

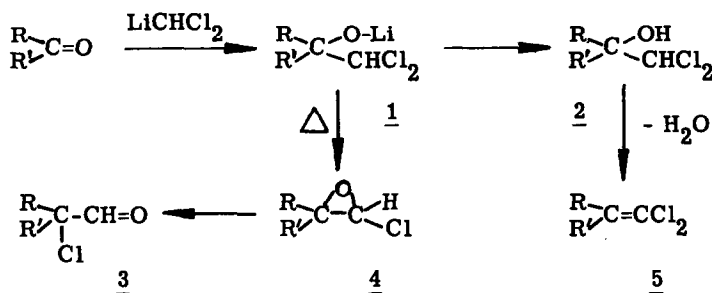
BASENINDUZIERTE UMLAGERUNG TERTIÄRER DICHLORMETHYL-
ALKOXYLATE IN α -CHLORKETON-ENOLATE ¹⁾

Gert Köbrich und Jutta Grosser

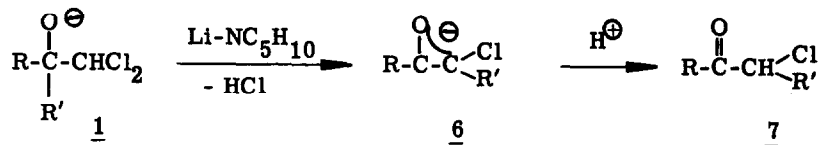
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität D-3 Hannover

(Received in Germany 29 August 1972; received in UK for publication 4 September 1972)

Dichlormethylithium addiert sich an Carbonylverbindungen zu Li-alkoxylaten 1 ²⁻⁴⁾, die thermisch via α -Chloroxirane 4 in α -Chloraldehyde 3 übergehen ⁵⁾ und bei der Hydrolyse die zugehörigen Alkohole 2 bilden, deren Dehydratisierung (für R=R'=Aryl) zu Dichlorolefinen 5 führt ⁴⁾.



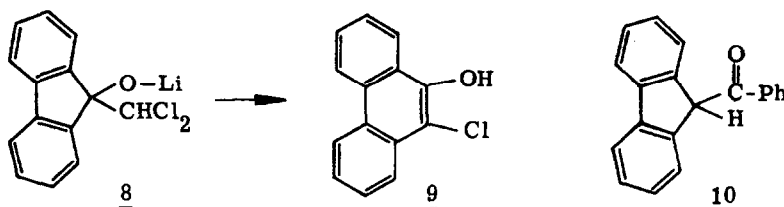
Bei Fortführung dieser Arbeiten fanden wir eine neue carbenoide Umlagerung vom Typ 1 \rightarrow 6. Sie tritt bei der Einwirkung starker Basen auf die Li-alkoxyrate 1 ein und ist auf die Addukte 1 aus Diaryl-, Dialkyl- und Arylalkyl-ketonen anwendbar. Wir geben sie angesichts einer vorläufigen Mitteilung von anderer Seite ⁶⁾ zum gleichen Thema hier kurz bekannt.



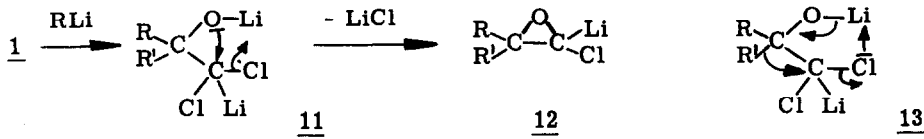
a: R=R'=C₆H₅ b: R=R'=Cyclopropyl c: R=CH₃, R'=C₆H₅

Beste Ausbeuten an umgelagerten α -Chlorketonen 7 entstanden bei mehrstündigem Einwirken von 1.5 Mol-Äqu. Li-piperidid in THF oder Trapp-Mischung bei Raumtemperatur auf die Alkoxyrate 1. Diese werden zweckmäßig aus den Alkoholen 2 und 1 Mol-Äqu. n-BuLi bei tiefer Temperatur bereitet. Praktisch versetzt man daher die Substrate 2 zwischen -70° und -100° mit 1.5 Mol-Äqu. Piperidin und 2.5 Mol-Äqu. n-BuLi und rührt die Mischung danach 3 Stdn. (bei 1b: über Nacht) bei 25° weiter, bevor man hydrolysiert. Aus 1a resultieren so 87% reines 7a, aus 1b 70% flüssiges 7b ($n_D^{20} = 1.4810$, die Struktur ist analytisch und spektroskopisch gesichert). Das aus 1c zu 56% gewonnene 7c belegt die bevorzugte Umlagerung der Phenylgruppe gegenüber dem Alkylrest.

Das Fluorenon-Dichlormethylithium-Addukt 8 wird unter gleichen Bedingungen zum Phenanthrol 9 umgelagert (Ausb. 44%).

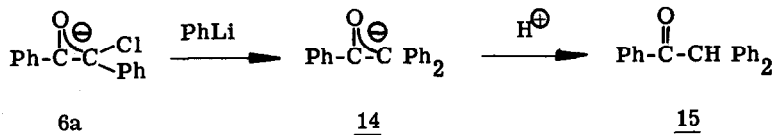


Zum Mechanismus: Die skizzierte Umlagerung verläuft rascher als die thermische Isomerisierung 1 \rightarrow 3, daher scheiden 3 und 4 als Zwischenstufen aus. Erster Schritt ist vielmehr die Metallierung von 1 zum Carbenoid 11. Sie vollzieht sich, wie die zögernde Umsetzung von 1a mit n-BuLi bei -70° zeigt, langsamer als die von Dichlormethan^{3,4} (+I-Effekt der Alkoxyatgruppe). Zudem sind die Carbenoide 11 bedeutend instabiler als etwa Dichlormethylithium und waren daher bislang nicht direkt faßbar. Ursache der Instabilität ist entweder die Isomerisierungsfreudigkeit per se, die im Sinne von Formel 13 durch die vom Li ausgehende elektrophile Zugwirkung auf das Halogen am Carbenoid-Kohlenstoff unterstützt werden könnte, oder aber ein (nucleophiler) Nachbargruppeneffekt des Alkoxyat-Sauerstoffatoms, wobei das lithiierte α -Chloroxiran 12 als umlagerungsauslösende Zwischenstufe auftritt. Der zweiten Alternative geben wir aufgrund eines Parallelfalles⁸⁾ vorbehaltlich einer



eingeleiteten experimentellen Prüfung den Vorzug.

Für die Umlagerung $\underline{1} \rightarrow \underline{6}$ sind anstelle von Li-Piperidid auch Lithiumorganyle verwendbar, jedoch treten mit ihnen Sekundärreaktionen stärker hervor. Beispielsweise erhält man aus $\underline{1a}$ mit 1 Mol-Äqu. Phenyllithium nur noch 60% (mit n-BuLi: 31%) $\underline{7a}$, mit 3 Mol-Äqu. hingegen 70% Benzhydryl-phenylketon ($\underline{15}$) und aus $\underline{8}$ mit 2 Mol-Äqu. Phenyllithium sinngemäß 39% 9-Benzoylfloren ($\underline{10}$). Im Kontrollversuch liefert $\underline{7a}$ mit Phenyllithium (2 Mol-Äqu.) nach Hydrolyse 30% $\underline{15}$. Damit ist folgende - gleichfalls carbenoide - Umsetzung wahrscheinlich:



Ob sie durch direkten Cl/Phenyl-Austausch (vgl. Lit. ⁷⁾) oder durch eine zweite Arylwanderung zu einer Keten-Zwischenstufe (wie die Isolierung von $\underline{10}$ nahelegt) zustandekommt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Die Bildung von $\underline{10}$ und $\underline{15}$ ist alternativ auch ohne eine Isomerisierung als direkter Cl/Phenyl-Austausch am Carbenoid $\underline{11}$ und damit als Konkurrenzreaktion zur Umlagerung $\underline{1} \rightarrow \underline{6}$ formulierbar. Diese reizvollen mechanistischen Verzahnungen sind uns Anlaß, den hier umrissenen Fragenkomplex eingehend zu untersuchen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Bereitstellung von Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1) Stabile Carbenoide 49 - 48. Mitteilung: G.Köbrich, G.Reitz und U.Schumacher, Chem.Ber. 105, 1674 (1972)
- 2) G.Köbrich, Angew.Chem. 84, 557 (1972) (Übersicht)
- 3) G.Köbrich, K.Flory und W.Drischel, Angew.Chem. 76, 536 (1964)
- 4) G.Köbrich, H.Trapp, K.Flory und W.Drischel, Chem.Ber. 99, 689 (1966),
G.Köbrich, H.Trapp und I.Hornke, Chem.Ber. 100, 961 (1966)
- 5) G.Köbrich und W.Werner, Tetrahedron Lett. 1969, 2181
- 6) J.Villieras, C.Bacquet und J.F.Normant, J.Organomet.Chem. 40, C1 (1972)
- 7) G.Köbrich und H.R.Merkle, Chem.Ber. 99, 1782 (1966)
- 8) G.Köbrich und H.Trapp, Chem.Ber. 99, 680 (1966)