

Chemie stabiler Lithium- α -halogenorganyle und Mechanismus carbenoider Reaktionen^[1]

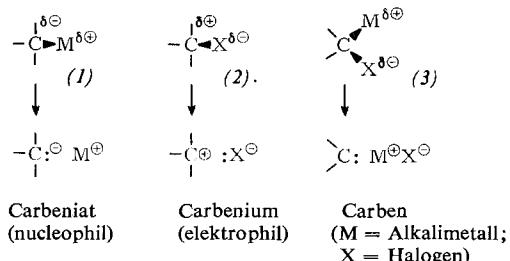
VON G. KÖBRICH^[1]

IN ZUSAMMENARBEIT MIT A. AKHTAR, F. ANSARI, W. E. BRECKOFF, H. BÜTTNER,
W. DRISCHEL, R. H. FISCHER, K. FLORY, H. FRÖHLICH, W. GOYERT, H. HEINEMANN,
I. HORNKE, H. R. MERKLE, H. TRAPP UND W. ZÜNDORF

Vor einigen Jahren fanden wir, daß die als Zwischenprodukte metallorganisch initierter α -Eliminierungen postulierten Lithium- α -halogenorganyle (Carbenoide) in stabiler Form zugänglich sind. Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über die Darstellungsmöglichkeiten der Carbenoide und über ihr chemisches Verhalten. Sie vereinen nucleophile und elektrophile Reaktivität, die sich einzeln oder kombiniert zur Synthese recht verschiedenartiger Substanzklassen heranziehen lassen. Ursache für ihre Thermolabilität, die durch das Solvens Tetrahydrofuran erheblich vermindert wird, sind – mit bisher nur einer Ausnahme – elektrophile Folgereaktionen, bei denen offensichtlich keine Carbene als Intermediärprodukte auftreten. Die untersuchten carbenoiden Reaktionen erlauben eine einheitliche mechanistische Interpretation.

1. Einleitung

Kohlenstoff, der auf Grund seiner Mittelstellung im Periodensystem einen homöopolaren Bindungszustand anstrebt, ist häufig mit Liganden verbunden, welche ihrerseits bevorzugt Ionenbindungen eingehen: Es sind einerseits die Alkalimetalle M, andererseits die Halogene X als typische nucleofuge Abgangsgruppen. Das Ergebnis ist in beiden Fällen, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, eine Bindungspolarisierung, die man als einen Kompromiß zwischen Kovalenz und Heterovalenz auffassen kann. Im einen Fall [Formel (1)] übernimmt der Kohlenstoff eine negative Partialladung, die seine nucleophile Reaktivität verständlich macht; im anderen [Formel (2)] trägt er eine positive Teilladung und ist daher für elektrophile Reaktionen prädestiniert. Das Extrem ist die Ionisierung der polaren Bindungen unter Freisetzung von Carbeniat- bzw. Carbeniumionen.



Was geschieht, wenn wir M und X am gleichen Kohlenstoff vereinen? Die Bindungspolarisierung ist sinngemäß nach Formel (3) wiederzugeben; sie dürfte durch die wechselseitige Beeinflussung von M und X noch ausgeprägter als in (1) oder (2) sein. Verbindungen dieses Typs sind bekanntlich außerordentlich labil. Man kann die Instabilität dadurch erklären, daß M⁺ und X⁻ bei der Ablösung vom gemeinsamen Kohlenstoff miteinander die ihnen gemäß Ionenbindung eingehen; es verbleibt ein Rumpfmolekül mit Elektronensextett. Dieses Carben besitzt neben einem für Carbeniationen (Carbanionen) charakteristischen ungebundenen Elektronenpaar auch ein für Carbeniumionen typisches freies p-Orbital und kann daher insbesondere für elektrophile Folgereaktionen verantwortlich sein.

Es bedarf keines Hinweises, wie wertvoll diese von Hine am Beispiel der alkalischen Hydrolyse von Halogenoformen entwickelte Carben-Konzeption^[3] als heuristisches Prinzip der organischen Chemie geworden ist. Andererseits kann man sich vorstellen, daß die Bildung eines Carbens, ebenso wie die von Carbenium- oder Carbeniationen, an günstige Voraussetzungen (etwa Lösungsmittel- und Substituenteneffekte) gebunden ist. Es fragt sich daher, ob nicht vielfach und speziell bei den hier betrachteten metallorganischen Reaktionen, die man stets in Solventien geringer Polarität ausführt, an Stelle von Carbenen die metallorganische Spezies (3) für die typischen – d.h. elektrophilen – Carben- bzw. „carbenoiden“^[4] Reaktionen verantwortlich ist.

Ein „amphiphiles“ (oder „ambiphiles“) – sowohl nucleophiles als auch elektrophiles – Verhalten wäre für die Verbindungen (3) angesichts ihrer Verwandtschaft zu den Substraten (1) und (2) durchaus plausibel. Tatsächlich sind seit einigen Jahren, vor allem durch Arbeiten von Closs^[4], Indizien bekannt, nach denen bei α -Eliminierungen in ätherischen Medien die Stufe

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Köbrich
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg
69 Heidelberg, Tiergartenstraße
[1] Stabile Carbenoide XXIII; XXII. Mitteilung: [2]. – Erweiterte Fassung der Manuskripte von Vorträgen, die zwischen April 1964 und Juni 1966 in Heidelberg, Lausanne, München, Karlsruhe, Köln, Marburg/Lahn, Wilmington, Düsseldorf, Würzburg und Brüssel gehalten wurden sowie von Kurzreferaten in Freiburg/Breisgau, Mainz, Madison/Wisconsin, Löwen und Würzburg.
[2] G. Köbrich u. H. R. Merkle, Angew. Chem. 79, 50 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 1 (1967).

[3] J. Hine: Divalent Carbon. Ronald Press, New York 1964; W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

[4] G. L. Closs u. L. E. Closs, Angew. Chem. 74, 431 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 334 (1962); G. L. Closs u. J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. 84, 4350 (1962); 87, 4270 (1965); G. L. Closs u. R. A. Moss, ibid. 86, 4042 (1964).

des freien Carbens umgangen werden kann. Wenn Reaktionen über die gleiche Zwischenstufe – das Carben – verlaufen, sollte man erwarten, daß auch aus unterschiedlichen Substraten auf verschiedenen Reaktionswegen die gleichen Produkte in den gleichen Verhältnissen entstehen. Diese Erwartung ist aber bei zwei als typisch geltenden Carbenreaktionen nicht erfüllt, und zwar bei der Addition an Olefine^[4] und der intramolekularen Insertion (Einschiebung) in γ -ständige C–H-Bindungen^[5]. Beide Reaktionen führen zu Cyclopropanen. Auch sind einige stabil erhältliche Zink-^[6, 7] und Aluminium- α -halogenorganyle^[8] (3) ($M = \text{Zn}/2$ bzw. $\text{Al}/3$) offensichtlich ohne vorgelagerten α -Zerfall zur Cyclopropanbildung mit Olefinen fähig. Daher werden alkalimetallorganische α -Eliminierungen heute meist nur noch unter Vorbehalt über Carbene formuliert.

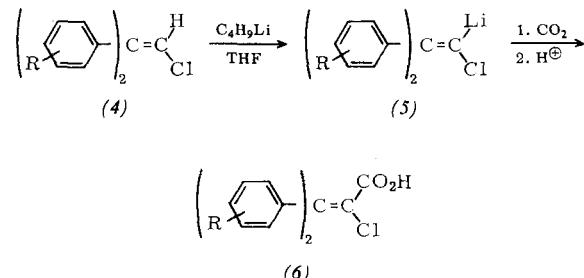
Das Studium der bei diesen Reaktionen postulierten und vielfach indirekt nachgewiesenen Zwischenstufen (3)^[9] sollte genauere Aussagen zulassen, scheiterte aber bis vor kurzem an der Instabilität dieser Verbindungen. Wir berichten hier zusammenfassend über unsere Arbeiten zur Synthese und die hieran anknüpfenden Untersuchungen über das reaktive Verhalten von Lithium- α -halogenorganiken (3) ($M = Li$). Sie werden im Vorgriff auf die folgenden Ausführungen als Carbenoide bezeichnet.

2. Darstellung

Bei α -Eliminierungen in ätherischen Medien macht man sich die Erkenntnis Wittigs^[10] zunutze, daß der α -Wasserstoff zahlreicher Chlorkohlenwasserstoffe durch das Halogen soweit acidifiziert wird, daß er mit lithium-organischen Reagentien leicht durch Lithium ersetzt werden kann. Dieser Metallierung schließen sich allerdings regelmäßig rasche, durch die Abspaltung von Lithiumchlorid gekennzeichnete Folgereaktionen an. Um sie zu vermeiden, sollten a priori eine möglichst tiefe Metallierungstemperatur sowie solche Substrate günstig sein, deren α -Kohlenstoff im anionisierten Zustand relativ beständig und deren α -Halogen relativ fest gebunden ist.

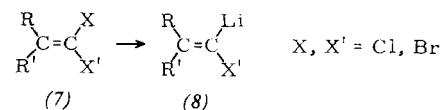
Die besten Voraussetzungen bieten Olefinkohlenstoffatome, die elektronegativer als gesättigte Kohlenstoffatome sind.

Unsere dieser Überlegung folgenden Versuche führten 1963 am Beispiel der 1-Chlor-2,2-diaryläthylene zum ersten und bis jetzt einfachsten Verfahren zur Darstellung der Carbenoide^[11]. Läßt man auf die in Tetrahydrofuran (THF) gelösten Substrate (**4**) bei tiefer Temperatur n-Butyllithium einwirken, so resultieren die stabilen Lithiumderivate (**5**), wie die bei der anschließenden Carboxylierung in meist ausgezeichneter Ausbeute erhältlichen Carbonsäuren (**6**) beweisen.



Die Reaktion ist auf zahlreiche Olefine übertragbar, die in β -Stellung statt Aryl^[12] H oder Cl^[13], Alkyl^[14, 15], Vinyl^[15] oder Kombinationen dieser Atome bzw. Gruppen^[13, 15–17] aufweisen (s. Tabelle 1). Die optimale Reaktionstemperatur orientiert sich nach unten an der Metallierungsgeschwindigkeit, nach oben an der thermischen Stabilität der gebildeten Carbenoide.

Zögernd verlaufenden Metallierungen begegnet man durch einen Halogen-Metall-Austausch an geminalen Dihalogeniden, der sich bei Bromderivaten bekanntlich^[10] rascher vollzieht als ein H/Li-Platzwechsel. Man



erhält so aus den Dibromiden (7), $X=X'=Br$, oder Chlorbromderivaten ($X=Br$, $X'=Cl$) die Brom- bzw. Chlorderivate (8). Weniger selbstverständlich ist der vielfach sehr glatte Cl/Li-Austausch bei geminalen Dichloriden (7) ($X=X'=Cl$), der sich z.B. zur Gewinnung der Carbenoide (5) ausnutzen lässt [18, 19]. Er verläuft bei geminalen Dichlorolefinen langsamer als die Metallierung der entsprechenden Monochlorolefine.

So bildet sich Trichlorvinyllithium aus Tetrachloräthylen bei -110°C nur mäßig schnell, während die Metallierung von Trichloräthylen unter gleichen Bedingungen stürmisch verläuft. Auch weicht 1,1-Dichloräthylen einem Cl/Li-Tausch, der zu dem bei

- [5] M. J. Goldstein u. W. R. Dolbier, J. Amer. chem. Soc. 87, 2293 (1965); W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 73 (1966).

[6] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 (1958), 81, 4256 (1959); E. P. Blanchard u. H. E. Simmons, ibid. 86, 1337 (1964); H. E. Simmons, E. P. Blanchard u. R. D. Smith, ibid. 86, 1347 (1964).

[7] G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961); G. Wittig u. F. Wingler, ibid. 656, 18 (1962); Chem. Ber. 97, 2139, 2146 (1964).

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

[9] W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964; Angew. Chem. 77, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1 (1965).

[10] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941); vgl. G. Wittig u. G. Harborth, ibid. 77–79, 306, 315 (1944); G. Wittig u. U. Pockels, ibid. 72, 884 (1939).

dingungen stürmisch verläuft. Auch weicht 1,1-Dichloräthylen einem Cl/Li-Tausch, der zu dem bei

[11] G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963).

[12] G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, Tetrahedron Letters 1964, 1131.

[13] G. Köbrich u. K. Flory, Tetrahedron Letters 1964, 1137.

[14] G. Köbrich u. W. Drischel, Angew. Chem. 77, 95 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 74 (1965).

[15] G. Köbrich, W. E. Breckoff, H. Heinemann u. A. Akhtar, J. organometallic Chem. 3, 492 (1965).

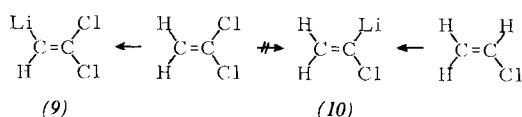
[16] G. Köbrich u. W. Drischel, unveröffentlicht.

[17] G. Köbrich u. F. Ansari, Chem. Ber., im Druck.

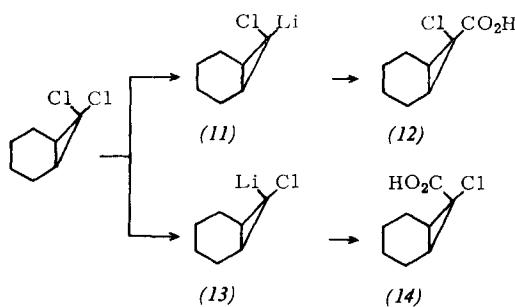
[18] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory u. W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966).

[19] G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, Chem. Ber., im Druck.

-110 °C recht stabilen, durch Metallierung von Vinylchlorid quantitativ erhältlichen α -Chlorvinyllithium (10) führen würde, durch eine Metallierung der β -Position zum instabilen (9) aus [20].



Umgekehrt kann der Cl/Li-Tausch an Dichloriden gesättigter Kohlenwasserstoffe rascher verlaufen als die Metallierung. So bietet 7,7-Dichlornorcaran einen Zugang zu den Carbenoiden (11) und (13), die durch Metallierung der stereoisomeren 7-Chlornorcarane nicht erhältlich sind. Hierbei resultiert naturgemäß ein Stereoisomerengemisch, doch lässt sich der Anteil der als Carbonsäuren (12) ($F_p = 92\text{--}92,5^\circ\text{C}$) bzw. (14) ($F_p = 108\text{--}108,5^\circ\text{C}$) charakterisierten Komponenten durch die Umsetzungsbedingungen steuern: Bei -110 °C entsteht vornehmlich (11), da das *exo*-Chloratom wohl aus sterischen Gründen 3- bis 4-mal rascher ausgetauscht wird. Die Umsetzung bei -80 °C liefert unter teilweiser Isomerisierung des instabileren (11) überwiegend das Isomere (13) [21].



Wie Tabelle 1 zeigt, lassen sich die skizzierten Verfahren auch zur Gewinnung von Verbindungen mit gesättigtem Carbenoidkohlenstoffatom heranziehen. So wird Dichlormethan durch Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -70 °C vollständig in stabiles Dichlormethylolithium übergeführt [22], das thermisch empfindlichere Trichlormethylolithium kann analog aus Chloroform unterhalb -100 °C quantitativ bereitet werden [22]. Die gleiche Verbindung ist durch Halogen-Metall-Austausch aus Bromtrichlormethan in Äther [23] oder aus Tetrachlorkohlenstoff [24, 25] erhältlich.

Der gegenüber einer Metallierung sehr schnelle Br/Li-Austausch hat zwangsläufig zur Folge, daß aus Substraten des Typs (15) mit lithiumorganischen Reagentien stets überwiegend die halogenfreie Verbindung

[20] G. Köbrich u. K. Flory, Chem. Ber. 99, 1773 (1966).

[21] W. Goyert, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1966.

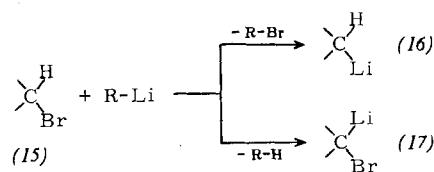
[22] G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).

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

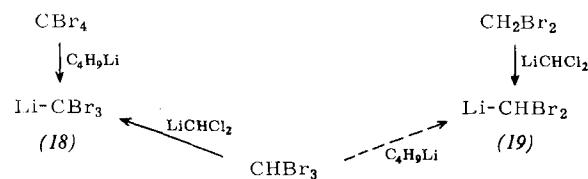
[24] D. F. Hoeg, D. J. Lusk u. A. L. Crumbliss, J. Amer. chem. Soc. 87, 4147 (1965).

[25] H. Büttner, unveröffentlicht.

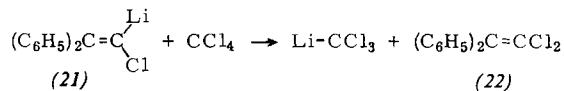
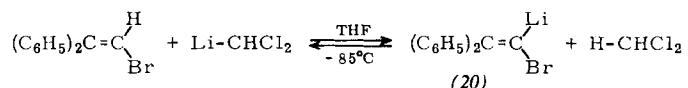
(16) zum Nachteil des Carbenoids (17) resultiert. Auf die Beobachtung, daß (5) ($R=H$) auf Dibrommethan praktisch ausschließlich unter H/Li-Austausch einwirkt [26], gründet sich jedoch eine Möglichkeit, die Metallierung (15) → (17) zur Hauptreaktion zu gestalten. Hierzu verwendet man Carbenoide, die basischer als die erwünschte Verbindung (17) sind [27]. So lässt



sich Tribrommethylolithium (18) nicht nur aus Tetra-brommethan mit Butyllithium, sondern gleichfalls durch Ummetallierung von Bromoform mit Dichlormethylolithium (neben wenig Dibrommethylolithium) gewinnen. Ebenso erhält man aus Dibrommethan und Dichlormethylolithium das bislang ebenfalls unbekannte Dibrommethylolithium (19), während der als Alternative denkbare Br/Li-Austausch aus Bromoform mit Butyllithium wegen einiger Nebenreaktionen präparativ unergiebig ist [21].



Bei Carbenoiden vergleichbarer Basizität lässt sich die Reversibilität der Metallierung nachweisen und die Einstellung von Gleichgewichten abschließen: Die Umsetzung von Dichlormethylolithium mit 1,1-Diphenyl-bromäthylen bei -85 °C in Tetrahydrofuran liefert ca. 30 % des als Carbonsäure nachgewiesenen Carbenoids (20). Versetzt man anders hergestelltes (20) unter den gleichen Bedingungen mit Dichlormethan, so bildet sich umgekehrt Dichlormethylolithium [27].



Im Prinzip sind Carbenoide auch zum Halogen-Metall-Austausch befähigt: Die Einwirkung von Tetrachlormethan auf (21) bei -85 °C ergibt neben Trichlormethylolithium die in 91-proz. Ausbeute isolierte Dichlorverbindung (22) [25]. In der glatten Reaktion spiegelt sich die außergewöhnliche Bildungsfreudigkeit des anionisierten Halogenoforms.

[26] G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670 (1966).

[27] R. H. Fischer, unveröffentlicht.

Der „aktiven“ Rolle bei der Anionisierung anderer Substrate sei der bemerkenswerte Fall gegenübergestellt, bei dem ein Carbenoid selbst metalliert wird. Das aus 1,2,3,4-Tetrachlorbutadien (27) und Butyllithium bei -110°C zugängliche (23) wird durch ein zweites mol Butyllithium in (24) übergeführt, wie die in guter Ausbeute isolierte Dicarbonsäure (25) ($\text{Fp} = 207\text{--}208^{\circ}\text{C}$) zeigt [25].

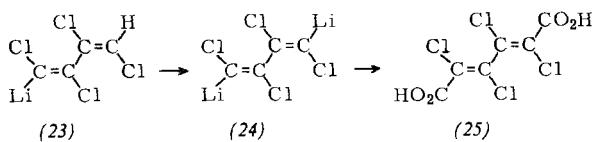
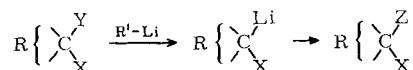


Tabelle 1. Darstellung und Folgeprodukte von Carbenoiden.



Carbenoid	Y	R'	Z	Ausb. (%)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Lit.	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CLiCl}$	H	C_4H_9	CO_2H	100	110	[20]	
$\text{Cl}-\text{C}(\text{Li})-\text{Cl}$	H	C_4H_9	CO_2H	99	-110	[20]	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CLiCl}$	H	C_4H_9	CO_2H	81	-110	[20]	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CLiCl}$	Br [a]	C_4H_9	CO_2H	92	-110	[20]	
(5), R = H, p-Cl, p-CH ₃ , p-CH ₃ O, o-Cl, o-CH ₃ oder o-CH ₃ O	H, Br oder Cl	C_4H_9	CO_2H , Br oder J	≤ 97	-45 bis -110	[45]	
$(p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CLiBr}$	Br	C_4H_9	CO_2H	69	-110	[15]	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CLiBr}$	Br	C_4H_9	CO_2H	85	-100	[27]	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CLiBr}$	H	CHCl_2	CO_2H	29	-85	[27]	
	X = Br	Br	C_6H_5	CO_2H	99	-70	[28]
	X = Cl	H	C_6H_5	CO_2H	99	-70	[28]
$p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-C(R')=CLiCl}$ [b], R' = C_6H_5 ; R = Cl, CH_3 oder C_6H_5	H	C_4H_9	CO_2H	≤ 91	-70 bis -110	[19]	
$p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-C(R')=CLiCl}$ [b], R' = CH_3 ; R = H oder CH_3	H	C_4H_9	CO_2H	≤ 93	-70 bis -110	[17]	
$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CLiCl}$	H	C_4H_9	CO_2H oder J	97	-108	[49]	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CLiBr}$	Br	C_4H_9	CO_2H	94	-110	[50]	
	[c]	H	C_4H_9	CO_2H	86	-110	[16]
(23)	H	C_4H_9	CO_2CH_3	87	-105	[25]	
(31b) + (32b) [c]	H	C_4H_9	CO_2H	82	-100	[15, 16]	
(31a) + (32a) [c]	H	C_4H_9	CO_2H	24	-100	[15, 16]	
(11) + (13) [c]	Cl	C_4H_9	CO_2H	70	-110	[21]	
$\text{Li}-\text{CHCl}_2$	H	C_4H_9	$1/2\text{Hg}$	93	-74	[18]	
$\text{Li}-\text{CHBr}_2$	H	CHCl_2	CO_2CH_3	54	-100	[27]	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_2\text{Li}$	H	C_4H_9	CO_2H	61	-100	[41]	
$\text{Li}-\text{CCl}_3$	H	C_4H_9	$1/2\text{Hg}$	96	-100	[41]	
$\text{Li}-\text{CBr}_3$	Br	C_4H_9	CO_2H	81	-110	[27]	
$\text{Li}-\text{CBr}_3$	H	CHCl_2	CO_2H	65	-100	[27]	

[a] In Diäthyläther. [b] Jeweils cis- und trans-Form. [c] Stereoisomeren-Gemisch.

[28] A. Akhtar, unveröffentlicht.

[29] E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer, Chem. Ber. 98, 3777 (1965); D. Martin u. S. Rachow, ibid. 98, 3662 (1965).

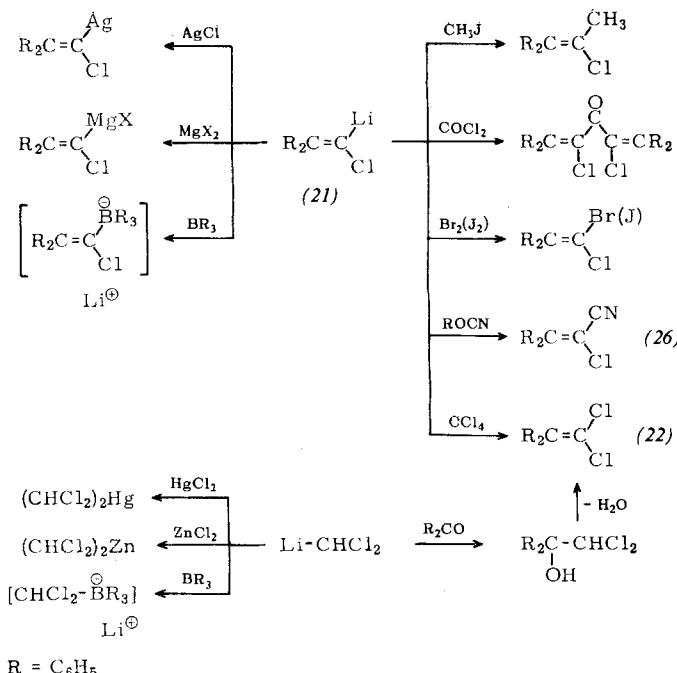
[30] H. Trapp, unveröffentlicht.

3. Nucleophile Reaktionen

Die nach einer der besprochenen Möglichkeiten zugänglichen stabilen Carbenoide kann man den von „normalen“ Lithiumorganiken her bekannten nucleophilen Reaktionen unterwerfen.

Die mehrfach erwähnte Carboxylierung zu Carbonsäuren ist auch wegen ihres vollständigen Ablaufs zur Charakterisierung meist am besten geeignet. Einige weitere, wohl durchweg verallgemeinerungsfähige Reaktionen sind im Schema 1 zusammengestellt. Hierzu gehören Alkylierungen, Acylierungen und Halogenierungen [26]. Analog der bekannten Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Cyansäureestern [29] wird aus (21) mit Naphthylcyanat das Nitril (26) gebildet [30]. Aus

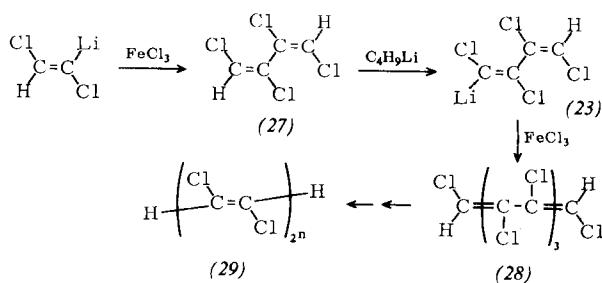
Dichlormethylolithium und Diarylketonen entstehen Alkohole, welche leicht zu den auf diesem Weg bequem zugänglichen Diaryl-dichloräthylenen (22) dehydratisiert werden können [18, 19].



Schema 1. Nucleophile Umsetzungen von Carbenoiden.

Hervorgehoben sei die Umsetzung mit den Abkömmlingen anderer Metalle, aus der neue Metall- α -halogenorganyle hervorgehen^[18, 22, 26, 31–33]. Da Alkalimetallverbindungen bekanntlich ganz allgemein mit Salzen elektronegativerer Metalle unter doppelter Umsetzung reagieren^[34], eröffnet sich, ausgehend von den Lithiumverbindungen, der Zugang zu verschiedenartigsten Verbindungen mit potentiell carbenoidem Charakter.

Die im Schema 1 vorgestellten Vertreter sind thermisch stabiler als die entsprechenden Lithiumderivate. Andere zerfallen bereits in statu nascendi. Beispielsweise erhält man aus *trans*-Dichlorvinyllithium und Eisen(III)-chlorid in stereospezifischer – vermutlich über ein radikalisch zerfallendes intermediäres Eisenorganyl verlaufender – Reaktion in guter Ausbeute das bisher unbekannte Isomere (27) des 1,2,3,4-Tetrachlorbutadiens. Diese



sterisch stark gehinderte Verbindung liefert in Analogie zu ihrer Bildung bei der Umsetzung mit Butyllithium und anschließend mit Eisen(III)-chlorid unter Dimerisierung 1,2,3,4,5,6,7,8-Octachlor-octa-1,3,5,7-tetraen (28) vom $F_p = 54,5\text{--}55,5^\circ\text{C}$. Nach dem gleichen Schema

[31] H. R. Merkle, unveröffentlicht.

[32] G. Köbrich, H. Fröhlich u. W. Drischel, J. organometallic Chem. 6, 194 (1966).

[33] G. Köbrich u. H. R. Merkle, Chem. Ber. 99, 1782 (1966).

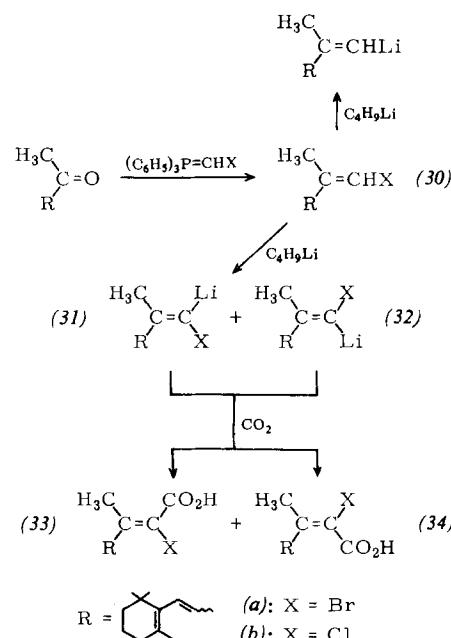
[34] H. Gilman u. J. M. Straley, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 55, 821 (1936).

lassen sich längerkettige Chlorpolyene der allgemeinen Struktur (29) aufbauen^[25].

Die im Schema 1 verzeichneten nucleophilen Umsetzungen gehen im Prinzip nicht über die typischen Reaktionen metallorganischer Verbindungen hinaus. Da das als Lösungsmittel dienende Tetrahydrofuran diese Umsetzungen – im Vergleich mit Diäthyläther – beschleunigt, wird der verzögerte Einfluß der sehr niedrigen Reaktionstemperatur weitgehend kompensiert.

Verhindert man den α -Zerfall durch hinreichend tiefe Temperatur, so tritt die stabilisierende Wirkung des α -ständigen Halogens auf die C–Li-Bindung zutage, wie folgendes Beispiel zeigt.

Jonylidienbrom- (30a) und -chlormethan (30b) sind durch Wittigsche Halogenolefinierung^[35] leicht zugänglich^[16, 18]. Setzt man (30a) bei -95°C mit Butyllithium in Tetrahydrofuran um, so ist das durch Br/LiTausch hauptsächlich zu erwartende Jonylidien-methyl-lithium infolge seiner Polymerisationstendenz nicht faßbar, während sich die aus der Metallierung hervorgehenden α -Bromverbindungen (31a) und (32a) durch



Carboxylierung zu (33a) bzw. (34a) nachweisen lassen^[15]. Aus der Chlorverbindung (30b) sind auf gleichem Wege die stereoisomeren α -Chlor-jonylidene-säuren (33b), $F_p = 124^\circ\text{C}$, und (34b), $F_p = 99\text{--}100^\circ\text{C}$, in zusammen 82 % Ausbeute erhältlich^[16].

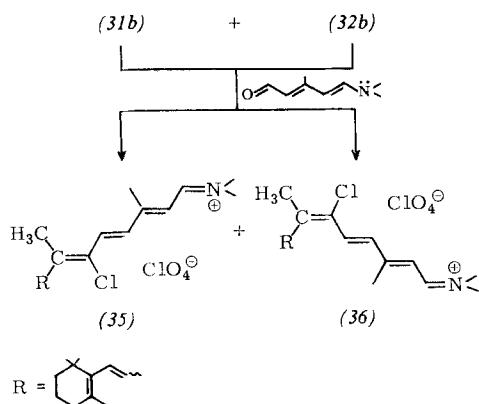
Auf der Stabilität der so nachgewiesenen Carbenoide fußt ein neues, einfaches Syntheseprinzip für Verbindungen der Vitamin-A-Reihe^[16, 36]: Die Umsetzung von (31b) und (32b) mit 3-Methyl-5-dimethylaminopentadienal^[37] ergibt bei anschließender Säureeinwirkung zu 68 % die Dimethylimoniumperchlorate von all-

[35] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961); G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 33 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 51 (1962).

[36] W. E. Breckoff, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964.

[37] G. Köbrich, Liebigs Ann. Chem. 648, 114 (1961).

trans- bzw. 9-*cis*-10-Chlorretinen (35) bzw. (36) (Schema 2), die sich leicht in andere Derivate spektroskopisch gesicherter Struktur abwandeln lassen.



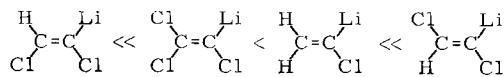
Schema 2. Synthese von 10-Chlorretinen.

4. Solvenceinfluß und thermische Stabilität

Von den synthetisierten Carbenoiden zerfallen einige, z.B. Trichlorvinyllithium, α -Chlorvinyllithium und das Norcaranderivat (11), in Tetrahydrofuran schon unterhalb -100°C mehr oder minder rasch. Andere, wie Dichlormethylolithium oder 1,2-*trans*-Dichlorvinyllithium, zersetzen sich bei -30°C nur mäßig schnell. Den Stabilitätsrekord hält Fluorenylidienbrommethylolithium; es kann noch bei Raumtemperatur als Carbonsäure nachgewiesen werden.

Maßgebliche Faktoren sind die Art des α -Halogens, die Natur der α - und gegebenenfalls β -Substituenten sowie das Lösungsmittel. Über den Einfluß des α -Halogens gibt es bislang keine exakten vergleichenden Messungen. Chlorderivate sind jedoch meist stabiler als entsprechende Bromverbindungen.

Aussagen über Substituenteneinflüsse sind naturgemäß nur dann möglich und sinnvoll, wenn die betrachteten Verbindungen jeweils nach dem gleichen Mechanismus zerfallen. Dies ist bei Carbenoiden des Typs (5) der Fall; sie werden durch elektronenspendende Substituenten in den β -ständigen Arylgruppen zunehmend destabilisiert. Andererseits legt die in Tetrahydrofuran ermittelte Stabilitätsfolge der Verbindungen

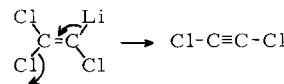


den Gedanken nahe, daß sie trotz ihrer strukturellen Verwandtschaft unterschiedliche Zerfallswege einschlagen [20] (s. unten).

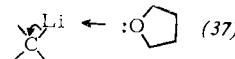
Von entscheidender Bedeutung für die leichte Zugänglichkeit der Carbenoide ist das als Solvens dienende Tetrahydrofuran (THF), welches zwei Funktionen erfüllt. Wie der Vergleich mit dem gebräuchlicheren Äther lehrt, ermöglicht oder beschleunigt Tetrahydrofuran die Bildung, insbesondere die Metallierung bei tiefer Temperatur. Bedeutsamer ist jedoch die durch direkten Ver-

gleich an zahlreichen Beispielen belegte Tatsache [15, 26, 33, 38], daß die gebildeten Carbenoide in Tetrahydrofuran thermisch viel stabiler sind als in Äther. Der stabilisierende Einfluß bleibt auch beim Zumischen anderer Lösungsmittel bestehen. So ist Dichlormethylolithium bei -74°C in reinem Tetrahydrofuran und in Tetrahydrofuran/Äther-Mischungen bis zu einem Volumenanteil von 80 % Äther thermisch stabil, in reinem Äther dagegen nicht faßbar [33, 38]. Als Konsequenz verwendet man bei Umsetzungen unterhalb -100°C statt reinem Tetrahydrofuran zweckmäßig die „Trapp-Mischung“ aus Tetrahydrofuran, Äther und niedrigsiedendem Petroläther (4:1:1), die eine geringe Viscosität aufweist und den günstigen Effekt von Tetrahydrofuran nicht beeinträchtigt.

Zwischen der leichteren Bildung der Carbenoide und ihrer größeren Stabilität in Tetrahydrofuran besteht kein ursächlicher Zusammenhang, so daß das eine nicht aus dem anderen gefolgt werden kann. Dies zeigt sich am Trichlorvinyllithium, welches sich in Tetrahydrofuran ebenfalls rascher bildet als in Äther, jedoch – als Ausnahme der Regel – auch schneller zerfällt [20]. Ein von den übrigen Verbindungen abweichender Zerfallsmechanismus liegt auf der Hand: Die β -ständigen Chloratome sowie die größere Beständigkeit von *trans*-Dichlorvinyllithium deuten auf eine *trans*- β -Eliminierung von LiCl [20]:



Hier wie auch bei der Bildungsreaktion der Carbenoide macht sich der aktivierende Einfluß von Tetrahydrofuran auf die C-Metall-Bindung lithiumorganischer Verbindungen (z.B. Butyllithium) bemerkbar [39]. Er läßt sich durch die wirksamere Komplexierung des Lithiumatoms mit dem relativ polaren Tetrahydrofuran erklären, die eine stärkere Polarisierung der C-Li-Bindung zur Folge hat und damit den Carbanionen-Charakter, zugleich die Nucleophilie, des Restmoleküls verstärkt [Formel (37)].



Die Nucleophilie der Carbenoide ist infolge der Wechselwirkung der C-Li-Bindung mit dem α -ständigen Halogen grundsätzlich geringer als die anderer Lithiumorganyle; sie wird jedoch ebenfalls durch Tetrahydrofuran erhöht und müßte daher eine raschere Zersetzung der Carbenoide zur Folge haben, falls dieser Faktor für die Stabilität ausschlaggebend wäre. Der thermische Zerfall geht jedoch, wie anschließend besprochen, auf elektrophile Reaktionen des Carbenoidkohlenstoffs zurück. Deren Verzögerung durch Tetrahydrofuran ist Ursache für die thermische Resistenz der Substrate in diesem Solvens.

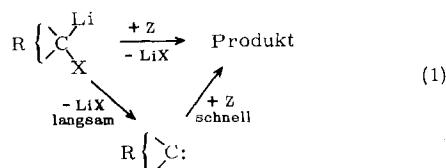
[38] G. Köbrich, H. R. Merkle u. H. Trapp, Tetrahedron Letters 1965, 969.

[39] Z. B. H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. 79, 2625 (1957); G. Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958); H. D. Zook u. T. J. Russo, J. Amer. chem. Soc. 82, 1258 (1960); L. I. Zakharin, O. Yu. Okhlobystin u. K. A. Bil'vitch, Tetrahedron 21, 881 (1965).

5. Elektrophile Reaktionen

Die Reaktionen, bei denen sich der Carbenoidkohlenstoff elektrophil verhält, sind als Folgereaktionen metallorganischer α -Eliminierungen im Prinzip meist bekannt^[9,40], so daß vor allem die Frage interessiert, ob hierfür die Carbenoide selbst oder etwa die zuvor aus ihnen durch Lithiumhalogenid-Abspaltung gebildeten Carbene verantwortlich sind.

Ein in einem vorgelagerten Schritt gebildetes Carben würde als reaktives Teilchen schnell mit einem nucleophilen Partner Z reagieren. Die Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts wäre dann durch den langsamen Schritt der Carbenbildung bestimmt und sollte, anders als bei einer direkten Reaktion des Carbenoids mit Z, weder von der Natur noch von der Konzentration des Partners Z beeinflußt werden (Gl. (1)).



Außerdem besitzt ein Carben – aber auch eine Zwischenstufe mit lediglich ionisierter C-Halogen-Bindung – ein unbesetztes p-Orbital und damit eine höhere Symmetrie als das Substrat. Die Stereochemie geeigneter carbenoider Reaktionen bietet daher ein zweites Kriterium für den Chemismus.

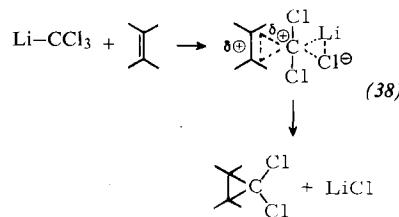
a) Bildung von Dichlorcyclopropanen aus Trichlormethylolithium und Olefinen

Diese auch von zwei amerikanischen Arbeitsgruppen [23, 24], zuerst von *Miller* und *Whalen*, untersuchte Reaktion ist verwickelter als ursprünglich angenommen wurde. Das in Diäthyläther aus Bromtrichlormethan erzeugte Trichlormethylolithium erleidet schon unterhalb -100°C mehrere Folgereaktionen. Daher läßt sich kaum entscheiden, ob die unter diesen Bedingungen mit Cyclohexen beobachtete [23] Bildung von 7,7-Dichlornorcaran von Trichlormethylolithium selbst oder von einem zuvor gebildeten Spaltprodukt ausgeht [41]. In Tetrahydrofuran ist Trichlormethylolithium bei -100°C stabil, jedoch auch gegenüber Cyclohexen inert. Sein in diesem Solvens bei -72°C langsamer Zerfall wird durch Cyclohexen und andere Olefine deutlich beschleunigt. Zudem entspricht die Differenz der Zerfallswerte mit und ohne Cyclohexen etwa der Ausbeute an 7,7-Dichlornorcaran. Diese Befunde machen wahrscheinlich, daß sich Trichlormethylolithium ohne vorgelagerten Zerfall zu Dichlorcarben mit Olefinen umzusetzen vermag und daß diese Cyclopropanbildung mit anderen Reaktionen des Carbenoids erfolgreich konkurriert [41].

[40] G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

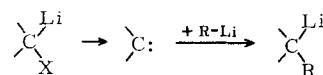
[41] G. Köbrich, K. Flory u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966); G. Köbrich, K. Flory u. H. R. Merkle, Tetrahedron Letters 1965, 973.

Aus der Tatsache, daß Dimethyl-2-but-en schneller reagiert als etwa *cis*- oder *trans*-2-Buten, aus denen man jeweils nur ein Cyclopropan erhält, ist zu folgern, daß sich die Reaktion am Olefin elektrophil und stereospezifisch vollzieht. Ein cyclischer Übergangszustand (38) bietet eine plausible Interpretation dieser Befunde. Er unterscheidet sich von dem für die Cyclopropanbildung aus Dichlorcarben formulierten durch zusätzlich anwesendes Lithiumhalogenid.

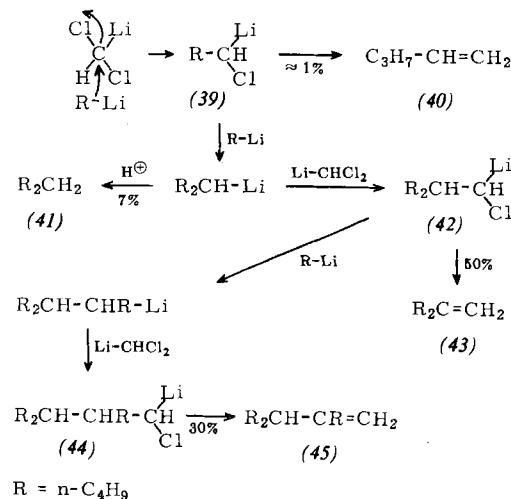


b) Umsetzung von Dichlormethylolithium
mit n-Butyllithium

Die α -Eliminierung an Halogenkohlenwasserstoffen mit lithiumorganischen Verbindungen führt häufig zu Produkten, in denen der organische Res. des Lithiumorganyls am Carbenoidkohlenstoff eingelagert wird^[9]. Dieser Reaktionstyp liefert z.B. Trityllithium aus Chloroform und überschüssigem Phenyllithium^[10], oder 1-Penten aus Dichlormethan und Butyllithium^[42]. Ursprünglich als direkte Halogensubstitution am metallierten Halogenkohlenwasserstoff formuliert^[10], wurde er nach der Entwicklung der Carbenkonzeption als Insertion des zunächst gebildeten Carbens in die C-Li-Bindung des Metallorganyls angesehen.



Wie wir fanden^[33], bildet Dichlormethylolithium mit n-Butyllithium bei -74°C in Tetrahydrofuran in glatter, vielstufiger Reaktion die Kohlenwasserstoffe (40), (41), (43) und (45). Nach Schema 3 besteht der einleitende



Schema 3. Verlauf der Reaktion von Dichlormethylolithium mit *n*-Butyllithium.

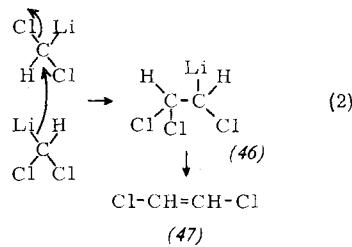
[42] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 (1959); 84, 809 (1962).

Schritt im Ersatz eines Halogens durch Butyl zu α -Chlorpentyllithium (39). Er verläuft unter Bedingungen, bei denen Dichlormethylolithium thermisch stabil ist, und daher sicher nicht über Chlorcarben. Das intermediär entstehende (39) tauscht vornehmlich in schneller Folgereaktion auch das zweite Halogen gegen Butyl aus; die in Äther überwiegende^[42] LiCl-Eliminierung und Wasserstoffverschiebung zu 1-Penten (40) wird fast völlig unterdrückt. Dies läßt sich mit der geringeren Elektrophilie von (39) und der größeren Nucleophilie von Butyllithium in Tetrahydrofuran befriedigend erklären. Erst in den höheren Kondensationsprodukten (42) und (44) ist der Wasserstoff wegen seiner Stellung an einem tertiären Kohlenstoffatom hinreichend beweglich, um mit der intermolekularen Chloridsubstitution erfolgreich konkurrieren zu können.

c) Dimerisierende α -Eliminierung

Die Bildung von Carben-Dimeren ist von verschiedenartigsten Carben- oder Carbenoid-Reaktionen her bekannt und auch beim thermischen Zerfall etlicher Carbenoide in Tetrahydrofuran zu beobachten.

Beispielsweise entsteht aus Dichlormethylolithium 1,2-Dichloräthylen (dieses erleidet Folgereaktionen^[33]). Denkbar wäre die Bildung von Chlorcarben, welches sich in die C-Li-Bindung eines zweiten Moleküls Dichlormethylolithium zu (46) einschiebt (die Dimerisierung zweier Carbene darf außer Betracht bleiben). Diese Reaktion sollte nach Gl. 1 einem Zeitgesetz 1. Ordnung folgen, ihre Halbwertszeit daher von der Konzentration des Carbenoids unabhängig sein. Tatsächlich zerfällt Dichlormethylolithium aber bei höherer Konzentration rascher als in verdünnter Lösung. Daher läßt sich die dimerisierende α -Eliminierung richtiger als eine Art Wurtz-Fittig-Reaktion auffassen, bei der ein Carbenoidmolekül seinen nucleophilen, das zweite seinen elektrophilen Charakter ins Spiel bringt; ihr schließt sich eine rasche β -Eliminierung von Lithiumhalogenid an^[33].



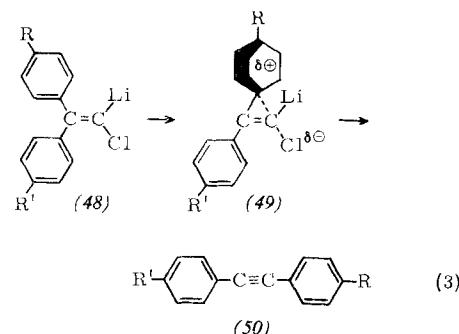
Es entspricht der Erwartung, daß die Reaktion des α -Halogens im Carbenoid mit dem aggressiveren Butyllithium bereits bei tieferer Temperatur eintritt als die dimerisierende α -Eliminierung, bei der das schwächer nucleophile Carbenoid die Rolle des nucleophilen Partners übernimmt.

d) Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

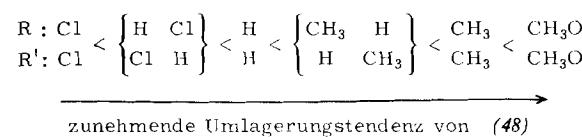
Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung wird allgemein bei der Einwirkung von Basen auf Diarylhogenäthylen beobachtet und liefert unter α -Eliminierung von Halogenwasserstoff und Wanderung eines Aryl-

restes Diarylacetylene^[40]. Sie wurde schon von den Entdeckern als Sextettumlagerung erkannt. Versuche an *cis-trans*-isomeren, isotopenmarkierten Ausgangsverbindungen (wie in Schema 4 an einem anderen Beispiel gezeigt), haben jedoch ergeben, daß sowohl in alkoholischem als auch ätherischem Medium stets überwiegend der zum vinylgebundenen Halogen *trans*-ständige Arylrest zum Nachbarkohlenstoffatom überwechselt^[43,44]. Dies schließt ein Carben als gemeinsame Zwischenstufe aus und macht wahrscheinlich, daß Arylwanderung und Halogenid-Eliminierung gleichzeitig ablaufen. Nach einem auf die Analogie zur isoelektronischen Beckmann-Umlagerung gestützten Postulat von Bothner-By^[43] wird die Arylgruppe vom α -Kohlenstoffatom elektrophil angegriffen, wobei ein Übergangszustand (49) durchlaufen werden sollte (Gl. (3)). Die Umlagerung ist damit der erste Fall, bei dem man zwischen einem Carben- und einem Carbenoid-Mechanismus (nach heutiger Terminologie) differenzierte und zugunsten des letzteren entschied.

Die Untersuchung der stabilen Carbenoide (48) ($R=R'$) hat diese Vorstellung erhärtet^[45]. Sie gehen bei der Thermolyse quantitativ in Diarylacetylene (50) über, und zwar mit zunehmender Leichtigkeit in der Reihe $Cl < H < CH_3 < CH_3O$, mit der die positive Partialladung des wandernden Arylrestes im Übergangszustand durch diese Gruppen stabilisiert wird. Die bei (formaler) Verschiebung der *para*-Substituenten in die *ortho*-Stellung beschleunigte Umlagerung läßt die Bedeutung sterischer Faktoren erkennen.



Nun ist überraschenderweise der Substituenteneinfluß in dem nach Gl. (3) stationären Arylrest auf die Umlagerungstendenz der Carbenoide (48) gleichgerichtet und dem Betrage nach etwa gleich groß wie der in der migrierenden Gruppe. Die Umlagerungsfreudigkeit von Verbindungen (48) mit nur einem substituierten Arylrest liegt nämlich jeweils zwischen der des unsubstituierten und des entsprechenden zweifach substituierten Vertreters und ist bei beiden möglichen Isomerenpaaren nur geringfügig verschieden^[19]; schematisch:

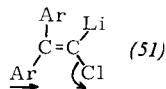


[43] A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 77, 3293 (1955).

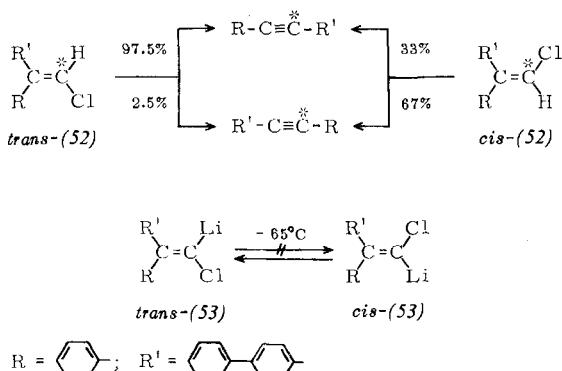
[44] D. Y. Curtin, E. W. Flynn u. R. F. Nystrom, J. Amer. chem. Soc. 80, 4599 (1958).

[45] G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 680 (1966).

Demnach ist die durch elektronenspendende Reste im stationären Arylrest Ar absehbare größere Ablösungsbereitschaft des α -Halogens [Formel (51)] für die Umlagerungsgeschwindigkeit ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Durch Kontrollversuche läßt sich zeigen, daß dieser Substituenteneffekt nicht etwa durch eine der Umlagerung vorangehende *cis-trans*-Isomerisierung der Carbenoide nur vorgetäuscht wird.



In anderen Fällen lassen sich Carbenoid-Isomerisierungen, insbesondere bei längeren Reaktionszeiten, nachweisen. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil Vinyl-lithium-Verbindungen ohne α -ständiges Halogen konfigurativ sehr stabil sind. Unterwirft man z.B. die beiden stereoisomerenfrei erhältlichen $\alpha^{14}\text{C}$ -markierten Chlorolefine (52) nach Überführung in die Carbenoide (53) der langsamsten Thermolyse, so kann man an der Aktivitätsverteilung auf die beiden Kohlenstoffatome des resultierenden Acetylen ablesen, daß sich im Fall von *trans*-(52) praktisch ausschließlich die Biphenylgruppe umlagert (Schema 4); bei *cis*-(52) beteiligen sich beide



Schema 4. Stereochemie der Umlagerung markierter Chlorolefine.

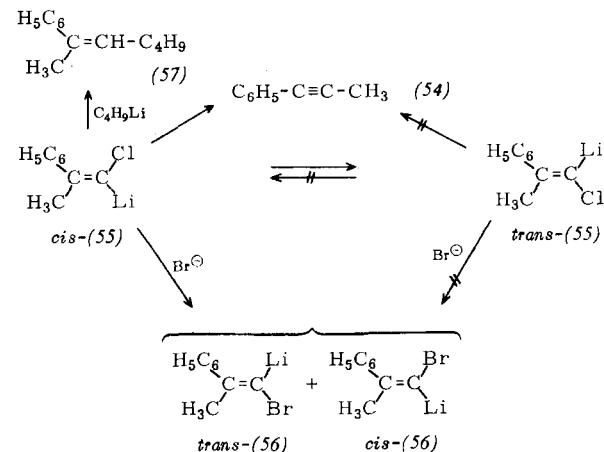
Arylreste im statistischen Verhältnis 2:1 an der Umlagerung, auch hier genießt die *trans*-ständige Gruppe (Phenyl) den Vorzug. Nun hat sich gezeigt, daß *cis*-(53) unter den Versuchsbedingungen irreversibel in *trans*-(53) übergeht. Die Geschwindigkeiten der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung und der Isomerisierung von *cis*-(53) verhalten sich etwa wie 2:1. Daher muß man folgern, daß der Umlagerungsschritt bei beiden Carbenoiden (53) sehr weitgehend oder vollständig stereospezifisch verläuft und daß der scheinbar nichtstereospezifische Anteil auf eine vorgelagerte *cis-trans*-Isomerisierung zurückgeht^[19].

e) Isomerisierung und Halogen/Halogen-Austausch

Neue Gesichtspunkte zur Stereochemie der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung und ihre Verknüpfung mit anderen carbenoiden Reaktionen bietet eine Studie an den beiden isomeren Carbenoiden (55), die man durch Metallierung der Chlorolefine^[46] bei

[46] Die sterische Zuordnung der Substrate ist durch UV- und NMR-Spektren gesichert.

-110°C quantitativ erhält^[17]. Die instabilere *cis*-Verbindung zerfällt beim Erwärmen auf -85°C langsam zu 1-Phenylpropin (54) und geht außerdem in *trans*-(55) über. Hierbei anwesendes Lithiumbromid läßt durch einen Halogen austausch beide Isomeren der Bromverbindung (56) entstehen; mit Butyllithium erhält man (nach der Hydrolyse) außerdem das Kupplungsprodukt (57).

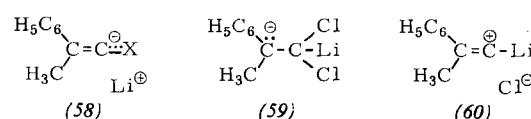


Schema 5. Carbenoid Reaktionen von (55) bei -85°C .

Da eine Methylgruppenwanderung unter diesen milden Bedingungen grundsätzlich nicht möglich (s. u.) und *trans*-(55) bei -85°C praktisch inert ist, muß sich (54) durch eine *cis*-Phenylwanderung aus *cis*-(55) gebildet haben.

Offensichtlich sind die Aktivierungsenergien für die bei den β,β -Diarylverbindungen (53) vorherrschende „*trans*-Wanderung“ und für die bei *cis*-(55) erstmals beobachtete „*cis*-Wanderung“ nur wenig verschieden, so daß schon geringfügige zusätzliche Faktoren eine „Umpolung“ hervorrufen. Für den leichteren Zerfall von *cis*-(55) ist möglicherweise ein sterischer Effekt verantwortlich. Man kann sich vorstellen, daß die Wechselwirkung der (gegenüber Methyl) sperrigeren Phenylgruppe mit dem Chloratom die Ablösung des Halogens erleichtert.

Für die Isomerisierung *cis*-(55) \rightarrow *trans*-(55) lassen sich diskutable Zwischenstufen wie (58) und (59) durch Lösungsmittel- und Substituenteneffekte ziemlich sicher ausschließen. Dagegen könnte für die Isomerisierung wie auch für die anderen Reaktionen in Schema 5 eine

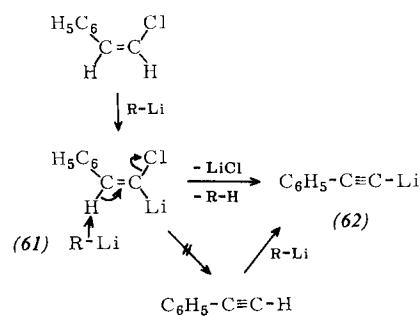


gemeinsame Zwischenstufe mit ionisierter C-Halogen-Bindung verantwortlich sein. Dagegen spricht jedoch, daß sich keine Abfangprodukte mit Olefinen oder Tetrahydrofuran nachweisen lassen (s.u.). Zudem haben wir gesehen, daß eine Isomerisierung auch beim Carbenoid *cis*-(53) möglich ist, bei dem sich eine (60) entsprechende Intermediärverbindung mit freiem p-Orbital wegen der stereospezifisch verlaufenden Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung aus Symmetriegründen verbietet.

f) E2cb-Mechanismus

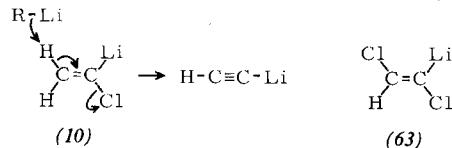
Schlossers detaillierte Untersuchung der lithiumorganyl-induzierten Chlorwasserstoff-Eliminierung aus *cis*- und *trans*-Styrylchlorid erbrachte den Nachweis für einen bisher unbekannten Typ von Eliminierungsreaktionen, der im Sinne der Ingoldschen Terminologie als E2cb-Mechanismus zu bezeichnen ist [47, 48].

Die rasche Metallierung von Styrylchlorid am chlorbindenden Vinylkohlenstoff läuft einer „klassischen“ β -Eliminierung den Rang ab, wie sich durch kinetische Versuche bei 0 °C in Äther und durch die Synthese der metallierten Verbindungen [z.B. (61)] in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur zeigen lässt. Ihr Zerfall zu Lithium-phenylacetylid (62) verläuft jedoch nicht (unter Lithiumchlorid-Eliminierung und Hydridwanderung) über Phenylacetylen, wie man in Analogie zur Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung oder zu der bei aliphatischen Verbindungen möglichen H-Verschiebung [etwa wie bei (42) \rightarrow (43)] vermuten könnte. Vielmehr löst der Angriff der lithiumorganischen Base auf (61) eine β -HCl-Eliminierung aus, die direkt zum Endprodukt führt.



Beim thermischen Zerfall von (61) bei -110 °C übernimmt ein zweites Molekül (61) die Funktion der Base R-Li. Zugesetztes Butyllithium oder Phenyllithium beschleunigt die Bildung von (62), weil diese stärker basischen Agentien den Wasserstoff von (61) leichter angreifen. Auch die langsamere DCl-Abspaltung vom deuterierten Substrat (61) (D statt H) weist die Lösung der C-H-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt aus.

Die Bevorzugung der *trans*- β -Eliminierung an *trans*-(61) vor der *cis*-Eliminierung am Stereoisomeren erklärt die erhöhte – durch anwesendes Butyllithium zusätzlich gesteigerte – Zerfallsbereitschaft von α -Chlorvinyllithium (10) gegenüber *trans*-Dichlorvinyllithium (63) (vgl. Abschnitt 4) [13, 20]. (63) besitzt zwar einen stärker acidischen Wasserstoff, jedoch keine Möglichkeit zur *trans*-Abspaltung von HCl.



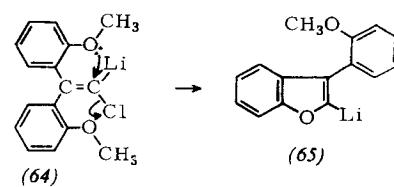
Wie bei den anderen hier besprochenen Reaktionen wird dem Carbenoidkohlenstoff im Schritt (61) → (62) ein Elektronenpaar unter Knüpfung einer neuen C–C-Bindung zugeführt. Sein Halogenatom wird eliminiert.

g) Konkurrenzphänomene

Etliche carbeneide Reaktionen verlaufen außerordentlich selektiv, und zwar bezeichnenderweise gerade diejenigen, bei denen für das formal zugrundeliegende Carben eine geringe Stabilisierung durch elektronenspendende Substituenten abzusehen und daher ein besonders geringes Selektionsvermögen zu erwarten wäre, falls das Carben wirklich als Zwischenstufe auftrate. So wird beim Zerfall von (10) zu Lithium-acetylid in Gegenwart von überschüssigem Methylolithium kein (etwa der Bildung von (57) aus *cis*-(55) analoger) Austausch des α -Chloratoms gegen Methyl beobachtet [20]. Der thermische Zerfall von Dichlormethylolithium in Tetrahydrofuran zu 1,2-Dichloräthylen (s. Abschnitt 5c) ist so stark begünstigt, daß eine Cyclopropanbildung mit zugesetzten – im Vergleich mit Lithiumorganylen nur schwach basischen – Olefinen unterbleibt. Die Umsetzung des Dichlormethylolithiums mit dem stärker nucleophilen Butyllithium tritt dagegen schon bei einer Temperatur von -74°C ein, bei der keine Zersetzung unter dimerisierender α -Eliminierung stattfindet. Auch das hierbei gebildete α -Chlorpentyllithium (Schema 3) setzt sich selektiv mit weiterem Butyllithium um; weder die mögliche Reaktion mit Dichlormethylolithium noch die innermolekulare Hydridwanderung treten nennenswert in Erscheinung [33].

Umgekehrt verlaufen Reaktionen, bei denen ein relativ „stabiles“ Carben zu erwarten wäre, auffallend unselektiv. So werden bei der thermischen Zersetzung des Trichlormethylolithiums oder der Norcaran-Derivate (11) und (13) unter anderem die dimerisierende α -Eliminierung, eine Reaktion mit Olefinen und mit Butyllithium, sowie die Insertion in die α -C—H-Bindung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran beobachtet [21, 41].

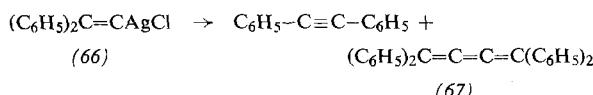
Die quantitativ verlaufende Thermolyse der Carboide (48) zu Diarylacetylenen ist nur beim *o*-Methoxyderivat (64) von einer Nebenreaktion begleitet: Hier vermag der sterisch günstig postierte Äthersauerstoff das α -Halogen bei -70°C zu ersetzen, wie sich aus der als Carbonsäure nachgewiesenen Lithiumverbindung (65) schließen lässt [45]. Intermolekulare Konkurrenzreaktionen, wie die dimerisierende α -Eliminierung oder eine Umsetzung mit beigemischtem Olefin, kommen nicht zum Zuge.



Dagegen erhält man beim thermischen Zerfall der α -Chlor-silberverbindungen neben Diarylacetylenen auch Tetraaryl-butatriene [aus (66) ca. 30 % (67)]^[32]. Die Dimerisierung wird schließlich zur Hauptreaktion bei

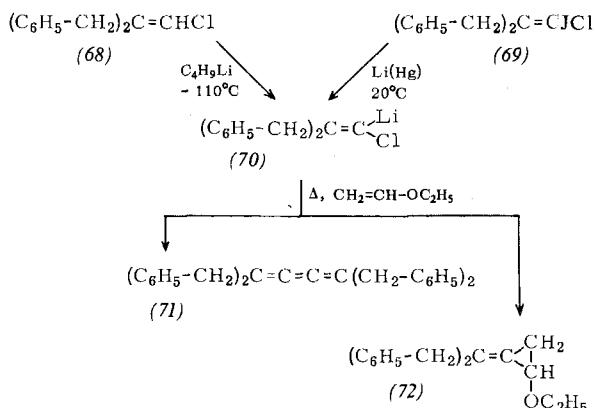
[47] M. Schlosser u. V. Ladenberger, Tetrahedron Letters 1964, 1945.

[48] M. Schlosser, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1966.

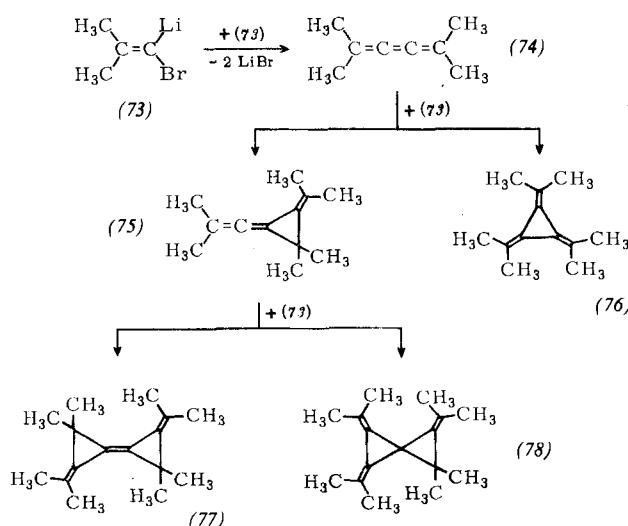


solchen Carbenoiden, deren β -Positionen durch Alkylgruppen besetzt sind, welche sich unter diesen Bedingungen nicht umlagern können. Dies läßt sich zur Gewinnung der bislang schwer zugänglichen Tetraalkylkumulene präparativ nutzen.

So führt die Thermolyse des bei -110°C aus (68) bereiteten Carbenoids (70) in guter Ausbeute zu Tetra- C_6H_5 -butatrien (71). Die Bildung der Verbindung (72) mit Cyclopropanring tritt selbst bei einem dreißigfachen Überschuß an Äthylvinyläther nur untergeordnet in Erscheinung (ca. 15%). Erzeugt man das Carbenoid aus dem Dihalogenid (69) mit Lithiumamalgam bei Raumtemperatur, so liefert es in Äther ebenfalls (71), jedoch in Äthylvinyläther ganz überwiegend (72). Man hat daher die Möglichkeit, die Konkurrenzreaktion durch Wahl der Umsetzungsbedingungen in die eine oder andere Richtung zu lenken [22, 49].



Beim Zerfall des reaktiveren Carbenoids (73) kann sogar das zunächst gebildete Kumulen (74) als Olefinkomponente mit (73) reagieren, falls man (73) unter Bedingungen erzeugt, bei denen es hinreichend reaktionsfähig ist. Von den hierbei entstehenden Oligomeren



[49] G. Köbrich u. W. Drischel, *Tetrahedron* 22, 2621 (1966).

[50] G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, *Tetrahedron* 22, (1966); G. Köbrich u. H. Heinemann, *Angew. Chem.* 77, 590 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 594 (1965).

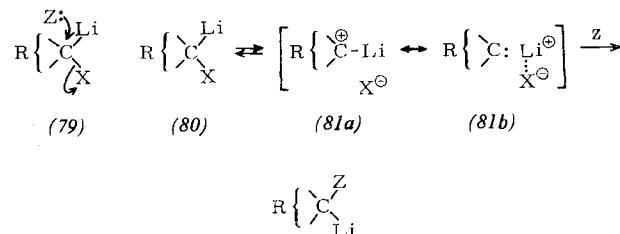
des „Isopropylidencarbens“ (75)–(78) besitzt Tris-isopropylidencyclopropan (76) als erster und zudem stabiler Vertreter der [3]Radialene besonderes Interesse [50].

h) Chemismus

Alle Ergebnisse weisen darauf hin daß bei den besprochenen Reaktionen intermediär keine Carbene auftreten. Für die Substitution des α -Halogens in einem Carbenoid durch einen nucleophilen Reaktionspartner Z sind zwei Extreme denkbar:

1. Es handelt sich um einen Synchronprozeß ähnlich wie bei „normalen“ S_N2 -Reaktionen [Formel (79)].
2. Es bildet sich aus (80) zunächst in rascher, reversibler Reaktion eine Zwischenstufe [(81a), (81b)], die anschließend mit dem Partner Z reagiert. Dieser Zweistufenprozeß wäre formal mit „normalen“ S_N1 -Reaktionen über Carbeniumionen vergleichbar.

Die Formeln (81a) und (81b) unterscheiden sich nur durch die Art der Bindung zwischen Lithium und Kohlenstoff und sind am ehesten als mesomere Grenzstrukturen einer einzigen Spezies aufzufassen. Diese unterscheidet sich vom Substrat (80) durch die ionisierte C-Halogen-Bindung, von einem Carben durch den Einschluß von Lithiumhalogenid und Rumpfmoletkül in eine gemeinsame Solvathülle. (81) halten wir für eine sinnvolle Formulierung des in der Literatur verschiedentlich diskutierten „Carben-Komplexes“ [51].



Keines der beiden Extreme [(79) und (81)] bietet aber eine befriedigende Erklärung für die Gesamtheit der experimentellen Befunde. Die Widersprüchlichkeit besteht kurz gesagt darin, daß bei Substraten, an deren Carbenoidkohlenstoff durch elektronenspendende Substituenten eine Häufung negativer Ladung auftritt, die Annäherung des nucleophilen Partners Z erschwert und Reaktionen vom S_N2 -Typ deshalb benachteiligt sein sollten. Andererseits müßte die Zwischenstufe (81) einer carbenoiden Reaktion nach dem S_N1 -Typ um so stabiler und daher in ihren Folgereaktionen um so auswahlfähiger sein, je besser die positive Ladung durch elektronenspendende Substituenten kompensiert werden kann. Beide Erwartungen werden durch das Experiment nicht bestätigt. Zudem läßt sich die Zwischenstufe (81) bei der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung, deren Substituenteneffekte auf den S_N1 -Typ weisen, stereochemisch ausschließen.

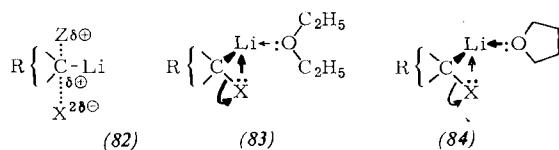
Dies führt uns zu der mit den experimentellen Ergebnissen zwangsläufig zu vereinbarenden Annahme, daß sich die besprochenen carbenoiden Reaktionen in einem Be-

[51] Die Dissoziation eines der beiden Liganden, Lithium oder Halogen, wird man wegen des schwach polaren ätherischen Mediums ausschließen dürfen.

reich zwischen den durch die Formeln (79) und (81) gegebenen Extremen vollziehen:

Bei der Umsetzung eines Carbenoids mit einem nucleophilen Partner Z schreitet die Lösung der C-Halogen-Valenz rascher fort als die Bindungsknüpfung zwischen C und Z. Im Übergangszustand (82) findet sich daher am Kohlenstoff eine positive Teilladung (wenn wir dessen Negativierung durch das Lithiumatom zunächst als konstanten Faktor betrachten). Sie ist um so größer und erfordert einen um so höheren Energieaufwand, je später die energieliefernde Bindungsbeziehung zwischen C und Z einsetzt, d.h. je weniger nucleophil der Partner Z ist. Stehen für die Stabilisierung der Partialladung am Kohlenstoff keine elektronenspendenden Substituenten zur Verfügung, so ist die Nucleophilie von Z der dominierende Faktor. Die Umsetzung mit einem stark nucleophilen Partner Z (z.B. Butyllithium), die sich dem S_N2-Extrem nähert, ist dann schon unter Bedingungen möglich, bei denen die Reaktion mit einem schwächer nucleophilen Z, welche ja eine größere Positivierung des Carbenoid-Kohlenstoffs voraussetzt (etwa die Insertion in die α -C-H-Bindung von Tetrahydrofuran oder die Cyclopropanbildung mit Olefinen), noch nicht zum Zuge kommt. Diese Umsetzungen verlaufen daher sehr selektiv.

Mit zunehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Carbenoid-Kohlenstoff durch – induktiv oder mesomer – elektronenspendende Substituenten R (gegebenenfalls auch durch ihre sterische Wechselwirkung mit dem α -Halogen) wird die Ablösung des Halogens erleichtert und der Energiebedarf des Übergangszustandes (82) herabgesetzt. Nun sind carbenoide Reaktionen



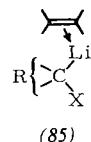
auch mit weniger nucleophilen Partnern bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen möglich. Wir nähern uns dem S_N1-Extrem (81), für dessen Reaktionen sich eine geringere Selektivität absehen läßt, da der Nucleophilie des Partners Z hier eine weniger große Bedeutung zukommt. Zu diesem Typ wird man insbesondere die Umsetzungen solcher Carbenoide zählen dürfen, die sich in die α -C-H-Bindung des Tetrahydrofurans einschieben können, wie Trichlormethylolithium und die Norcaran-Derivate (11) oder (13).

Wir haben bis jetzt der C-Li-Bindung nur eine – sicher unzulässige – Statistenrolle eingeräumt. Daß ihre hohe Polarität (d.h. der Carbanionencharakter des Carbenoidkohlenstoffs) für die leichte Ablösbarkeit des α -Halogenen verantwortlich ist, wurde bereits vor 26 Jahren angenommen [10]. Offenbar hat ein zunehmender s-Charakter des metallbindenden Elektronenpaars einen verstärkten p-Charakter des halogenbindenden Orbitals zur Folge.

Es ist anzunehmen, daß das metallbindende Elektronenpaar bereits im Übergangszustand der Cyclopropanbildung aus Olefinen (möglicherweise auch bei der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung) mit dem künftigen

Bindungspartner in Wechselwirkung steht. Eine wichtigere und allgemeinere Rolle übernimmt offenbar das Lithiumatom selbst: Wegen seines (potentiellen) Kationen- und damit Lewis-Säure-Charakters tritt es mit den ungebundenen Elektronen des α -Halogens in Wechselwirkung und zieht so das Halogen vom Carbenoid-Kohlenstoff ab. Der „Druck“ des Partners Z wird also durch einen „Zug“ des Lithiums ergänzt. Der „Zug“-Effekt schwindet, wenn der Lewis-Säure-Charakter des Lithiumatoms infolge seiner Solvatisierung durch ein starker polares Medium vermindert wird [Formeln (83) und (84)]. So erklärt sich die im Vergleich mit Äther größere thermische Resistenz der Carbenoide im starker polaren Tetrahydrofuran [38, 41]. Auch die erfahrungsgemäß [9] besonders glatte Cyclopropanbildung aus Olefinen in unpolaren Solventien paßt in diese Vorstellung: Der in diesen Medien starke Zug des Lithiums am α -Halogen schafft eine hohe Positivierung des Carbenoidkohlenstoffs als Voraussetzung für den Angriff des schwach nucleophilen Olefins.

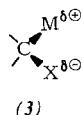
Vermutlich werden nucleophile Reaktionspartner, etwa Olefine (vgl. (85)), zunächst am Lithiumatom fixiert, bevor sie mit dem Carbenoidkohlenstoff reagieren. Die



hierzu nötige Verdrängung eines Solvens-Moleküls vom Lithium gelingt bei Tetrahydrofuran sicherlich weniger leicht als bei einem schwächer solvatisierenden Medium. Dies ist eine weitere mögliche Ursache für den verzögerten Ablauf carbenoider Reaktionen in Tetrahydrofuran – jedoch keinesfalls die einzige, wie man daran erkennt, daß die intramolekulare Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung dem gleichen Solvenseinfluß unterliegt.

6. Ausblick

Es scheint, daß sich der präparativen organischen Chemie durch die Gewinnung stabiler Carbenoide reizvolle Möglichkeiten eröffnen und daß sich neue Wege zum Studium von Reaktionsmechanismen einschlagen lassen. Es wäre jedoch verfehlt, die hier beschriebene Verbindungsklasse isoliert zu betrachten. Es ist absehbar und vielfach auch erwiesen, daß sich ihr chemisches Verhalten bei Substraten (3) mit anderen Metallen als Lithium und anderen Abgangsgruppen als den Halogenen



mutatis mutandis wiederfindet. Als Beispiel seien die besonders eingehend untersuchten α -Halogen-zinkorganyle (3), M = Zn/2) genannt, die zu typischen carbenoiden Reaktionen, wie der Cyclopropanbildung mit Olefinen (Simmons-Smith-Reaktion), der dimerisierenden α -Eliminierung sowie zur intramolekularen C-H-Insertion befähigt sind [6, 7]. Die unterschiedlichen Wertigkeiten

und Bindungsverhältnisse lassen eine strenge Parallelität des Gewichtes der bei den Lithiumverbindungen diskutierten Faktoren freilich kaum erwarten.

Viele andere Metallderivate sind direkt^[52] und nunmehr auch indirekt zugänglich. Damit sind Wege vorgezeichnet

[52] Z. B. F. Runge, E. Taeger, C. Fiedler u. E. Kahlert, J. prakt. Chem. [4] 19, 37 (1963); E. Taeger u. C. Fiedler, Liebigs Ann. Chem. 696, 42 (1966); U. Schölkopf u. H. Küppers, Tetrahedron Letters 1964, 1503; H. Normant u. J. Villiéras, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 260, 4535 (1965); J. Villiéras, ibid. 261, 4137 (1965).

net, um dieses Arbeitsgebiet auszubauen und zu einem einheitlichen Ganzen zu verschmelzen.

Unsere Untersuchung erfreute sich großzügiger finanzieller Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg, den Fonds der Chemischen Industrie und das Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken möchten.

Eingegangen am 27. Juli 1966 [A 556]

Trifluorophosphin-Komplexe von Übergangsmetallen^[**]

VON TH. KRUCK^[*]

Es wird über eine neue Verbindungsklasse der anorganischen Komplexchemie berichtet, deren erster Vertreter, das Tetrakis(trifluorophosphin)-nickel(0), 1951 entdeckt wurde. Neben den neutralen, homogenen Metall(0)-trifluorophosphinen wurden zahlreiche Derivate derselben – Trifluorophosphinmetallhydride und Trifluorophosphinmetallate sowie Nitrosyl-, Carbonyl-, Halogeno- und Aromaten-Trifluorophosphin-Komplexe – präparativ erschlossen und durch ihr chemisches Verhalten wie auch durch spektroskopische und magnetochemische Untersuchungen charakterisiert. Trifluorophosphin erweist sich aufgrund seiner unter allen Liganden stärksten π-Acceptor-Eigenschaften als besonders geeignet zur Stabilisierung extrem niedriger Oxidationsstufen (Null und negativ) von Übergangsmetallen.

I. Einführung und Problemstellung

Bis etwa 1951 nahmen die Metallcarbonyle sowohl hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eine Sonderstellung in der Koordinationschemie ein. Durch die mit der Entdeckung des Ferrocens einsetzende stürmische Entwicklung der metallorganischen Chemie wurde dann das Kohlenoxid durch weitere ungesättigte Kohlenstoffverbindungen von seiner Ausnahmestellung verdrängt. Bekanntlich vermögen Aromaten und Olefine – andererseits aber auch Isonitrile, Acetylenid- und Cyanid-Ionen – speziell die Oxidationsstufe Null von Übergangsmetallen zu stabilisieren.

Als eine wesentliche Voraussetzung für die Beständigkeit von Elementkomplexen M^0L_n wurde die Möglichkeit zur Bildung von Doppelbindungen zwischen zentralem Übergangsmetallatom M und Ligand L erkannt. Es war aber unwahrscheinlich, daß diese Fähigkeit auf ungesättigte Kohlenstoffverbindungen beschränkt sein sollte, wie u.a. die Existenz von Nitro-

syl-^[1] sowie Bipyridyl-Komplexen^[3] und von Metallcarbonylderivaten mit organyl- oder chlorsubstituierten Liganden des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen^[2] zeigt. Jedoch wurde ein rein anorganischer Ligand, der wie Kohlenoxid mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen der Oxidationsstufe Null geradezu ein System homogener Durchdringungskomplexe bildet, bisher nicht gefunden.

In Anbetracht der Erkenntnisse, die man vor allem in den beiden letzten Jahrzehnten über die Bindungsverhältnisse z.B. in Metallcarbonylen gewonnen hatte, waren auch an ein neutrales Molekül anorganischer Herkunft Forderungen zu stellen, wenn es sich für die Stabilisierung niedrigster Oxidationsstufen von Übergangsmetallen als brauchbar erweisen sollte:

- das Molekül L muß zur Aufrichtung einer koordinativen $L \rightarrow M-\sigma$ -Bindung ein freies Elektronenpaar besitzen (Donatorfunktion);
- ferner muß das Molekül zur Aufnahme der Elektronen-Rückgabebindung $M \rightarrow L$, die das Metall von der durch die σ -Bindung aufgezwungenen negativen Beladung entlastet, unbesetzte π -Orbitale geeigneter Energie und Symmetrie zur Verfügung haben (Acceptorfunktion) und
- es muß sterisch günstig gebaut sein, damit eine der „Edelgasregel“ genügende Koordinationszahl n erreicht wird.

[2] Zusammenfassung: G. Booth, Advances inorg. Chem. Radiochem. 6, 1 (1964).

[3] S. Herzog u. R. Taube, Z. Chem. 2, 203, 225 (1962).

[*] Prof. Dr. Th. Kruck
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
jetzt: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln
5 Köln
Zülpicher Straße 47

[**] Erweiterte Fassung von Vorträgen, die 1965 in Erlangen, Köln und Düsseldorf gehalten wurden.

[1] Vgl. z. B. W. Hieber u. H. Tengler, Z. anorg. allg. Chem. 318, 136 (1962).