

STABILE CARBENOIDE—XXX¹

CHLORMETHYLLITHIUM UND BROMCHLORMETHYLLITHIUM

G. KÖBRICH und R. H. FISCHER

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

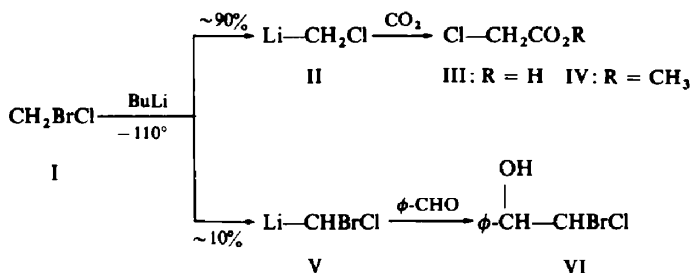
(Received in Germany 30 November 1967; accepted for publication 12 January 1968)

Zusammenfassung—Das zerfallsfreudige Chlormethylolithium (II) bildet sich neben LiCHBrCl aus Bromchlormethan und Butyllithium bei -110° . Die Stabilitätsfolge $\text{Li}-\text{CH}_2\text{Cl} \ll \text{Li}-\text{CHCl}_2 > \text{Li}-\text{CCl}_3$ wird gedeutet.

Abstract—The very unstable chloromethylolithium is formed from bromochloromethane and butyllithium at -110° besides LiCHBrCl. An interpretation for the stability sequence $\text{Li}-\text{CH}_2\text{Cl} \ll \text{Li}-\text{CHCl}_2 > \text{Li}-\text{CCl}_3$ is offered.

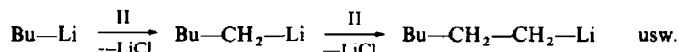
CHLORMETHYLLITHIUM (II), einfachster Vertreter der Carbenoide, ist bislang unbekannt, seine Darstellung mehrfach misslungen.^{2,3}

Wir konnten die sehr instabile Verbindung fassen, als wir Bromchlormethan (I) bei -110° in Trapp-Mischung mit n-Butyllithium (BuLi) zur Reaktion brachten. Die in weniger als einer Stunde praktisch vollständige Umsetzung führte bei nachfolgender Carboxylierung und Diazomethanveresterung der resultierenden Säurefraktion zu Chloressigsäuremethylester (IV) (Ausb. 4–7.5%), der mit authentischem Material identifiziert wurde und aus Chlormethylolithium (II) entstanden sein muss. Ein zweiter, gaschromatographisch erkennbarer Ester war Bromchloressigsäuremethylester und aus Bromchlormethylolithium (V) hervorgegangen. Dass dieses Carbenoid tatsächlich im Metallierungsgemisch vorlag, wurde ausserdem durch sein massenspektrometrisch identifiziertes Benzaldehydaddukt VI (Roh-Ausb. 10%) nachgewiesen.



Die Ursache für die niedrigen Gesamtausbeuten an Carbenoid-Abgangprodukten ergibt sich aus Art und Menge des freigesetzten Lithiumhalogenids: 75–85% LiCl neben 3% LiBr. Da alle anderen plausiblen Reaktionen, wie die Thermolyse von V, die Kupplung des Substrates I oder des Carbenoids V mit BuLi, wie auch die Kupplung

der Carbenoide II und V mit dem beim Brom/Lithium-Austausch gebildeten n-Butylbromid, überwiegend bzw. ausschliesslich LiBr freisetzen müssten, dürfte die Hauptmenge des nachgewiesenen Lithiumchlorids auf Sekundärreaktionen des Chlormethylithiums (II) zurückgehen. Dabei ist vor allem an eine—nicht nachgewiesene—Cl/Bu-Substitution mit BuLi gemäss

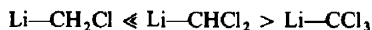


zu höherhomologen Lithiumalkylen zu denken, welche nachfolgend die gleichen Rollen wie BuLi übernehmen könnten.

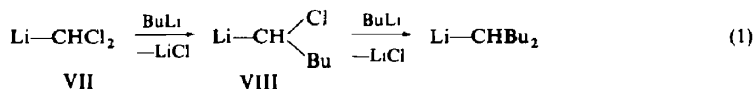
Aber auch der die Metallierung überlebende Chlormethylithium-Anteil liess sich nur unmittelbar danach als Ester IV nachweisen und war bereits nach einer weiteren Stde. bei -110° fast verschwunden. Für diesen Zerfall machen wir eine dimerisierende α -Eliminierung zu Äthylen verantwortlich, welches zu 4% in Form des Dibromides gefasst wurde.

Ersetzte man den Petroläther im Solvensgemisch durch Cyclohexen, so liess sich im Produkt gaschromatographisch kein Norcaran aufspüren; Chlormethylithium (II) ist demnach unter den gewählten Bedingungen nicht zur Cyclopropanierung befähigt.*

Nach den experimentellen Befunden setzt sich Bromchlormethan mit BuLi zu etwa 90% unter Br/Li-Tausch und zu rund 10% unter Metallierung um. Das aus der Metallierung hervorgehende Bromchlormethylithium (V) ist bei -110° weitgehend (vermutlich völlig) stabil, wie in Analogie zum Dichlormethylithium⁵ und Dibrommethylithium⁶ zu erwarten war. Dagegen ist das aus dem Br/Li-Tausch resultierende II bereits bei -110° zu carbenoiden Reaktionen (jedoch nicht zur Cyclopropanierung) fähig, seine Beständigkeit in die Reihe



einzuordnen. Es ist klar, dass diese Reihe nicht die—von links nach rechts zunehmende—Bildungsbereitschaft der formal zugrundeliegenden Carbene widerspiegelt. Dies stützt unsere Annahme,⁷ dass nucleophile Substitutionen an Carbenoiden insbesondere bei stark nucleophilen Reaktionspartnern einem S_N2 -Mechanismus folgen können, wie bei der Verdrängung von Chlorid aus Dichlormethylithium durch BuLi zuerst gezeigt wurde.⁵ Die leichtere Chloridsubstitution an II als einer Monochlorverbindung im Vergleich mit der Dichlorverbindung VII ist nicht ohne Parallele: Auch das nach Gleich. 1 gebildete α -Chlorpentyllithium (VIII) tauscht sein Halogen leichter aus als VII; daher ist der erste Reaktionsschritt dieser vielstufigen Umsetzung geschwindigkeitsbestimmend und das Intermediat VIII (bei -74°) nicht fassbar.⁵



Das Stabilitätsmaximum beim Dichlormethylithium kann im Einklang mit früheren Befunden^{5,8} so erklärt werden, dass VII eine S_N2 -Reaktion weniger leicht

* Aus Chlormethan und Phenylnatrium entstehen mit zugesetzten Olefinen unter an sich für Cyclopropanierungen günstigen Bedingungen gleichfalls nur geringe Mengen an Cyclopropanen.⁴

erleidet als eine Monochlorverbindung, sich aber zum anderen auch der S_N1 -ähnlichen Präionisation zu einem Carbenkomplex widersetzt, der beim Trichlormethylithium leichter möglich ist. Der zweite Teil dieser Annahme ist eine—für die Untersuchungsbedingungen wohl wirklichkeitsnähere—Modifizierung der Aussage, dass sich Dichlorcarben leichter bildet als Chlorcarben.^{9, 10}

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur allgem. Arbeitstechnik vgl. I.c.¹ und dort angeführte Lit.

(1) Nachweis von Chlormethylithium (II)

Bromchlormethan (2 ccm; 3.95 g, 30.5 mMol) (über Molekularsieb getrocknet, gaschromatographisch rein) in 96 ccm Trapp-Mischung versetzte man unter Rühren bei $-110^\circ (\pm 2^\circ)$ innerhalb von 35 Min. mit 31 mMol BuLi (1.8 m) und carboxylierte nach weiteren 7 Min. bei der gleichen Temp. Nach weiteren 90 Min. liess man auf Raumtemp. kommen und veresterte den bei üblicher Aufarbeitung resultierenden Säureauszug (2.5 g, im Parallelansatz 1.9 g) mit ätherischem Diazomethan. Diese Mischung (1.2 bzw. 0.97 g) zeigte im Gaschromatogramm (SE 30 und APL-Säule, 50–200°, 6°/Min.) neben Lösungsmittelpeaks drei Hauptpeaks, deren erster von Chloressigsäuremethylester herrührte (Mischchromatogramme an mehreren Säulen); Ausb. 7.5 bzw. 4% (mit Diphenyl in Benzol als innerem Standard ermittelt). Der zweite, stärkste Peak signalisierte Valeriansäuremethylester (aus unumgesetztem BuLi; er trat nur noch angedeutet bei einem Ansatz auf, bei dem man 40 mMol I mit 31 mMol BuLi umsetzte und nach 20 Min. Wartezeit carboxylierte; Identifizierung durch Mischchromatogramme). Der dritte Peak rührte von Bromchloressigsäuremethylester her.

(2) Nachweis von Bromchlormethylithium (V)

Verbindung I (2 ccm; 30.5 mMol) wurde in 80 ccm THF und 15 ccm Äther nach (1) in 54 Min. mit 27 mMol BuLi und nach 1 Stde. Wartezeit bei -102 bis -105° unter Rühren innerhalb von 48 Min. mit 3.18 g (30 mMol) Benzaldehyd in 30 ccm THF versetzt. Nach einer weiteren Stde. liess man auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte. Im wässr. Auszug wurden durch potentiometr. Titration mit $n/10$ AgNO₃ 23 mMol LiCl (85%, bez. auf BuLi) nachgewiesen. Die klare organische Phase wusch man mit 40-proz. NaHSO₃, danach mit Wasser, trocknete (MgSO₄) und chromatographierte das nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende rote Öl (1.4 g) mit Benzol an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-St. III): 0.64 g gelbes Öl, welches laut Gaschromatogramm (5% SE 30-Säule, 1.5 m) nur eine Hauptkomponente (VI) enthält: Roh-Ausb. 10%, IR (Kapillarfilm) 3420 cm⁻¹ (OH). Massenspektrum (Atlas CH 4; 70 eV): m/e 234, 236, 238 (100:138:31; Ber. 100:130:31.9¹¹) (M⁺, 4%), 217, 219, 221 (M⁺-OH, <1%), 127, 129, 131 (CHBrCl⁺, 1%), 107 (C₆H₅CHOH⁺, 100%).

(3) Nachweis von Äthylen

Eine aus 4 ccm (61 mMol) I in 96 ccm Trapp-Mischung und 60 mMol BuLi bei -110° nach (1) bereitete Mischung versetzte man nach halbstgd. Wartezeit in 1 Stde. mit 8 g (50 mMol) Brom in 30 ccm CCl₄ [Temp. $-100^\circ (\pm 5^\circ)$] und liess anschliessend auf Raumtemp. kommen. Man schüttelte mit 40 ccm 40-proz. wässr. NaHSO₃ und danach viermal mit Wasser aus, trocknete (MgSO₄) und destillierte die bis 100° (760 Torr) übergehenden Anteile über eine mit Raschig-Ringen beschickte Kolonne ab. Die bei 100–110° übergehende Fraktion (0.68 g) enthielt neben BuBr 1.2-Dibromäthan (Ausb. 4%, bez. auf 60 mMol), welches durch Mischchromatogramme an vier Säulen identifiziert wurde. Die Verbindung war auch dann nachweisbar, wenn man das Metallierungsgemisch vor der Bromzugabe zunächst methanolisierte.

(4) Umsetzung in Gegenwart von Cyclohexen

Eine Lösung von 2 ccm I in 65 ccm THF, 16 ccm Äther und 16 ccm Cyclohexen versetzte man in 80 Min. bei -108° bis -110° mit 30 mMol BuLi, belies 1 Stde. und carboxylierte. Nach üblicher Aufarbeitung wurde in der wässr. Phase LiCl (75%) neben LiBr (3.1%), im Diazomethan-veresterten Säureauszug IV (1%) neben Bromchloressigsäuremethylester (Mischchromatogramme mit authent. Material⁶ an drei verschiedenen Säulen) und im Neutralteil die Abwesenheit von Norcaran anhand von Vergleichssubstanz festgestellt (Gaschromatogramme). Im Parallelversuch ersetzte man das Cyclohexen durch ein

gleiches Vol. Petroläther und erhielt ein qualitativ und quantitativ gleiches Estergemisch. Das Gaschromatogramm des Neutralteiles entsprach (abgesehen von der durch das veränderte Solvens bedingten Abweichung) dem des Vergleichsansatzes. Die wässr. Phase enthielt 76% LiCl und 2-4% LiBr.

Danksagung—Herrn Dr. Chr. Wünsche, Heidelberg, danken wir für die Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹ XXIX. Mitteilung: G. Köbrich und W. Goyert, *Tetrahedron* **24**, 4327 (1968), voranstehend.
- ² Iodmethyllithium: G. Wittig und F. Wingler, *Chem. Ber.* **97**, 2139 (1964).
- ³ K. Flory, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964.
- ⁴ L. Friedman und J. G. Berger, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5758 (1960).
- ⁵ G. Köbrich und H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **99**, 1782 (1966).
- ⁶ G. Köbrich und R. H. Fischer, in Vorbereitung.
- ⁷ G. Köbrich, *et al. Angew. Chem.* **79**, 15 (1967).
- ⁸ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **99**, 1793 (1966).
- ⁹ J. Hine, *Divalent Carbon*, S. 76. Academic Press, New York (1964).
- ¹⁰ G. Köbrich, K. Flory und W. Drischel, *Angew. Chem.* **76**, 536 (1964); G. Köbrich, K. Flory und H. R. Merkle, *Tetrahedron Letters* 973 (1965).
- ¹¹ R. M. Silverstein und G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 2. Aufl., S. 29. Wiley, New York (1967).