die Bindungsbeziehung setzt daher frühzeitig ein. Das stärker polare THF solvatisiert das Kation viel wirksamer als Äther und mindert so dessen Elektrophilie. Dies hat die beobachtete Hemmung der Eliminierung zur Folge - und zwar unabhängig davon, ob es sich, wie in Abb.2 formuliert, um einen intramolekularen, oder, wie insbesondere wegen des bisher unbekanntes Assoziationsgrades dieser

Abbildung 2. Solvatisierung von α -Halogencarbanionen durch Äther (links) und THF (rechts).



Verbindungsclassen nicht ausgeschlossen werden kann, um einen intermolekularen Prozeß handelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur.

- 1 8. Mitteilung über C-Atome mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten.- 7. Mitteilung: G. Köbrich, W.E. Breckoff, H. Heinemann und Ali Akhtar, J.organomet.Chem. (im Druck).
- 2 G. Köbrich und H. Trapp, Z.Naturforsch. 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Tetrahedron Lett. 1964, 1131; G. Köbrich und K. Flory, ibid., 1137; G. Köbrich und W. Drischel, Angew. Chem. 77, 95 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 74 (1965).
- 3 G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, Angew.Chem. 76, 536 (1964); Angew.Chem.internat.Edit. 3, 513 (1964).
- 4 G.L. Gloss und L.E. Gloss, J.Amer.chem.Soc. 82, 5723 (1960).