

ZUM CHEMISMUS DER CYCLOPROPANBILDUNG AUS OLEFINEN
BEI α -ELIMINIERUNGEN ¹

Gert Köbrich, Klaus Flory und Hans Rupert Merkle

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

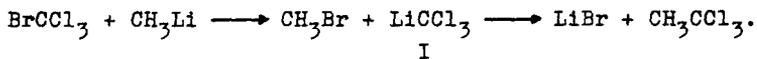
(Received 22 February 1965)

Die ursprüngliche Carben-Konzeption ² hat im Zusammenhang mit der Dreiringbildung aus Olefinen bei α -Eliminierungen durch einige Arbeiten der letzten Jahre eine mit der Vertiefung der Kenntnisse einhergehende Modifizierung erfahren. Untersuchungen von Closs ^{3,4} haben gezeigt, daß die aus metallorganischen Reaktionen durch α -Eliminierung hervorgehenden "Carbenoide" sich in ihrem chemischen Verhalten von den bei der Zersetzung von Diazoverbindungen zu beobachtenden "echten" Carbenen in mancher Hinsicht unterscheiden ⁵. Die Tatsache, daß α -Halogenmetallorganyle des Zinks ⁶ und Aluminiums ⁷ mit Olefinen Cyclopropane unter Bedingungen bilden, bei denen sie in Abwesenheit von Olefinen stabil sind, hat die Cyclopropanbildung als Kriterium für das Auftreten von Carbenen hinfällig werden lassen und die verschiedentlich geäußerte Anschauung ^{4,7} bestärkt, nach welcher auch bei α -Eliminierungen unter Beteiligung von Alkalimetallen (insbesondere des Lithiums) die intermediär vermuteten oder nachgewiesenen α -Halogen-carbanionen für die Dreiringbildung verantwortlich sind. Sie schien durch eine Mitteilung von Miller und Whalen ⁸ bestätigt, derzufolge das aus Bromtrichlormethan und Methyl-

lithium in Diäthyläther bei -115° herstellbare und bei dieser Temperatur stabile Trichlormethyl-lithium (I) mit Cyclohexen in guter Ausbeute zum Dichlornorcaran zu cyclisieren vermag.

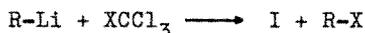
Wir haben etwa zur gleichen Zeit neben I auch Dichlormethyl-lithium (II) aus Chloroform bzw. Methylenchlorid in Tetrahydrofuran ("THF") hergestellt⁹ und berichten hier in Fortführung dieser Arbeit über Versuche, die wahrscheinlich machen, daß I und II nicht zur Reaktion mit Cyclohexen befähigt sind.

I wurde sowohl aus Chloroform in THF als auch - nach Miller und Whalen - aus Bromtrichlormethan in Diäthyläther ("Äther") (in Vers.9, Tab.1 auch in THF) bereitet; variiert wurden ferner das metallierende Agens (salzfreies n-Butyl-lithium in Petroläther bzw. aus Methylenchlorid in Äther hergestelltes Methyl-lithium), absolute Lösungsmittelmenge und der Zusatz von Cyclohexen, Temperatur und Reaktionsdauer sowie direkter (Eintropfen des verdünnten Haloforms zum Restgemisch) bzw. inverser Zugabemodus der Reaktanden. Der Zerfall von I wurde durch potentiometrische Chlortitration ermittelt, nachdem Kontrollversuche, bei denen man das überlebende I mit HgCl_2 zum Bis-trichlormethyl-quecksilber⁹ abging, gezeigt hatten, daß pro zersetztes Molekül I (bzw. II) genau ein Äquivalent Cl^- freigesetzt wird. Bromtrichlormethan liefert außerdem Br^- , welches entweder durch Kupplung der Ausgangsverbindungen oder aus I mit Methylbromid entsteht (vgl. ⁸):



Die Ergebnisse finden sich größtenteils in Tab.1 zusammengestellt und gestatten folgende Aussagen:

Tabelle 1. Stabilität von Trichlormethyl-lithium (I)



(Äth = Diäthyläther; PÄ = Petroläther; Cyc = Cyclohexen;
DNC = Dichlornorcaran).

Nr.	XCCl ₃		R-Li		Zugabe	Solvens (ml)				Temp. Zeit	Zerfall%		DNC %
	X	mMol	R	mMol		THF	Äth	PÄ	Cyc		Cl ⁻	Br ⁻	
1	Br	20	C ₄ H ₉	20.2	inv.	0	70	0	5	a)	72	5	27
2	Br	20	C ₄ H ₉	20.2	inv.	0	70	5	0	a)	61		-
3	Br	20	C ₄ H ₉	20.2	inv.	0	60	0	5	b)	85	5	39
4	Br	20	C ₄ H ₉	20.2	inv.	0	60	5	0	b)	64		-
5	Br	20	C ₄ H ₉	20.2	inv.	0	60	0	5	c)	51	4	8
6	Br	20	C ₄ H ₉	20.2	inv.	0	60	5	0	c)	72	4	-
7	H	20	C ₄ H ₉	21	inv.	90	0	0	5	d)	6	-	0
8	Br	20	CH ₃	21	inv.	90	0	0	5	d)	0	83	0
9	Br	20	CH ₃	21	inv.	0	90	0	5	d)	61	19	30
10	Br	20	CH ₃	21	inv.	45	45	0	5	d)	4		0
11	Br	20	CH ₃	21	inv.	45	45	0	5	d)	3		0
12	H	20	CH ₃	21	inv.	90	0	0	5	e)	53	-	15
13	H	20	CH ₃	21	inv.	90	0	0	5	e)	51	-	17
14	Br	21	CH ₃	20	dir.	0	60	0	5	f)	63	19	30
15	Br	21	CH ₃	20	dir.	0	60	0	5	f)	53	19	19
16	Br	22	CH ₃	21	dir.	0	60	5	0	g)	56	7	-
17	Br	22	CH ₃	21	dir.	0	60	0	5	g)	50	21	27
18	Br	21	CH ₃	20	dir.	0	60	5	0	f)	20	11	-
19	Br	20	CH ₃	21	inv.	0	60	0	5	f)	50	19	19
20	Br	20	CH ₃	21	inv.	0	60	5	0	f)	83	17	-

a) 150 Min. bei -107°, dann 60 Min. bei -100° (± 1.5°).

b) 50 Min. bei -113°, dann 45 Min. bei -100°.

c) 160 Min. bei -109°.

d) 30 Min. bei -110°, dann 60 Min. bei -100°.

e) 60 Min. bei -109°, dann 20 Min. bei -72°.

f) 55 Min. bei -116°, dann 60 Min. bei -100°.

g) 40 Min. bei -111°, dann 60 Min. bei -100°.

1. I ist in THF wesentlich stabiler als in Äther (vgl.¹), die Darstellung in diesem Solvens daher für präparative Zwecke auch wegen des wohlfeileren Ausgangsmaterials Chloroform angezeigt (vgl. z.B. Vers.Nr. 9 und 10, sowie Nr. 7 und 16).
2. In Äther erhält man stark streuende Zerfallswerte; dies dürfte dem Umstand zuzuschreiben sein, daß die Komponenten in diesem Solvens nur teilweise löslich sind, die Reaktionen daher in heterogener Phase ablaufen müssen. Deshalb sind auch nur Ergebnisse aus strikt unter gleichen Bedingungen verlaufenen Parallelansätzen miteinander vergleichbar. Sicherer ist die statistische Auswertung.
3. Die Versuchsdaten lassen keine Beschleunigung des Zerfalls von I durch zugesetztes Cyclohexen (oder Äthyl-vinyläther) erkennen. In Parallelansätzen liegt der mittlere Zerfall sowohl mit als ohne Cyclohexen (unter Vernachlässigung der nebenher ablaufenden Kupplungsreaktion) bei rund 61% (vgl. Vers.Nr. 1,3,5,17 u. 19 mit Nr. 2,4,6,16,18 u. 20).
4. Dichlornorcaran (dessen Ausbeute gaschromatographisch ermittelt wurde) tritt nur dann im Reaktionsprodukt auf, wenn auch im Parallelansatz ohne Cyclohexen ein merklicher Zerfall von I zu beobachten ist. Der Prozentsatz an zerfallenem Lithiumorganyl beträgt stets ein Mehrfaches der Ausbeute an Dichlornorcaran (24% Dichlornorcaran gegenüber 61% Zerfall als Mittel der Versuche Nr. 1,3,5,17 u. 19).
5. Auch die genau ermittelte Stabilität von II in THF¹ erfährt durch Zusatz selbst eines großen molaren Überschusses von Cyclohexen oder Äthyl-vinyläther keine Verminderung, wie der Vergleich mit Reaktionsansätzen lehrt, denen man statt der Olefine gleiche

Volumina Cyclohexan bzw. Äther zumischte oder auf einen Zusatz verzichtete. Chlornorcaran ist freilich auch oberhalb der Zersetzungstemperatur von II ($> -60^{\circ}$) nur in geringer Menge gaschromatographisch nachweisbar.

Wir glauben auf Grund dieser Ergebnisse, daß nur die zerfallenen bzw. zerfallenden Lithium-halogenorganyle I und II zur Reaktion mit Cyclohexen befähigt sind, jedoch auch dann vorwiegend andere Reaktionswege neben der Cyclopropanbildung beschreiten, die nach allgemeiner Erfahrung² nur in unpolaren Medien begünstigt ist. Zwar ist denkbar, daß entsprechende Versuche mit stärker nucleophilen Olefinen zu anderen Resultaten führen würden; doch läßt sich auch die festgestellte⁹, viel geringere Stabilität von I gegenüber II - ein Befund, der eine Vorhersage von Hine bestätigt¹⁰ - zwangloser durch den Zerfall in das besonders stabile Dichlorcarben als durch eine S_N2 -Reaktion am Halogencarbanion deuten, die sich bei II leichter vollziehen sollte als bei I.

Wir untersuchen gegenwärtig u.a. die Frage, ob bei dem Zerfall von α -Halogencarbanionen ein durch Lithiumhalogenid komplexiertes Carben ($>C\dot{I} \cdot LiCl$) als diskrete Zwischenstufe auftritt.

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

Literatur.

- 1 9. Mitteilung über C-Atome mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten.- 8. Mitteilung: G. Köbrich, H.R. Merkle und H. Trapp, Tetrahedron Lett. 1965, vorstehend.
- 2 Ausführliche Darstellungen: J. Hine: "Divalent Carbon", Roland Press, New York 1964; W. Kirmse: "Carbene Chemistry", Academic Press, New York 1964.
- 3 G.L. Closs und J.J. Coyle, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4350 (1962); G.L. Closs und L.E. Closs, Angew.Chem. 74, 431 (1962).
- 4 G.L. Closs und R.A. Moss, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4042 (1964).
- 5 Vgl. W. Kirmse, Angew.Chem. 77, 1 (1965); Angew.Chem.internat. Edit. 4, 1 (1965).
- 6 H.E. Simmons, E.P. Blanchard und R.D. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1347 (1964); G. Wittig und F. Winkler, Chem.Ber. 97, 2146 (1964) sowie dort zitierte Literatur.
- 7 H. Hoberg, Liebigs Ann.Chem. 656, 1 (1962); vgl. auch D.B. Miller, Tetrahedron Lett. 1964, 989.
- 8 W.T. Miller und D.M. Whalen, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2089 (1964).
- 9 G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, Angew.Chem. 76, 536 (1964); Angew.Chem.internat.Edit. 3, 513 (1964).
- 10 J. Hine, l.c.², S. 76.