

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 1 · SEITE 1–64

7. JANUAR 1965

## Zwischenstufen der $\alpha$ -Eliminierung [\*]

VON PROF. DR. W. KIRMSE

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN

$\alpha$ -Eliminierung bedeutet das Entfernen zweier Substituenten vom gleichen Kohlenstoffatom. Die heutige Kenntnis solcher Reaktionen, ihrer Zwischenstufen und Endprodukte, wird zusammengefaßt. Die Frage nach dem Auftreten von Carbenen und nach der Rolle metallorganischer (Carbanion-)Zwischenstufen steht dabei im Mittelpunkt.

### 1. Einleitung

Eliminierungsreaktionen nehmen in der präparativen und theoretischen organischen Chemie breiten Raum ein. Die  $\alpha$ - oder 1.1-Eliminierung stand dabei lange im Schatten der vertrauteren und besser untersuchten  $\beta$ -oder 1.2-Eliminierung [1]. Davon zeugt die knappe Behandlung der  $\alpha$ -Eliminierung selbst in modernen Lehrbüchern. Andererseits läßt sich das Interesse an  $\alpha$ -Eliminierungen weit zurückverfolgen. Versuche zur Darstellung von Methylen aus Methanol [2], Methylchlorid [3] und Methylenjodid [4] wurden zu einer Zeit unternommen, als die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs noch nicht gesichert war. Unter dem Eindruck seiner Arbeiten über Isonitrile und Knallsäurederivate veröffentlichte Nef [5] 1897 eine „allgemeine Methylentheorie“, welche alle Substitutionen als Folge von  $\alpha$ -Eliminierung und Addition erklären wollte. Übertriebene Verallgemeinerung brachte diese Vorstellung in Mißkredit; erst in neuerer Zeit konnte sie in Sonderfällen rehabilitiert werden. Ver einzelte Hinweise auf  $\alpha$ -Eliminierungen finden sich in Arbeiten Löbs [6], Staudingers [7] und Ingolds [8].

[\*] Erweiterte Fassung von Vorträgen, die der Autor in Gießen, München, Freiburg, Darmstadt, Heidelberg und Braunschweig gehalten hat.

[1] Neuere Zusammenfassungen: J. F. Bennett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962); R. F. Hudson, Chimia 16, 173 (1962); D. V. Banthorpe: Elimination Reactions. Elsevier, Amsterdam 1963.

[2] J. B. Dumas, Ann. Chim. Physique [2] 58, 28 (1835); H. V. Regnault, ibid. [2] 71, 427 (1839).

[3] A. Perrot, Liebigs Ann. Chem. 101, 374 (1857).

[4] A. M. Butlerov, Liebigs Ann. Chem. 120, 356 (1861).

[5] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 298, 202 (1897).

[6] W. Löb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 903 (1901); Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3059 (1903).

[7] H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2197 (1911); 45, 501 (1912).

[8] C. K. Ingold u. J. A. Jessop, J. chem. Soc. (London) 1930, 709.

Die Entwicklung der Carben-Chemie [9] gab neue Impulse, da die  $\alpha$ -Eliminierung als möglicher Weg zu „energiearmen“ Carbenen interessant wurde. Die Resultate interpretierte man zunächst vereinfachend als Carben-Reaktionen; bald zeigte sich jedoch, daß auch metallorganische (Carbanion-)Zwischenstufen eine wichtige Rolle spielen können. Gelegentlich wurde das Auftreten von Carbenen gänzlich abgelehnt [10]. Eine kritische Übersicht unter Einschluß eigener, zum Teil unveröffentlichter Versuche soll zur Klärung dieser Fragen beitragen.

### 2. Solvolyse von Trihalogenmethanen

Die Umsetzung von Trihalogenmethanen (Haloformen) mit Basen gehört dank der ausgezeichneten Arbeiten Hines und seiner Schule zu den bestuntersuchten  $\alpha$ -Eliminierungen. Die wichtigsten Ergebnisse werden hier kurz zusammengefaßt, da sie viele Probleme der  $\alpha$ -Eliminierung besonders übersichtlich bieten.

Bei fluor-freien Trihalogenmethanen ist der basenkatalysierte H-D-Austausch 10<sup>3</sup>- bis 10<sup>5</sup>-mal rascher als alle weiteren Reaktionen [11–15]. Die Solvolyse wird dem

[9] J. Hine: Divalent Carbon. Ronald Press, New York 1964; W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964.

[10] H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1 (1962).

[11] J. Hine, R. C. Peek jr. u. B. D. Oakes, J. Amer. chem. Soc. 76, 827 (1954).

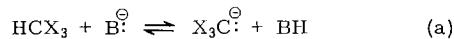
[12] J. Hine u. N. W. Burske, J. Amer. chem. Soc. 78, 3337 (1956).

[13] J. Hine, N. W. Burske, M. Hine u. P. B. Langford, J. Amer. chem. Soc. 79, 1406 (1957).

[14] J. Hine u. P. B. Langford, J. Amer. chem. Soc. 79, 5497 (1957).

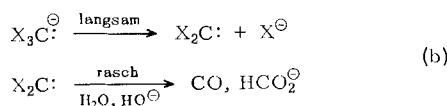
[15] J. Hine, R. Butterworth u. P. B. Langford, J. Amer. chem. Soc. 80, 819 (1958).

nach durch die rasche und reversible Bildung eines Trihalogen-Carbanions eingeleitet [Gl. (a)].

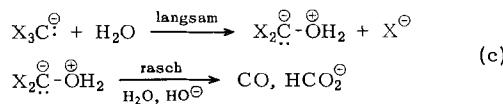


Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Solvolysen ist unter den Folgereaktionen des Trihalogen-Carbanions zu suchen. Es gibt zwei Möglichkeiten, die den kinetischen Daten (einer Reaktion erster Ordnung bezüglich Trihalogenmethan und Base [16,17]) entsprechen:

α) Eine langsame  $S_N1$ -Reaktion des Trihalogen-Carbanions zu einem Dihalogencarben, gefolgt von einer raschen Umsetzung des Carbens zu Kohlenoxyd und Formiat (deren Ablauf für unsere Betrachtung unwesentlich ist), gemäß Gleichung (b).



β) Eine langsame  $S_N2$ -Reaktion am Trihalogen-Carbanion, gemäß Gleichung (c).



Im Carben-Mechanismus (b) findet der nucleophile Angriff nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt statt; in Mechanismus (c) ist der nucleophile Angriff zugleich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Man kann daher zwischen (b) und (c) durch den Einfluß zugesetzter Anionen  $\text{X}^\ominus$  auf die Kinetik unterscheiden. In (c) sind Ausgangs- und Endprodukte der Substitution  $\text{X}^\ominus + \text{X}_3\text{C}^\ominus \rightarrow \text{X}^\ominus + \text{X}_3\text{C}^\ominus$  identisch; eine solche Reaktion kann sich kinetisch nicht bemerkbar machen. In (b) bedeutet dagegen  $\text{X}^\ominus + :\text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_3\text{C}^\ominus$  eine Umkehrung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, also eine Verringerung der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit. Ein solcher Effekt zugesetzter Halogenid-Ionen wurde tatsächlich beobachtet [17]. Nucleophile Anionen greifen demnach in die Reaktion von Trihalogenmethanen mit Basen zumindest teilweise durch Addition an das intermediäre Carben ein.

Bei Zusatz von Olefinen, zweckmäßig in protonen-freien Medien, kommt es zur Bildung von 1,1-Dihalogencyclopropanen [siehe Reaktion (d)] [9, 18, 19]. Wie Konkurrenzversuche zeigten, fungiert hierbei das Olefin als nucleophiles Agens (Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Elektronendichte der C=C-Bindung). In Analogie zum Verhalten nucleophiler Anionen konnte man annehmen, daß auch die Olefine mit dem Dihalogencarben und nicht mit dem Trihalogen-Carbanion reagieren. Neueste Beobachtungen,

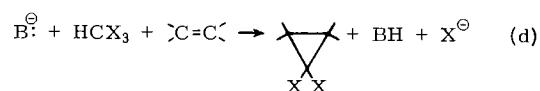
[16] J. Hine, J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 (1950).

[17] J. Hine u. A. M. Dowell jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 2688 (1954).

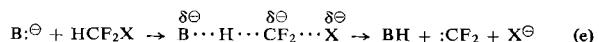
[18] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

[19] P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. 78, 3409 (1956).

wonach bei tiefen Temperaturen beständiges Trichlor-methylolithium als elektrophiles Agens Olefine angreift [20], erschüttern diese Vorstellung.



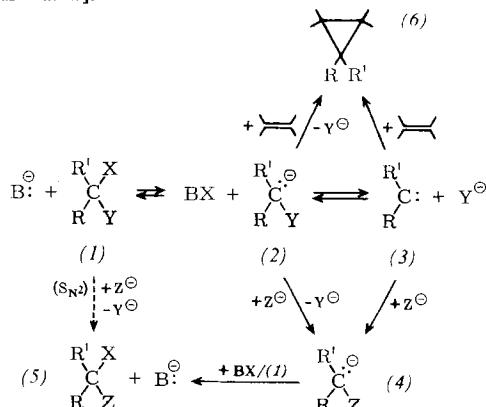
Eine Sonderstellung nehmen Trihalogenmethane mit zwei Fluor-Substituenten ein. Diese Verbindungen solvolysieren unerwartet rasch und ohne H-D-Austausch [14, 21, 22]. Wie aus dem Verhalten monofluorierter Trihalogenmethane hervorgeht [13, 23], erschwert Fluor die Carbanion-Bildung, stabilisiert aber das Carben. Hine vermutet daher bei difluorierten Trihalogenmethanen eine synchrone  $\alpha$ -Eliminierung. Die energetisch ungünstige Stufe des Trihalogen-Carbanions wird umgangen und direkt das relativ stabile Difluorcarben gebildet [Gl. (e)].



Difluormethyl-phenylsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{CHF}_2$ , folgt dagegen dem Zweistufen-Mechanismus (Stabilisierung des Carbanions!) [24].

### 3. Schema der $\alpha$ -Eliminierung

Vom Sonderfall der Trihalogenmethan-Solvolysen ausgehend, soll ein Schema der  $\alpha$ -Eliminierung aufgestellt und auf seine allgemeine Anwendbarkeit geprüft werden [siehe Schema 1].



Schema 1. Allgemeines Prinzip der  $\alpha$ -Eliminierung

Zwei Substituenten am reagierenden Kohlenstoffatom ( $\text{R}, \text{R}'$ ) nehmen an der  $\alpha$ -Eliminierung nicht unmittelbar teil. Eine Gruppe ( $\text{X}$ ) kann mit einer Base ( $\text{B}^\ominus$ ) kationisch abgelöst werden, ein zweiter Substituent ( $\text{Y}$ ) vermag als Anion auszutreten. Verlaufen diese beiden Schritte nacheinander, so tritt eine metallorganische (oder Carbanion-)Zwischenstufe (2) auf. Wie das Beispiel der difluorierten Trihalogenmethane lehrt, ist auch eine direkte Bildung des Carbens (3) aus (1) möglich. Im Endergebnis führen diese Reaktionen zu Substitutionsprodukten (5) und/oder zu Olefin-Addukten (6). Hinzu kommen in einigen Fällen Dimere,  $\text{RR}'\text{C}=\text{CRR}'$ .

[20] W. T. Miller jr. u. D. M. Whalen, J. Amer. chem. Soc. 86, 2089 (1964).

[21] J. Hine u. J. J. Porter, J. Amer. chem. Soc. 79, 5493 (1957).

[22] J. Hine u. A. D. Ketley, J. org. Chemistry 25, 606 (1960).

[23] J. Hine u. S. J. Ehrenson, J. Amer. chem. Soc. 80, 824 (1958).

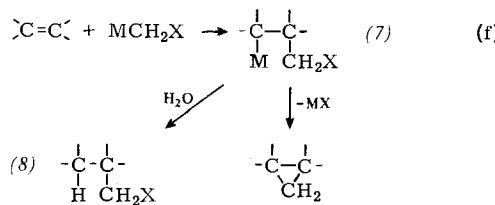
[24] J. Hine u. J. J. Porter, J. Amer. chem. Soc. 82, 6178 (1960).

Alle Endprodukte können von den Zwischenstufen (2) oder (3) abgeleitet werden.

Ein nucleophiles Agens  $Z^-$  kann durch Addition an das Carben (3) oder durch Substitution an (2) eine neue metall-organische (Carbanion-)Zwischenstufe (4) liefern. Durch Aufnahme von X geht diese in das Substitutionsprodukt (5) über. Auch direkte Substitution am Ausgangsmaterial (1) kann zu (5) führen. Diese Alternative ist meist relativ leicht auszuschließen. Viel schwieriger ist zwischen einem Verlauf über (2) oder über (3) zu unterscheiden. Die Trihalogenmethan-Solvolyse bietet ein Beispiel für die Addition nucleophiler Agentien an Carbene. Andererseits ist das Halogen in Halogenmethyl-Derivaten des Zinks [25, 26], des Aluminiums [10, 26] und des Quecksilbers [27] sehr leicht nucleophil substituierbar. Mit einer analogen Reaktion ist daher auch bei unbeständigen Zwischenstufen des Typs (2) zu rechnen.

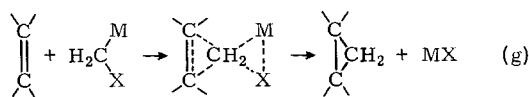
Ebenso mehrdeutig ist die Herkunft der Olefin-Addukte (6). Photolyse und Thermolyse von Diazoverbindungen erweisen zweifelsfrei die Fähigkeit der Carbene, sich an Olefine zu addieren. Jedoch führen auch Halogenmethylderivate des Zinks  $[JCH_2ZnJ, (ClCH_2)_2Zn]$  [28, 29], des Aluminiums [10]  $(R_2AlCH_2X)$  und weiterer Metalle [29] Olefine in Cyclopropanederivate über. Ein vorgelagerter Zerfall in Metallhalogenid und Carben konnte mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Der Verlauf dieser metallorganischen Cyclopropan-Synthesen ist umstritten. *Hoberg* [10] postulierte einen Zweistufen-Mechanismus (f) und stützte ihn durch die Isolierung von Hydrolyseprodukten (8) der Zwischenstufen (7). Die strenge Stereospezifität der Cyclopropan-Bildung fordert von *Hobergs* Mechanismus (f) nicht nur



eine stereospezifische Addition und Eliminierung, sondern auch Konfigurationsstabilität der Zwischenstufe (7). (Die aus *cis/trans*-isomeren Olefinen erhaltenen Addukte (7) sind Diastereomere).

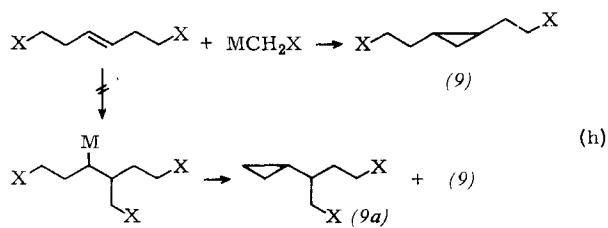
Wittig [29], Simmons [28] und Closs [30] formulieren einen einstufigen Mechanismus (g), der dem metallorganischen Reagens die Rolle eines „Carben-Komplexes“ zuweist.



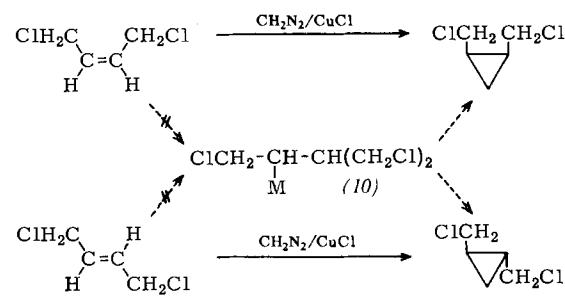
Dieser Mechanismus erklärt zwangsläufig die Stereospezifität und das elektrophile Verhalten von  $\text{MCH}_2\text{X}$ . Überzeugend für (g) spricht die Umsetzung von 1,6-Dihalogen-3-hexenen mit Halogenmethyl-Derivaten des Zinks

- [25] G. Wittig u. F. Wiegler, Liebigs Ann. Chem. 656, 18 (1962).
  - [26] H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 15 (1962).
  - [27] A. Ledwith u. L. Phillipps, J. chem. Soc. (London) 1962, 3796.
  - [28] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 (1958); H. E. Simmons u. E. P. Blanchard, ibid. 86, 1337, 1347 (1964).
  - [29] G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961).
  - [30] G. L. Closs u. L. E. Closs, Angew. Chem. 74, 431 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 334 (1962).

[31], die nur das nach (g) erwartete Cyclopropanderivat (9) liefert, nicht aber auch das nach (f) geforderte Isomere (9a) [siehe Gl. (h)].



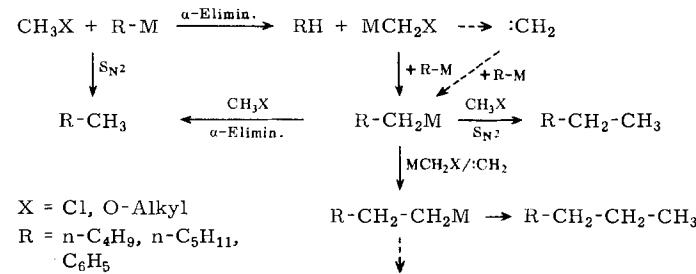
Auch die durch Kupferchlorid katalysierte Reaktion von Diazomethan mit Olefinen [32] verläuft nicht über Zwischenstufen vom Typ (7). *cis*- und *trans*-1,4-Dichlorbut-2-en ergaben nach Gleichung (g) stereospezifisch *cis*- und *trans*-1,2-Chlormethylcyclopropan [33], während nach (f) über eine gemeinsame Zwischenstufe (10) identische Isomerengemische entstehen sollten [siehe Schema 2].



**Schema 2. Durch CuCl katalysierte Reaktion von Diazomethan mit Olefinen.**

## 4. Methyl- und Methylenderivate

Versuche zur Bildung von Methylen durch  $\alpha$ -Eliminierung aus Methyl-alkyläthern und Butyllithium [34], sowie aus Methylchlorid und Phenylnatrium [35] oder Amylnatrium [36] führten zu homologen Kohlenwasser-



### Schema 3. Homologe Kohlenwasserstoffe aus Methyläthern oder -halogeniden und metallorganischen Verbindungen.

- [31] *G. Wittig u. F. Wingler*, Chem. Ber., im Druck; *F. Wingler*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964.

[32] *W. v. E. Doering u. W. Roth*, Tetrahedron 19, 715 (1963); *E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison*, Tetrahedron Letters 1963, 673. Vgl. auch die entsprechenden Reaktionen mit Aromaten: *E. Müller et al.*, Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963); 662, 38 (1963); Tetrahedron Letters 1963, 1047, 1501.

[33] *W. Kirmse u. R. B. Hager*, unveröffentlicht.

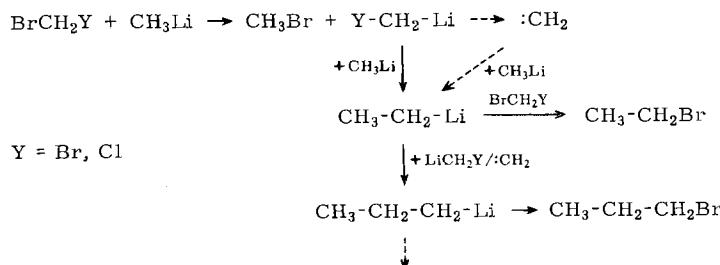
[34] *K. Ziegler u. H. G. Gellert*, Liebigs Ann. Chem. 567, 185 (1950).

[35] *L. Friedman u. H. G. Berger*, J. Amer. chem. Soc. 82, 5758 (1960).

[36] *W. Kirmse u. H. J. Schladetsch*, unveröffentlicht; vgl. Angew. Chem. 73, 540 (1961).

stoffen. Diese sind Substitutionsprodukte im Sinne von Schema 1. Die metallorganische Verbindung fungiert als Base ( $B^{\ominus}$ ) und gleichzeitig als nucleophiles Agens ( $Z^{\ominus}$ ) [siehe Schema 3].

Nur die höheren Homologen ( $R-CH_2-CH_3$  usw.) in Schema 3 sind eindeutig als Produkte einer  $\alpha$ -Eliminierung anzusprechen, während die Kohlenwasserstoffe  $R-CH_3$  vorwiegend durch Wurtz-( $S_N2$ -)Reaktionen entstehen dürften. Für die analoge Umsetzung von Methylenbromid oder Chlorbrommethan mit Methylolithium [37] konnte eine reine  $\alpha$ -Eliminierung, eingeleitet durch Halogen-Metall-Austausch, wahrscheinlich gemacht werden [siehe Schema 4]. (Frühere Versuche mit Phenyllithium [38] erlaubten keine sichere Aussage über den Mechanismus).



Schema 4. Homologe Alkylbromide aus Methylenhalogeniden und metallorganischen Verbindungen.

Bei allen besprochenen  $\alpha$ -Eliminierungen können Olefine in mäßigen Ausbeuten in Cyclopropanderivate übergehen [10, 35, 39]. Dies kann heute nicht mehr als Nachweis für freies Methylen gelten (vgl. Abschn. 3). Die charakteristische Einschiebung in C-H-Bindungen, wie sie mit Methylen aus Diazomethan oder Keten beobachtet wird, bleibt bei den  $\alpha$ -Eliminierungen aus. Freies Methylen in diesen Reaktionen ist sehr unwahrscheinlich.

Ähnliche Probleme weist die Chemie des Chlorcarbens auf. Die Ablösung eines Protons aus Methylenchlorid [siehe Gl. (i)] gelingt erwartungsgemäß leichter als bei Methylchlorid. Alkyllithium-Verbindungen sind geeignete Basen [40], mit Kalium-tert.butylat werden nur schlechte Ausbeuten erhalten [41].



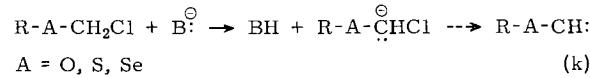
Mit dem System Methylenchlorid/Base erzielte Closs stereospezifische Additionen an Olefine, wobei sich bevorzugt das sterisch stärker behinderte Produkt bildet, sofern Isomere möglich sind [40, 42]. Das Olefin verhält sich auch hier als nucleophiler Partner [43]. Entsprechend wird Benzol schwer angegriffen [41, 44], Phenon-

- [37] W. Kirmse u. B. v. Wedel, Liebigs Ann. Chem. 666, 1 (1963).
- [38] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941).
- [39] W. T. Miller jr. u. C. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 5008 (1959).
- [40] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 (1959); 82, 5723 (1960).
- [41] M. E. Volpin, D. N. Kursanov u. V. G. Dulova, Tetrahedron 8, 33 (1960).
- [42] G. L. Closs, R. A. Moss u. J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. 84, 4985 (1962).
- [43] G. L. Closs u. G. M. Schwartz, J. Amer. chem. Soc. 82, 5729 (1960).
- [44] G. L. Closs u. L. E. Closs, Tetrahedron Letters No. 10, 38 (1960).

late [45], Pyrrol und Indol [46] reagieren erheblich leichter. Aus Methylenchlorid und Triphenylphosphin entsteht ein Ylid [47, 48]. Die Reaktion des Methylenchlorids mit überschüssigem Alkyllithium führt zu Alkylcarbenen und deren Folgeprodukten [49].

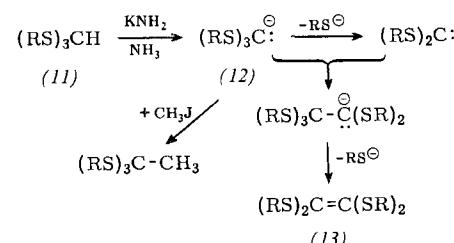
Closs konnte neuerdings Chlordiazomethan in Lösung darstellen und zersetzen [50]. So erzeugtes Chlorcarben war wesentlich reaktiver als das durch  $\alpha$ -Eliminierung gebildete. Dieser Befund lässt Closs vermuten „... that in the  $\alpha$ -elimination a truly free carbene might be bypassed“ [50]. Präziser lässt sich die Situation gegenwärtig nicht beschreiben, da auch der verschiedenen Energieinhalt verschieden erzeugter Zwischenstufen berücksichtigt werden muss. Die kürzlich gelungene Darstellung von Dichlormethylolithium in Lösung bei tiefer Temperatur [51] (Nachweis durch Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen) lässt auf weitere Klärung hoffen.

Die  $\alpha$ -Eliminierung von Chlorwasserstoff aus  $\alpha$ -Chloräthern nach Gleichung (k) erfordert Alkyllithium-Verbindungen (gegebenenfalls tert. Butyllithium, um  $S_N2$ -Reaktionen zurückzudrängen) [52, 53], während für die entsprechenden Schwefel- [54] und Selen-Verbindungen [55] Kalium-tert.butylat ausreicht. Die glatte Addition



der gebildeten Zwischenstufen an Olefine wurde als Carben-Reaktion interpretiert. Die Einwände wurden bereits erörtert.

Bei der Umsetzung von Trithioameisensäure-orthoester (11) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak verriet sich die Carbanion-Stufe (12) durch eine grüne Farbe und konnte durch Alkylierung mit Methyljodid abgefangen werden [56]. Das Hauptprodukt, Tetraäthylthio-äthylen (13) soll aus der Kombination von Diäthylthio-carben mit (12) hervorgehen. Einen unabhängigen Beweis für das Carben gibt es jedoch nicht.



[45] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 599 (1961).

[46] G. L. Closs u. G. M. Schwartz, J. org. Chemistry 26, 2609 (1961).

[47] G. Wittig u. M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 (1960).

[48] D. Seyerth, S. O. Grim u. T. O. Read, J. Amer. chem. Soc. 82, 1510 (1960); 83, 1617 (1961).

[49] G. L. Closs, J. Amer. chem. Soc. 84, 809 (1962).

[50] G. L. Closs u. J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. 84, 4350 (1962).

[51] G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).

[52] U. Schöllkopf u. A. Lerch, Angew. Chem. 73, 27 (1961).

[53] U. Schöllkopf, A. Lerch u. W. Pitteroff, Tetrahedron Letters 1962, 241; Chem. Ber. 97, 636 (1964).

[54] U. Schöllkopf u. G. J. Lehmann, Tetrahedron Letters 1962, 165; U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust u. H. D. Härtl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964).

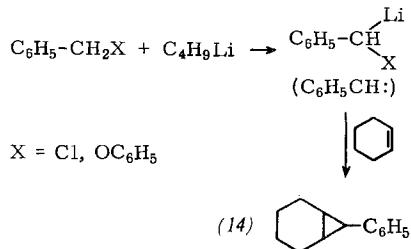
[55] U. Schöllkopf u. H. Küppers, Tetrahedron Letters 1963, 105.

[56] J. Hine, R. P. Bayer u. G. G. Hammer, J. Amer. chem. Soc. 84, 1751 (1962).

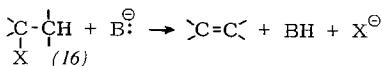
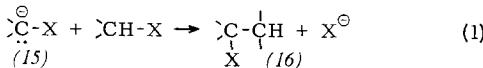
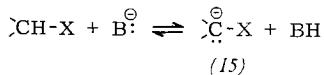
## 5. Benzyl- und Vinylderivate

Nur in wenigen Fällen ließen sich aus Benzylhalogeniden oder -äthern durch Basen Zwischenstufen erzeugen, die an Olefine addiert werden konnten.

Benzhydrylbromid reagierte mit Kaliumamid in Gegenwart von 1-Octen zu 1,1-Diphenyl-2-hexylcyclopropan in 7-proz. Ausbeute [57]. Aus Benzylchlorid, n-Butyllithium und Cyclohexen wurden 14 % 7-Phenylnorcaran (14) erhalten [58]; die



analoge Umsetzung mit Benzyl-phenyläther erbrachte nur 2 % 7-Phenylnorcaran [59]. Bei der Einwirkung von Basen auf Benzylhalogenide entstehen meist Stilbenderivate [\*]. Gute präparative Ergebnisse werden mit Alkaliamiden in flüssigem Ammoniak erzielt [63]. Ein plausibler Reaktionsmechanismus wurde zuerst von Hahn [64] und Kleucker [65] vorgeschlagen. Danach soll das intermediaire Carbanion (15) durch weiteres Benzylhalogenid alkaliert und aus dem „dimeren Halogenid“ (16) Halogenwasserstoff abgespalten werden [siehe Gl. (1)].



Halogenide des Typs (16) konnten in guten Ausbeuten isoliert werden [63], neuerdings sogar aus der Reaktion von Benzylchlorid mit Butyllithium [65a]. Die Substitution (15)  $\rightarrow$  (16) verläuft bei optisch aktivem  $\alpha$ -Phenyläthylchlorid unter Konfigurationsumkehr [66]. Der H-D-Austausch bei 9-Bromfluoren ist rasch gegenüber der Bromwasserstoff-Abspaltung; die Bildungsgeschwindigkeit des Difluorenylidens ist dem Quadrat der 9-Bromfluoren-Konzentration proportional [67].

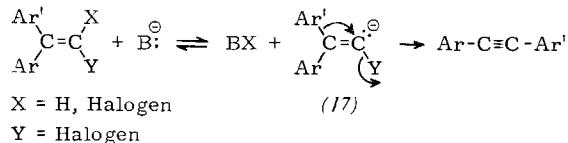
- [57] A. Y. Garner, Dissertation Abstr. 17, 224 (1957).
- [58] G. L. Closs u. L. E. Closs, Tetrahedron Letters No. 24, 26 (1960).
- [59] U. Schöllkopf u. M. Eisert, Liebigs Ann. Chem. 664, 76 (1963).
- [\*] Ältere Beispiele: [60–62].
- [60] C. A. Bischoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2071 (1888).
- [61] P. Walden u. A. Kernbaum, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1958 (1890).
- [62] J. Thiele u. A. Wanscheidt, Liebigs Ann. Chem. 376, 278 (1910).
- [63] Ch. R. Hauser et al., J. Amer. chem. Soc. 78, 1635, 4942 (1956); 79, 3142 (1957).
- [64] G. Hahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2485 (1929).
- [65] E. Kleucker, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2587 (1929).
- [65a] D. F. Hoeg u. D. I. Lusk, J. Amer. chem. Soc. 86, 928 (1964).
- [66] W. R. Brasen, S. W. Kantor, P. S. Skell u. Ch. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 79, 397 (1957).
- [67] D. Bethell, J. chem. Soc. (London) 1963, 666.

Diese Resultate bestätigen den Reaktionsverlauf (1) und schließen eine Carben-Zwischenstufe weitgehend aus. Es gibt jedoch auch Befunde, die sich dem Schema (1) weniger gut einfügen. Benzylchlorid, 4-Nitrobenzylchlorid [68] und 4-Nitrobenzyl-dimethylsulfoniumsalze [69] gehorchen einem Zeitgesetz erster Ordnung in  $\text{CHX}$ - und Basen-Konzentration.

Ein vorgelagerter H-D-Austausch ist nur im letzten Fall eindeutig nachgewiesen [70]. Eine befriedigende Deutung dieser Reaktionen, besonders auch der Isotopieeffekte [68, 69] und des Substituenteneinflusses [69, 70] steht noch aus.

1-Halogen-2,2-diaryläthylene werden durch Alkali-alkoholate [71–73], -hydroxyde [74] oder -amide [75], sowie durch lithiumorganische Verbindungen [76] in Diarylacetylene übergeführt. Die analoge Umwandlung von 1,1-Dihalogen-2,2-diaryläthylenen gelingt mit Lithium [77], Lithiumalkylen [76], Phenyllithium oder Triphenylmethalkalium [78].

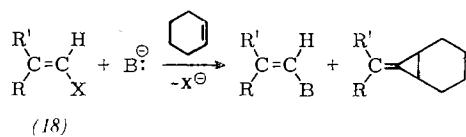
Sorgfältige Untersuchungen über den H-D-Austausch [79], die Stereospezifität der Umlagerung [80, 81] und den Substituenteneinfluß [82] machen es wahrscheinlich, daß die Umlagerung auf der Stufe eines Vinyl-Anions (17) erfolgt und Alkylidencarbene nicht auftreten [83].



1-Halogen-2,2-dialkyläthylene (18) lassen sich nicht in Acetylene umlagern. Beim Behandeln mit Kalium-tert.-butylat [84] oder Phenyllithium [85] wurden Substitution und Olefin-Addition beobachtet. Analog verhält

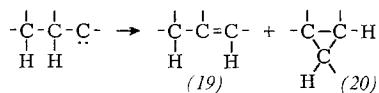
- [68] S. B. Hanna, Y. Iskander u. Y. Riad, J. chem. Soc. (London) 1961, 217.
- [69] C. G. Swain u. E. R. Thornton, J. Amer. chem. Soc. 83, 4033 (1961); J. org. Chemistry 26, 4808 (1961).
- [70] I. Rothberg u. E. R. Thornton, J. Amer. chem. Soc. 85, 1704 (1963); 86, 3296, 3302 (1964).
- [71] P. Fritzsche, Liebigs Ann. Chem. 279, 319 (1894).
- [72] W. P. Buttenberg, Liebigs Ann. Chem. 279, 324 (1894).
- [73] H. Wiechell, Liebigs Ann. Chem. 279, 337 (1894).
- [74] M. M. Tiffeneau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 1374 (1902).
- [75] G. H. Coleman u. R. D. Maxwell, J. Amer. chem. Soc. 56, 132 (1934); 58, 2310 (1936).
- [76] D. Y. Curtin u. E. W. Flynn, J. Amer. chem. Soc. 81, 4714 (1959); D. Y. Curtin u. W. H. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 81, 4719 (1959).
- [77] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 71 (1928).
- [78] F. B. Kirby, W. G. Kofron u. Ch. R. Hauser, J. org. Chemistry 28, 2176 (1963).
- [79] J. G. Pritchard u. A. A. Bothner-By, J. physic. Chem. 64, 1271 (1960).
- [80] A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 77, 3293 (1955).
- [81] D. Y. Curtin, E. W. Flynn u. R. F. Nystrom, Chem. and Ind. 1957, 1453; J. Amer. chem. Soc. 80, 4599 (1958).
- [82] W. M. Jones u. R. Damico, J. Amer. chem. Soc. 85, 2273 (1963).
- [83] G. Köbrich, Angew. Chem., im Druck.
- [84] M. Tanabe u. R. A. Walsh, J. Amer. chem. Soc. 85, 3522 (1963).
- [85] H. Günther u. A. A. Bothner-By, Chem. Ber. 96, 3112 (1963).

sich 1,1-Dibrom-2-methyl-1-propen beim Halogen-Metall-Austausch mit Methylolithium [85a]. Diese Reaktionen erlauben keine Entscheidung zwischen Carben- und Carbanion-Zwischenstufen.



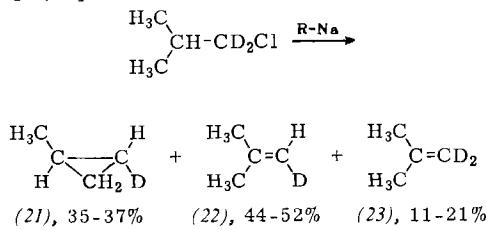
## 6. Halogen- und Dihalogenalkane

Die in den Abschnitten 4 und 5 besprochenen Reaktionen waren nach Schema 1 mehrdeutig. Dagegen erlaubt die  $\alpha$ -Eliminierung an Halogen- und Dihalogenalkanen eine klare Differenzierung der Zwischenstufen. Alkyl- und Dialkylcarbene stabilisieren sich durch intramolekulare Einschiebungen zu Olefinen (19) und Cyclopropanen (20) [9]. Derartige Reaktionen sind bei Carbanionen nicht bekannt und bieten daher ein gutes Indiz für das Auftreten von Carbenen, besonders bei quantitativer Vergleich von Eliminierungsreaktionen mit der Zersetzung von Diazoverbindungen.



### a) $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoff

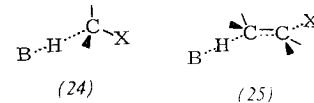
Whitmore erhielt durch Umsetzung von Neopentylchlorid [86, 87] oder Neophylchlorid [\*] [88] mit Natrium oder Natriumalkylen Cyclopropanerivate. Nach neueren Arbeiten [89, 90] bilden sich Cyclopropane auch aus Alkylchloriden mit  $\beta$ -ständigem Wasserstoff. Während Whitmore eine  $\gamma$ -Eliminierung angenommen hatte, ließ sich mit Hilfe D-markierter Verbindungen die  $\alpha$ -Eliminierung nachweisen [89–92]. Aus zweifach  $\alpha$ -deuterierten Alkylchloriden gewonnene Cyclopropanerivate, z. B. (21) enthielten nur ein Deuteriumatom [89, 90].



- [85a] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 526 (1964).  
 [86] F. C. Whitmore, A. H. Popkin, H. I. Bernstein u. J. P. Wilkins, J. Amer. chem. Soc. 63, 124 (1941).  
 [87] F. C. Whitmore u. H. D. Zook, J. Amer. chem. Soc. 64, 1783 (1942).  
 [\*] „Neophyl“ ist eine Kurzform für den 2,2-Dimethyl-2-phenyl-äthyl-Rest.  
 [88] F. C. Whitmore, C. A. Weisgerber u. A. C. Shabica jr., J. Amer. chem. Soc. 65, 1469 (1943).  
 [89] W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 11, 266 (1960).  
 [90] L. Friedman u. J. G. Berger, J. Amer. chem. Soc. 83, 492 (1961).

Die gleichzeitig gebildeten Olefine (22) und (23) bildeten dagegen ein Gemisch einfacher und zweifach deuterierter Verbindungen, d. h. die  $\beta$ -Eliminierung konkurriert in wechselndem Maß mit der  $\alpha$ -Eliminierung. Diese Konkurrenz ist von der Basenstärke abhängig. Mit Lithiumalkylen [89] oder Natriumamid [90] wird eine  $\alpha$ -Eliminierung kaum beobachtet, sofern  $\beta$ -Wasserstoff vorhanden ist. Bei Neopentylchlorid dagegen lässt sich auch mit Natriumamid  $\alpha$ -Eliminierung erreichen [91].

Die Aktivierungsenergie der  $\alpha$ -Eliminierung muß demnach mit wachsender Basenstärke viel rascher abnehmen als die der  $\beta$ -Eliminierung. Die Übergangszustände machen dies plausibel: Die zum Lösen des Wasserstoffs aufzuwendende Energie wird bei der  $\alpha$ -Eliminierung nur kompensiert durch die Energie der neuen Bindung zur angreifenden Base. Diese Bindung wird schon im Übergangszustand (24) relativ fest sein. Hierfür spricht auch der kleine Isotopieeffekt der  $\alpha$ -Eliminierung [89]. Im Übergangszustand der  $\beta$ -Eliminierung (26) wird nicht nur eine B–H-Bindung, sondern auch eine C–C-Bindung neu gebildet. Die B–H-Bindung ist daher



(25)

lockerer (die Reaktion zeigt einen größeren Isotopieeffekt [93]) und liefert einen geringeren Beitrag zur Energiebilanz.

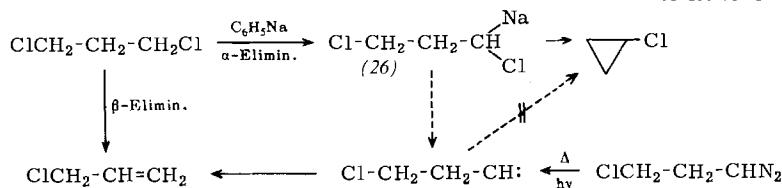
Eine leichtere Lösung der C–X-Bindung begünstigt ebenfalls die  $\beta$ -Eliminierung: Beim Übergang von Alkylchloriden zu -bromiden und -iodiden nimmt (mit gleicher Base) der Anteil der  $\alpha$ -Eliminierung ab [90]. Bei sekundären Alkylchloriden tritt auch mit stärksten Basen nur  $\beta$ -Eliminierung ein [89, 90].

Aus primären Alkylhalogeniden erhaltene Cyclopropanerivate sind nach den Deuterium-Versuchen Resultat einer intramolekularen Carben-Reaktion (vgl. [94, 95]). Dementsprechend ist die Art des Halogens ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der  $\alpha$ -Eliminierungsprodukte [90, 91]. Die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Diazo-Zersetzung sichert die Carben-Stufe zusätzlich.

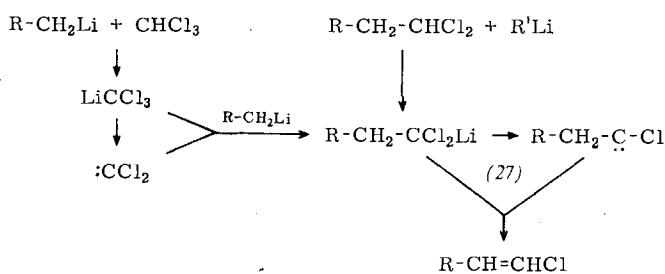
Ob die Carbene über eine metallorganische (Carbanion-) Zwischenstufe oder in einem Synchronprozeß gebildet werden, ist weniger klar. Einen Hinweis auf einen zweistufigen Mechanismus gibt die Umsetzung von 1,3-Dichlorpropan mit Phenylnatrium [96]. Sie liefert in mäßiger Ausbeute ein Gemisch von 40 % Cyclopropylchlorid und 60 % Allylchlorid. Dagegen entsteht bei der photochemischen oder katalytischen Zersetzung des 3-Chlor-diazopropans über 95 % Allylchlorid (Cyclopropylchlorid höchstens in Spuren) [96]. Es liegt nahe, den hohen Anteil an Cyclopropylchlorid auf eine 1,3-Eli-

- [91] L. Friedman u. J. G. Berger, J. Amer. chem. Soc. 83, 500 (1961).  
 [92] P. S. Skell u. A. P. Krapcho, J. Amer. chem. Soc. 83, 754 (1961).  
 [93] W. H. Saunders jr. u. D. H. Edison, J. Amer. chem. Soc. 83, 754 (1961).  
 [94] W. v. E. Doering u. W. Kirmse, Tetrahedron 11, 272 (1960).  
 [95] H. G. Richey jr. u. E. A. Hill, J. org. Chemistry 29, 421 (1964).  
 [96] W. Kirmse u. H. J. Schladetsch, unveröffentlicht.

minierung der metallorganischen Zwischenstufe (26) zurückzuführen (vgl. Abschn. 6.b.). Die Herkunft des Allylchlorids ( $\alpha$ -oder  $\beta$ -Eliminierung) muß offen bleiben. Leichter als bei Alkylchloriden läßt sich der  $\alpha$ -Wasserstoff von 1,1-Dichloralkanen ablösen, bereits mit Lithiumalkylen [97]. Während bei 1,1-Dichloräthan die



Umsetzung der Zwischenstufen mit weiterem Lithiumalkyl überwiegt [98], liefern höhere 1,1-Dichloralkane beträchtliche Mengen 1-Chlorolefine. Aus folgenden Gründen dürfen diese 1-Chlorolefine als Produkte einer  $\alpha$ -Eliminierung angesehen werden: Aus Lithiumalkylen und Chloroform erhält man 1-Chlorolefine im gleichen cis/trans-Verhältnis (ca. 9:1) wie aus 1,1-Dichloralkanen. Eine gemeinsame Zwischenstufe (27) gemäß Schema 5 ist hierfür die beste Erklärung. Die  $\beta$ -Eliminierung an 1,1-Dichloralkanen ist mit Alkoholaten möglich und gibt ein völlig anderes cis/trans-Verhältnis (ca. 1:1).

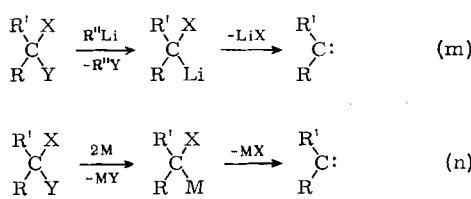


Schema 5. Synthesen von 1-Chlorolefinen.

Solange entsprechende Umlagerungen bei Carbanionen nicht bekannt sind, wird man die Wasserstoff-Verschiebung zum 1-Chlorolefin als Reaktion eines Alkylchlorcarbens auffassen [97].

### b) $\alpha$ -Eliminierung von Halogen

Eine Konkurrenz zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eliminierung ist bei der Abspaltung von Halogen aus geminalen Di-halogeniden ausgeschlossen: Halogenfreie Produkte können nur durch  $\alpha$ -Eliminierung entstanden sein. Die  $\alpha$ -Eliminierung von Halogen kann durch Lithiumalkyle [Gl. (m)] oder – weniger glatt – durch Metalle [Gl. (n)]

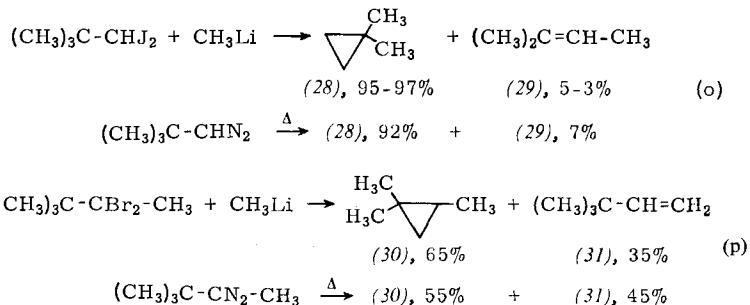


[97] W. Kirmse u. B. G. v. Bülow, Chem. Ber. 96, 3316 (1963).

[98] W. Kirmse u. B. G. v. Bülow, Chem. Ber. 96, 3323 (1963).

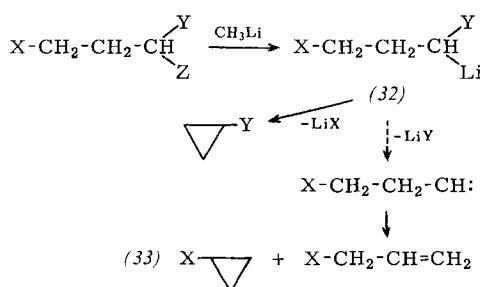
bewirkt werden [99]. In Reaktion (m) muß wenigstens eines der Halogenatome Brom oder Jod sein; der erste Schritt ist ein Halogen-Metall-Austausch. Bei Reaktion (n) werden beide Halogenatome als Anionen entfernt, wobei das Metall die Elektronen liefert.

Die Carben-Bildung läßt sich auch hier durch charakteristische intramolekulare Einschiebungsreaktionen



2,2-Dibrombutan und 2-Brom-2-chlorbutan lieferten mit verschiedenen Lithiumalkylen identische Buten-Gemische. Eliminierendes Agens und austretendes Halogen können daher am produktbestimmenden Schritt nicht beteiligt sein. Diese Ergebnisse lassen sich kaum anders als mit einem Verlauf über die Carben-Stufe deuten.

Durch intramolekulare Afbangreaktionen konnte man auch in Reaktion (m) metallorganische Zwischenstufen nachweisen [100]. Setzt man 1,1,3-Trihalogenalkane mit Methyl-lithium um, so wird Brom oder Jod in 1-Stellung gegen Lithium ausgetauscht, während eine Reaktion des nicht aktivierte Halogens in 3-Stellung ausbleibt. Die metallorganische Zwischenstufe (32) kann durch 1,3-Eliminierung von Lithiumhalogenid in ein Cyclopropylhalogenid übergehen. Schreitet die Reaktion bis zur Carben-Stufe fort (oder entsteht das Carben in einem Synchron-Prozeß), so sind als Endprodukte Allylhalogenid (durch Verschiebung von  $\beta$ -Wasserstoff) und Cyclopropylhalogenid (durch Einschiebung in die  $\gamma$ -C–H- oder  $\gamma$ -Cl–C-Bindung) zu erwarten. Die Herkunft der Cyclopropylhalogenide kann durch Variation der Halogenatome ermittelt werden: Beim Ringschluß von



[99] W. Kirmse u. B. v. Wedel, Liebigs Ann. Chem. 666, 1 (1963).

[100] W. Kirmse u. B. v. Wedel, Angew. Chem. 75, 672 (1963); Liebigs Ann. Chem., im Druck.

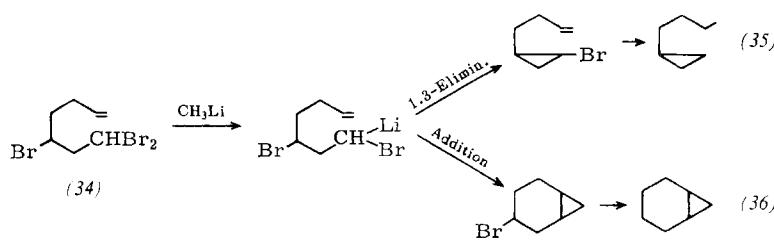
(32) bleibt 1-ständiges Halogen (Y) erhalten, während aus dem Carben gebildetes Cyclopropylhalogenid (33) 3-ständiges Halogen (X) enthält.

Das Experiment spricht eindeutig zugunsten der ersten Alternative. Allylhalogenide (oder deren Folgeprodukte) wurden in keinem Fall gefunden, während Cyclopropylhalogenide in guten Ausbeuten entstanden. 1,1-Dibrom-3-chlorpropan gab ausschließlich Cyclopropylbromid, 1,3-Dibrom-1-chlorpropan ausschließlich Cyclopropylchlorid. Damit ist gezeigt, daß sich der Ring unter Erhaltung 1-ständigen Halogens von der Zwischenstufe (32) aus schließt.

In Gegenwart von Lithiumjodid beobachtet man eine Substitution von Y durch J an (32) (Ausgangs- und Endprodukte reagieren nicht mit Lithiumjodid) [100]. Die hohe Reaktivität des Halogens in  $\alpha$ -Halogenalkyl-Derivaten des Zinks, Aluminiums und Quecksilbers (Abschn. 3) findet sich demnach auch bei den entsprechenden Lithiumverbindungen.

c) Zur Addition von Zwischenprodukten der Eliminierung an Olefine

Wie die vorausgehenden Abschnitte zeigen, können bei der  $\alpha$ -Eliminierung an Halogen- und Dihalogenalkanen sowohl Carbene als auch metallorganische (Carbanion-) Zwischenstufen nachgewiesen werden. Welche dieser Zwischenstufen ist für die Addition an Olefine verantwortlich? Diese Frage prüft man zweckmäßigerweise wieder durch intramolekulare Konkurrenzreaktionen. Die 1,3-Eliminierung von Lithiumhalogenid ist eine Reaktion metallorganischer Zwischenstufen des Typs (32). Eine Addition an Olefine, welche mit dieser 1,3-Eliminierung konkurriert, müßte eine direkte Addition der metallorganischen Zwischenstufe sein. Die Umsetzung von 5.7.7-Tribromhept-1-en (34) mit Methyl-lithium [100] ließ jedoch kein Anzeichen einer solchen Konkurrenz erkennen. Man erhielt nach reduktiver Enthalogenierung der Reaktionsprodukte n-Butylcyclopropan (35), aber kein Norcaran (36).



Skatteböl ließ Methylolithium auf 1,1-Dibrom-2-(buten-3-yl)-cyclopropan (37) einwirken und isolierte neben dem Allen (38) das Spiran (39) [101]. Das Mengenverhältnis der Verbindungen (38) und (39) war temperaturabhängig. Leider ist der Mechanismus der Umwandlung von 1,1-Dihalogencyclopropanen in Allene noch unklar [102–105]. Man kann daher nicht angeben, welche Zwischenstufe dieser interessanten Reaktion durch Olefin-Addition abgefangen wird.

Die Konkurrenz zwischen Wasserstoff-Verschiebung und Olefin-Addition wurde am 4-Pentenylcarben (40)

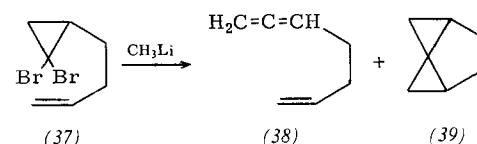
[101] L. Skatteböl, Chem. and Ind. 1962, 2146.

[102] W. v. E. Doering u. P. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 (1958).

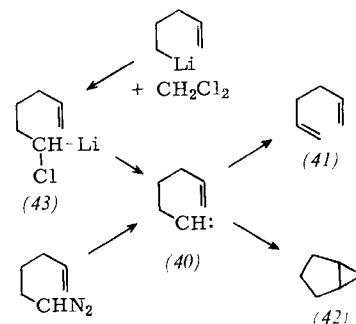
[103] *W. R. Moore u. H. R. Ward, J. org. Chemistry* 25, 2073 (1960); 27, 4179 (1962).

[104] L. Skatteböl, Tetrahedron Letters 1961, 167.

[105] T. J. Logan, Tetrahedron Letters 1961, 173.



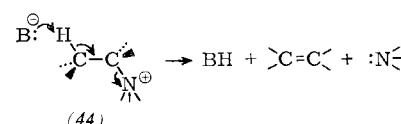
untersucht [106]. Die Reaktionsprodukte sind 1,5-Hexadien (41) und Bicyclo[3.1.0]hexan (42). Die Zersetzung des 6-Diazo-1-hexens gelang nur kupferkatalysiert; es entstanden (41) (55 %) und (42) (45 %). 4-Pentenyllithium lieferte mit Methylenchlorid über die metallorganische Zwischenstufe (43) die Produkte (41) (87 %) und (42) (13 %).



Die hier diskutierten, allerdings noch fragmenthaften Versuche geben keinen Hinweis auf eine direkte Reaktion von  $\alpha$ -Halogenalkyllithium mit Olefinen. Die Versuche beziehen sich nur auf den Typ  $R-CHX-Li$  und sagen nichts aus über metallorganische Zwischenstufen mit zwei oder drei  $\alpha$ -Halogenatomen.

## 7. Quartäre Ammoniumsalze und tertiäre Sulfoniumsalze

Der Hoffmannsche Abbau quartärer Ammoniumhydroxyde kann im allgemeinen als E2-Eliminierung mit synchroner Ablösung eines  $\beta$ -Wasserstoffs und eines tertiären Amins beschrieben werden [107]. Hierzu müssen die beteiligten Gruppen eine planare trans-Anord-



nung wie in (44) haben. Chancen für eine  $\alpha$ -Eliminierung sollte man erwarten, wenn eine solche trans-Anordnung nicht möglich ist. Sorgfältige Untersuchungen am trans-(2-Phenylcyclohexyl)-trimethylammonium-hydroxyd [108-111] haben jedoch ebenfalls eine reine

[106] W. Kirmse u. D. Grassmann, unveröffentlicht.

[107] *A. C. Cope* u. *E. R. Trumbull* in: *Organic Reactions*. Bd. XI, Wiley, New York 1960, S. 317.

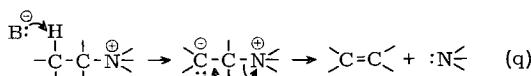
[108] R. T. Arnold u. P. N. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 76, 3649 (1954).

[109] *J. Weinstock u. F. G. Bordwell, J. Amer. chem. Soc.* 77, 6706 (1955).

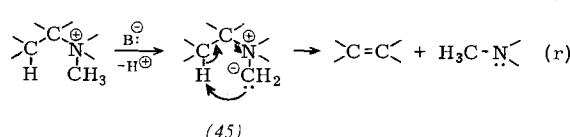
[110] *A. C. Cope, G. A. Berchtold u. D. L. Ross, J. Amer. chem. Soc.* 83, 3859 (1961).

[111] *G. Ayrey, E. Bunzel u. R. N. Bourns, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 458.*

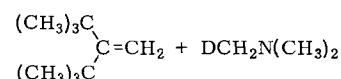
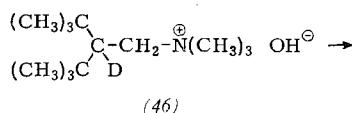
$\beta$ -Eliminierung ergeben, wahrscheinlich nach einem E1cB-Mechanismus [siehe Gl. (q)], der durch die Phenylgruppe gefördert wird.



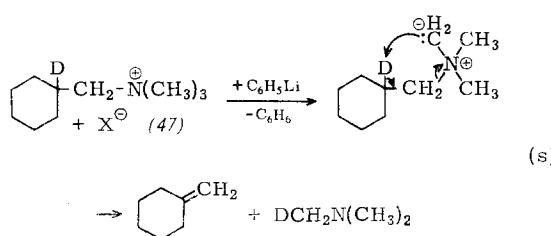
Lediglich für quartäre Ammoniumhydroxyde, deren  $\beta$ -Wasserstoff nicht aktiviert, aber sterisch stark behindert ist, konnte ein Ylid ( $\alpha',\beta$ )-Mechanismus nachgewiesen werden [112, 113]. Hierbei wird zunächst ein  $\alpha$ -Wasserstoff abgelöst; aus dem Ylid (45) entstehen durch einen cyclischen Protonenübergang die Endprodukte des Hofmannschen Abbaus [siehe Gl. (r)].



[D-2]-Trimethyl-(2-tert.butyl-3,3-dimethylbutyl)-ammoniumhydroxyd (46) zerstetzt sich zu 75 % gemäß Gleichung (r) [113].

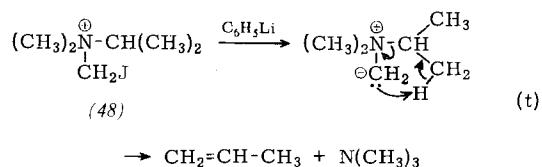


Während der Ylid-Mechanismus (r) bei Ammoniumhydroxyden eine Ausnahme ist, folgt die Umsetzung quartärer Ammoniumsalze, z. B. [D-2]-Cyclohexylmethyl-trimethylammonium-Salze (47), mit lithiumorganischen Verbindungen in der Regel diesem Weg [siehe Gl. (s)] [111, 114–116]. Für den Übergang von der  $\beta$ -zur „ $\alpha',\beta$ “-Eliminierung mit wachsender Basenstärke gelten sinngemäß die Ausführungen des Abschnitts 6 a.

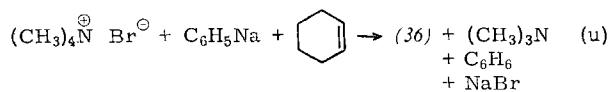


Eine  $\alpha',\beta$ -Eliminierung kann auch durch Halogen-Metall-Austausch an  $\alpha$ -halogenierten quartären Ammoniumsalzen, z. B. (48), eingeleitet werden [Reaktion (t)] [114].

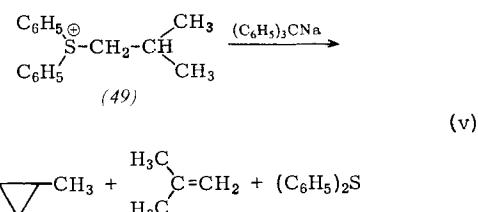
Wegen der glatten intramolekularen Eliminierung nach Gleichung (r) darf zur Carben-Bildung aus quartären



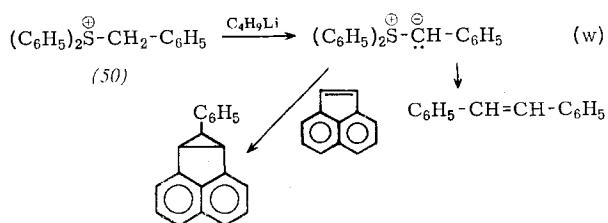
Ammoniumverbindungen kein  $\beta$ -Wasserstoff vorhanden sein. Nach Behandeln von Tetramethylammoniumbromid mit Phenylnatrium/Phenyllithium in Gegenwart von Cyclohexen konnte Norcaran in 10-proz. Ausbeute gemäß Reaktion (u) erhalten werden [117]. Ebenso wie in den Versuchen des Abschnitts 4 bleibt das Auftreten von Methylenen fraglich [\*].



Günstiger ist die Situation bei tertiären Sulfoniumsalzen. Auch dort lassen sich in Abhängigkeit von der Basenstärke  $\beta$ - und  $\alpha',\beta$ -Eliminierungen nachweisen [120, 121]. Die Alkyl-diphenylsulfoniumsalze, z. B. (49), eröffnen jedoch einen Weg zu Alkylcarbenen, die sich durch intramolekulare Einschiebung stabilisieren, z. B. gemäß Gleichung (v) [122].



Die mit Trimethylsulfoniumsalzen erzielbare (formal<sup>a</sup>) Methylen-Anlagerung an polare Doppelbindungen [123, 124] sowie die Bildung von Äthylen aus diesen Verbindungen [124] muß man dagegen als Reaktion der Sulfonium-Ylide ansehen. Sehr wahrscheinlich gilt dies auch für ähnliche Umsetzungen (w) der Diphenylbenzylsulfoniumsalze (50) [125].



[117] V. Franzen u. G. Wittig, Angew. Chem. 72, 417 (1960).  
[\*] Zur Bildung von Polymethylen aus Trimethylammonium-methylylid vgl. [118, 119].

[118] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 (1956).  
[119] F. Weygand, H. Daniel u. A. Schroll, Chem. Ber. 97, 1217 (1964).

[120] V. Franzen u. Ch. Merz, Chem. Ber. 93, 2819 (1960).  
[121] V. Franzen u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 94, 2937 (1961).

[122] V. Franzen, H. J. Schmidt u. Ch. Merz, Chem. Ber. 94, 2942 (1961).

[123] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 3782 (1962); Tetrahedron Letters 1963, 169.

[124] V. Franzen u. H. E. Driessens, Tetrahedron Letters 1962, 661; Chem. Ber. 96, 1881 (1963).

[125] W. A. Johnson, V. J. Hruby u. J. L. Williams, J. Amer. chem. Soc. 86, 918 (1964).

## 8. Ausblick

Die referierten Arbeiten zeigen die Bedeutung der  $\alpha$ -Eliminierung für zahlreiche Substitutions- und Additionsreaktionen. Ihre Untersuchung wird interessant – aber auch schwierig – durch verschiedene Zwischenstufen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften. Sowohl  $\alpha$ -substituierte Metallalkyle (oder Carbanionen) als auch Carbene verhalten sich nach heutiger Kenntnis elektrophil. Die Umwandlung von Olefinen in Cyclopropanderivate, ursprünglich ein starkes Stimulans der Carben-Konzeption, wird zunehmend als Reaktion metallorganischer (Carbanion-)Zwischenstufen erkannt. Als Carben-Nachweis ist die Olefin-Addition völlig un-

brauchbar geworden. Ein verlässliches Kriterium für Carbene besitzen wir gegenwärtig nur in der (intramolekularen) Einschiebung in C–H-Bindungen. Hiermit ließ sich die Bildung von Alkyl- und Dialkylcarbenen nachweisen.

Daß gerade in dieser Verbindungsklasse die  $\alpha$ -Eliminierung bis zur Carben-Stufe fortschreitet, ist nicht unerwartet. Der Übergang von primärem zu sekundärem und tertiärem Kohlenstoff erhöht stets die Tendenz zu  $S_N1$ -Reaktionen und behindert die  $S_N2$ -Substitution. Alkylgruppen sollten daher auch bei  $\alpha$ -substituierten Alkyl-Metall-Verbindungen (Carbanionen) den  $S_N1$ -analogen Übergang in das Carben begünstigen.

Eingegangen am 13. Juli 1964 [A 411]

# Cyclopropenylium-Verbindungen und Cyclopropenone

VON DR. A. W. KREBS

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Die Voraussagen der Hückel-Regel gaben den Anstoß zu zahlreichen Untersuchungen, die zu einer neuen Definition des aromatischen Charakters führten und unsere Kenntnisse der Eigenschaften und Reaktivität aromatischer Verbindungen wesentlich erweiterten. Dabei wurden zunehmend physikalische Größen als Kriterien für die „Aromatizität“ einer Verbindung herangezogen. Das erste Glied ( $n = 0$ ) in der Reihe der Hückelschen  $(4n+2)\pi$ -Systeme ist das Cyclopropenylium-Kation. Die Voraussagen über die Stabilität dieser Systeme wurden durch die Synthese der Cyclopropenylium-Salze zumindest qualitativ bestätigt. Eigenschaften und Reaktionen von Cyclopropenylium-Verbindungen und Cyclopropenonen wurden untersucht.

## I. Einleitung

Seit der Entdeckung des Benzols 1825 durch Faraday hat die Theorie der cyclischen ungesättigten Systeme das Interesse der Organiker immer stärker in Anspruch genommen [1, 2]. Die Aufstellung der  $(4n+2)\pi$ -Regel 1931 durch E. Hückel [3] bedeutete einen Markstein in dieser Entwicklung. Die  $(4n+2)\pi$ -Regel lässt sich folgendermaßen formulieren:

*Monocyclische ebene Systeme mit trigonal hybridisierten Atomen, die  $4n+2\pi$ -Elektronen enthalten, besitzen besondere elektronische Stabilität.*

Damit wurde nicht nur die bereits bekannte Sonderstellung des Benzols durch quantentheoretische Überlegungen begründet, sondern es wurden auch quantitative Voraussagen über die Stabilität noch nicht synthetisierter Systeme gemacht.

[1] Zur historischen Entwicklung der Theorie aromatischer Verbindungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, siehe z. B. C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 156–196 und [2].  
[2] W. v. E. Doering u. H. Krauch, *Angew. Chem.* **68**, 661 (1956).  
[3] E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932).

Die Darstellung des Tropylium-Kations [2, 4–5b] und die Übereinstimmung der gefundenen mit den vorausgesagten Eigenschaften bewiesen die Gültigkeit der Hückel-Regel für  $n = 1$  [6]. Auf die theoretisch zu er-

[4] P. L. Pauson, *Chem. Reviews* **55**, 9 (1955).  
[5a] T. Nozoe in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*. Interscience, New York 1959, S. 339.

[5b] T. Nozoe: *Progress in Organic Chemistry*. Butterworths, London 1961, Bd. 5, S. 132.

[6] In den letzten Jahren wurde auch die Gültigkeit der Hückel-Regel für  $n = 2$  durch die Synthese des Cyclooctatetraen-Dianions und Cyclononatetraenyl-Anions bestätigt: A. R. Ubbelohde, *Chem. and Ind.* 1956, 153; T. J. Katz, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3784, 3785 (1960); H. P. Fritz u. H. Keller, *Z. Naturforsch.* **16b**, 231 (1961); T. J. Katz u. P. J. Garratt, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2852 (1963); E. A. La Lancette u. R. E. Benson, *ibid.* **85**, 2853 (1963).

Cyclodeca-1,3,5,7,9-pentaen scheint aus sterischen Gründen relativ zu 9,10-Dihydronaphthalin instabil zu sein: E. E. van Tamelen u. B. Pappas, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3296 (1963); E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 228 (1964).

Zur Frage des aromatischen Charakters höherer konjugierter Cyclopolyyolefine ( $n = 3$ ), insbesondere des C-18-Annulens: W. Baker u. J. F. W. McOmie in D. Ginsburg: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*. Interscience Publishers, New York 1959, S. 477; A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. J. Wiley, New York 1961; L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4307 (1962).