

## Aus der Chemie der Carbenoide und anderer thermolabiler Organolithium-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von Gert Köbrich<sup>(\*)</sup>

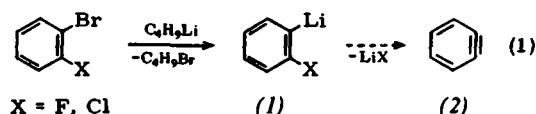
Herrn Professor G. Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet

Organolithium-Verbindungen sind unbeschadet ihres enormen Reaktionsvermögens thermisch recht stabil. Thermolabilität, also die Eigenschaft, sich bei niedriger Temperatur ohne Mitwirkung von Fremdmolekülen irreversibel zu verändern, ist an zusätzliche funktionelle Gruppen gebunden, die entweder zusammen mit dem Metallkation leicht eliminiert werden können, intramolekulare Umlagerungen bewirken, oder – intermolekular – Additionen und Substitutionen hervorrufen, an denen sich mehrere gleichartige Moleküle beteiligen. Thermolabile Organolithium-Verbindungen sind vielfach als Zwischenprodukte wichtiger Reaktionen postuliert oder nachgewiesen worden und daher theoretisch und praktisch interessant. Gelegentlich gelingt es unter besonderen Vorkehrungen – naturgemäß vor allem bei tiefer Temperatur – sie unzersetzt darzustellen und sie damit aus dem Zwang des ihnen als kurzlebigen Intermediaten beschiedenen Schicksals herauszulösen. Forschungen mit dieser Zielsetzung nehmen seit einigen Jahren breiten Raum in der Chemie der Organometall-Verbindungen ein.

### 1. Einleitung

Hohe Zersetzlichkeit einer Organometall-Verbindung ist nicht gleichbedeutend mit geringer Bildungsbereitschaft – im Gegenteil: Die für die Thermolabilität verantwortlichen funktionellen Gruppen erhöhen vermöge ihres induktiv und/oder mesomer elektronenziehenden Effektes meist die Acidität des der Organometall-Verbindung zugrundeliegenden Neutralküls. Dies erlaubt, was früher zu wenig beachtet wurde, die Einführung des Metalls oft unter sehr milden Bedingungen. Als frühe Beispiele seien *o*-Fluor-

phenyllithium und *o*-Chlorphenyllithium (1) genannt, die wegen des Überganges in Dehydrobenzol (2) sehr instabil sind, sich aber nach Gilman et al.<sup>[2]</sup> bei –60 bzw. –90°C unzersetzt bereiten lassen [Gl. (1)].

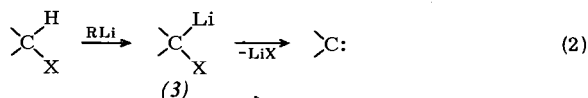


Eine sehr umfangreiche Klasse thermisch instabiler Substanzen sind die  $\alpha$ -Halogenorganolithium-Verbindungen (3), mit denen sich – unter Einbeziehung einiger anderer, in unserem Arbeitskreis erforschter thermolabiler Verbindungen – der vorliegende Fortschrittsbericht befaßt. Sie sind Zwischenprodukte der in Gl. (2) schematisch verzeichneten  $\alpha$ -Eliminierung<sup>[3]</sup> und werden wegen ihres Cha-

[\*] Prof. Dr. G. Köbrich  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

Dem Autor wurde 1969 von der Gesellschaft Deutscher Chemiker der Carl-Duisberg-Gedächtnispreis verliehen. Mit diesem Fortschrittsbericht wird die Auflage erfüllt, eine Zusammenfassung der eigenen Arbeiten zu veröffentlichen.

rakters als latente Carbene als Carbenoide bezeichnet<sup>[\*]</sup>. Ihre Instabilität dokumentiert sich am besten in der Tatsache, daß sie schon 1941 von Wittig et al.<sup>[4]</sup> als Intermediate postuliert worden waren, aber trotz späterer intensiver

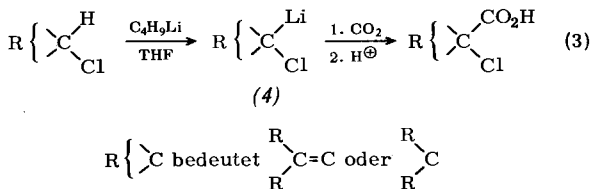


Forschungen im Rahmen der Carben-Chemie – ausgenommen einige Perfluorverbindungen mit atypischem Verhalten – erst 1963 direkt nachgewiesen werden konnten.

Die folgenden Kapitel sind als Fortsetzung vorangegangener Zusammenfassungen<sup>[5]</sup> gedacht, doch wird mit geänderter Akzentsetzung auf die früheren Ausführungen eingegangen, soweit es zum Gesamtverständnis erforderlich scheint. Der Leser sei ferner auf zwei Übersichten aus anderer Feder hingewiesen, in denen lithiierte organische Halogenverbindungen als Teilaspekt behandelt werden<sup>[6]</sup>.

## 2. Darstellung von Carbenoiden durch Metallierung

Nach einem 1963 in unserem Arbeitskreis entdeckten Verfahren lassen sich viele Carbenoide sehr einfach durch Tieftemperaturmetallierung<sup>[\*\*]</sup> der zugehörigen Chlorkohlenwasserstoffe mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) oder THF-reichen Solvensgemischen (wie die Trapp-Mischung aus THF, Äther und Petroläther im Vol.-Verhältnis 4:1:1) unzersetzt bereiten und durch geeignete



[\*] Während das Adjektiv „carbenoid“ zur Kennzeichnung schlechthin jeder carbenartigen Reaktion dient und in diesem Sinne erstmals von L. Friedman und H. Shechter (J. Amer. Chem. Soc. 81, 5512 (1959)) verwendet wurde, ist die Bedeutung des Substantivs „Carbenoid“ nicht einheitlich. Zunächst verstanden M. E. Volpin, Yu. D. Koreshev, V. G. Dulova und D. N. Kursanov (Tetrahedron 18, 107 (1962)) darunter die – heute als „Carbenanaloge“ bekannten (s. O. M. Nefedow u. M. N. Manakow, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966)) – Intermediate, bei denen ein anderes Element die Rolle des zweiwertigen Kohlenstoffs übernimmt. Nach G. L. Closs u. R. A. Moss (J. Amer. Chem. Soc. 86, 4042 (1964)) ist ein Carbenoid eine Spezies, die anstelle eines Carbens für elektrophile Reaktionen verantwortlich ist; dies können insbesondere  $\alpha$ -Halogenorganolithium-Verbindungen sein, doch dient der Begriff primär zur Kennzeichnung einer mechanistischen Verhaltensweise, die strukturelle Zuordnung bleibt Sache der Interpretation. In diesem Fortschrittsbericht werden, wie in unseren früheren Veröffentlichungen, unter Carbenoiden ohne mechanistische Implikation die  $\alpha$ -Halogenorganolithium-Verbindungen und darüberhinaus allgemein Verbindungen verstanden, die ein Metallatom und eine Fluchtgruppe am gleichen Kohlenstoffatom tragen.

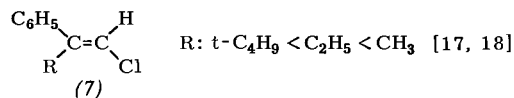
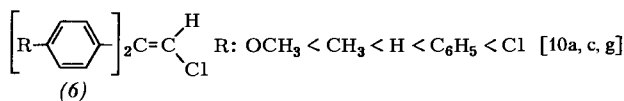
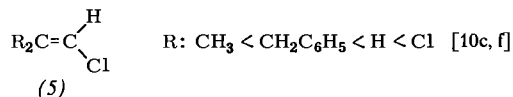
[\*\*] Unter „Metallierung“ versteht man den Wasserstoff-Lithium-Austausch an einem organischen Substrat mit einer Organolithium-Verbindung (oder einem Lithiumamid).

Folgereaktionen, meist am besten durch Carboxylierung, charakterisieren [Gl. (3)]<sup>[7–10]\*\*\*</sup>.

Die optimale Reaktionstemperatur, normalerweise zwischen  $-70$  und  $-120^\circ\text{C}$ , orientiert sich nach unten an der Bildungsgeschwindigkeit, nach oben an der Zerfallstendenz der Carbenoide (4). Beide werden durch die Hybridisierung des Kohlenstoffs und durch Substituenteneffekte stark und prinzipiell durchschaubar beeinflusst.

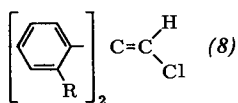
Die Metallierung gelingt bei allen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit mindestens zwei Chloratomen<sup>[8, 10d, 10e, 11]</sup>; sie versagt bei Chlormethan<sup>[14]</sup>. Bei Olefinen, deren an  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome von Haus aus stärker acid sind, genügt bereits die Aktivierung des einen  $\alpha$ -Chloratoms<sup>[7, 9, 10]</sup>. Jedoch werden Chlorcyclopropane (z. B. 7-Chlornorcaran), deren C–H-Bindungen man gleichfalls  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung zuschreibt<sup>[15]</sup>, unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  nicht metalliert<sup>[16]</sup>.

Außer der Hybridisierung sind elektronische und sterische Substituenteneffekte wirksam. Sie treten bei den Alkenverbindungen besonders klar zutage: Elektronenziehende Reste in  $\beta$ -Stellung mindern die Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoff und erhöhen damit dessen C–H-Acidität. Umgekehrt wird der  $\alpha$ -Wasserstoff bei wachsendem Raumbedarf der  $\beta$ -Substituenten zunehmend vor dem Angriff des Metallierungsmittels abgeschirmt und daher langsamer abgelöst. Diese Gesetzmäßigkeiten sind aus den relativen Geschwindigkeiten abzulesen, mit der Chloralkene vom Typ (5)–(7) durch n-Butyllithium metalliert werden.

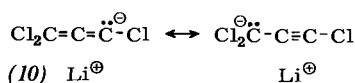
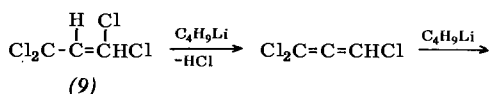


\*\*\*] Unsere Priorität ist durch die Publikationsabfolge belegt. In der referierenden Literatur war wiederholt zu lesen [12], die  $\alpha$ -Halogenalkyllithium-Verbindungen seien gleichzeitig von mehreren Arbeitsgruppen entdeckt worden. Diese Aussage ist cum grano salis richtig, ist aber doch nur die halbe Wahrheit. Es sei klargestellt, daß die aus heutiger Sicht optimale Darstellungsweise für die  $\alpha$ -Halogenalkyllithium-Verbindungen, die wir 1964 nach sorgfältiger Optimierung für Dichlormethylolithium und Trichlormethylolithium veröffentlichten [8], eine genaue Übertragung der zuvor in unserem Arbeitskreis gefundenen Metallierungsmethode zur Bereitung von  $\alpha$ -Halogenalkenyllithium-Verbindungen war, über die wir vor irgendeiner anderen einschlägigen Publikation in drei Kurzmitteilungen [7] berichtet hatten. Miller und Whalen [13] stellten unabhängig Trichlormethylolithium und 2,2,2-Trifluor-1,1-dichloräthyllithium durch Brom-Lithium-Austausch mit Methylolithium in Diäthyläther bei  $-115^\circ\text{C}$  her, jedoch ist dieses Verfahren umständlich und wegen des auf Carbenoide destabilisierend wirkenden Äthers nicht verallgemeinerungsfähig. Ferner beschrieben etwa zur gleichen Zeit, offenbar unabhängig und in Unkenntnis unserer bis dahin erschienenen Publikationen, Hoeg und Lusk in einem unveröffentlichten Manuskript die Darstellung von Trichlormethylolithium und  $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzylolithium durch Metallierung von Chloroform bzw. Benzylidenchlorid in THF bei  $-100^\circ\text{C}$ . Ihre Ergebnisse erschienen – in erweiterter Form – erst 1965 [11a], und zwar 1½ Jahre nach unserer ersten Mitteilung, als wir bereits alle wesentlichen experimentellen Ergebnisse in einer Serie von zehn Kurzmitteilungen [7–9, 28a, 28b] veröffentlicht hatten.

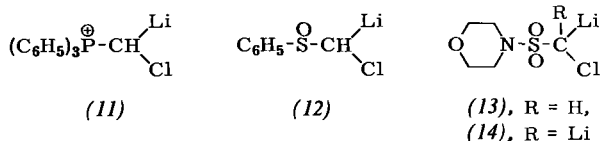
Die *o*-substituierten  $\beta,\beta$ -Diarylverbindungen (8) werden langsamer metalliert als ihre *p*-Isomeren (6)<sup>[10a]</sup>.



Trichlorallenyl-lithium (10) ist aus dem Tetrachlorpropen (9) mit *n*-Butyllithium zugänglich (Molverhältnis 1:2)<sup>[19]</sup>. Es besitzt vermutlich eine Ionenpaarstruktur mit mesomeriestabilisiertem Anion. Das als Zwischenstufe indirekt nachgewiesene, unter anderen Bedingungen faßbare<sup>[20]</sup> Trichlorallen wird daher extrem rasch durchlaufen<sup>[19]</sup>.



Im Gegensatz zum instabilen Chlormethylolithium<sup>[14]</sup> können die mit elektronenziehenden Resten versehenen Carbenoide (11)<sup>[21]</sup>, (12)<sup>[22]</sup> und (13)<sup>[23a]</sup> bei Temperaturen um  $-75^\circ\text{C}$  bereitete werden; kürzlich wurde sogar das dimetallierte (14) beschrieben<sup>[23b]</sup>.

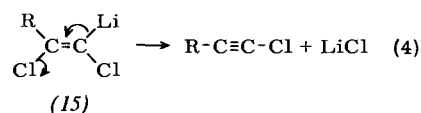


Substituenteneffekte, welche die Bildungsgeschwindigkeit der Carbenoide herabsetzen (Elektronendruck und sterische Pressung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom), erhöhen meist auch ihre Zerfallstendenz. Der zur Darstellung geeignete Temperaturbereich wird damit von oben und unten her beschnitten und schrumpft in ungünstigen Fällen auf Null. (Abhilfe bietet dann oft der in Abschnitt 3 besprochene Halogen-Metall-Austausch.) Umgekehrt sind sterisch ungehinderte Carbenoide mit elektronenziehenden Resten in einem großen Temperaturintervall zugänglich, wie sich an den Verbindungen (6)–(8) und (11)–(14) zeigen läßt. Ausnahmen von dieser Regel begegnen uns bei Carbenoiden mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, die einen energetisch besonders günstigen Zerfallsweg eröffnen, wie folgende Beispiele lehren:

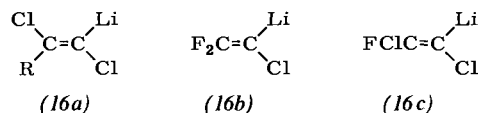
Die Zersetzung von Trichlormethylolithium tritt schon wenig oberhalb von  $-90^\circ\text{C}$  und damit sehr viel leichter ein als etwa die von Dichlormethylolithium<sup>[8, 24]</sup>. Der Grund ist die leichte Bildung des relativ „stabilen“ Dichlorcarbens (s. Abschnitt 6.1).

Verbindungen vom Typ (15) bilden sich zwar leicht, zerfallen aber schon unterhalb von  $-100^\circ\text{C}$ . Hierfür ist offensichtlich eine *trans*- $\beta$ -Eliminierung von Lithiumchlorid nach Gl. (4) verantwortlich<sup>[10c]</sup>. Die analoge *cis*- $\beta$ -Eliminierung tritt viel weniger leicht ein, wie die vergleichsweise

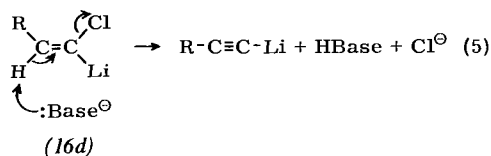
hohe Stabilität von *trans*-Dichlorvinylolithium-Abkömmlingen (16a) bekundet<sup>[10c, 19]</sup>. Die *trans*-Eliminierung nach Gl. (4) wird durch ein weiteres  $\beta$ -ständiges Halogen (ver-



mutlich durch Elektronenzug) verlangsamt; daher zerfällt Trichlorvinylolithium (16a),  $\text{R}=\text{Cl}$ , bei  $-120^\circ\text{C}$  nur langsam und ist in guter Ausbeute faßbar<sup>[10c]</sup>; noch stabiler sind die Fluorverbindungen (16b) und (16c)<sup>[25]</sup>.



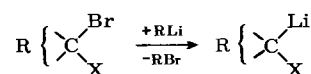
Metallierte Chlorolefine (16d) mit  $\beta$ -Wasserstoff unterliegen in Gegenwart starker Basen einer Dehydrohalogenierung nach Gl. (5) [E2cb-Mechanismus] und sind daher gleichfalls recht instabil<sup>[26, 10c]</sup>.



### 3. Thermolabile Organolithium-Verbindungen durch Halogen-Metall-Austausch

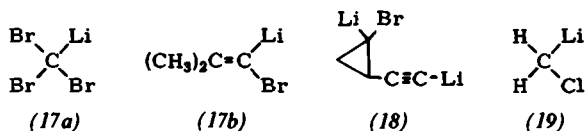
Der Metallierung als Bildungsweg für Carbenoide sind Grenzen gesetzt: Substrate wie Chlormethan, 7-Chlor-norcaran oder 1-Chlor-2-methyl-1-propen werden bei der erforderlichen tiefen Temperatur nicht lithiiert. Thermodynamisch wären diese Umsetzungen zwar möglich, denn sie führten im Sinne einer Säuren-Basen-Formulierung von einem stärkeren zu einem schwächeren Säuren-Basen-Paar, praktisch handelt es sich jedoch nicht um Ionenreaktionen, sondern um Umsetzungen vorwiegend kovalenter Spezies in mäßig polarem Solvens, das stärker polare Übergangszustände wenig stabilisiert. Der Protonen-Transfer benötigt daher relativ hohe Aktivierungsenergien<sup>[9]</sup>. Die der Metallierung gesetzte Grenze ist damit kinetisch, nicht thermodynamisch bedingt.

Abhilfe bietet oft der Halogen-Metall-Austausch, bei dem ein Halogen die Rolle des Wasserstoffs übernimmt. Er ver-

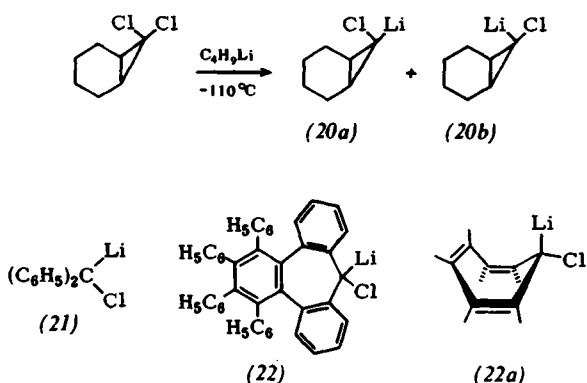


[\*] Daß die Aktivierungsenergie vieler Metallierungen gleichwohl sehr gering ist, liegt an dem enorm großen Basizitätsgefälle zwischen reagierender und resultierender Organolithium-Verbindung.

läuft mit Brom und Jod, seltener mit Chlor, um Größenordnungen schneller als der entsprechende Wasserstoff-Lithium-Austausch<sup>[4]</sup>. Die von Wittig und Gilman schon vor über 30 Jahren entdeckte, häufig angewendete<sup>[6]</sup> Reaktion ist daher gerade zur Darstellung thermolabiler Organolithium-Verbindungen vorzüglich geeignet. Dies sei am Tribrommethylithium (17a) (aus Tetrabrommethan) und am 1-Brom-2,2-dimethylvinylithium (17b) (aus dem gem. Dibromid)<sup>[27]</sup> exemplifiziert, die bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in 90-proz. Ausbeute erhalten werden<sup>[28]</sup>. Das sinngemäß bereite dilithiierte Cyclopropan (18) ist noch bei  $-60^{\circ}\text{C}$  stabil<sup>[29]</sup>. Dasselbst unter  $-100^{\circ}\text{C}$  sehr instabile Chlormethylithium (19) ließ sich durch Br-Li-Austausch am Bromchlor-methan erstmals direkt nachweisen<sup>[14]</sup>.

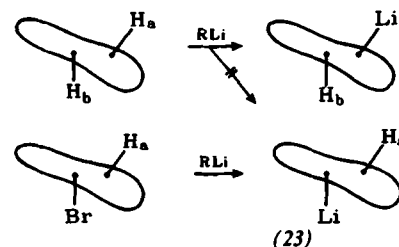


Der Chlor-Lithium-Austausch läßt sich häufig als Alternative zur Metallierung heranziehen: Trichlormethylithium ist aus Tetrachlormethan<sup>[11a]</sup>,  $\beta,\beta$ -Diaryl- $\alpha$ -chlorvinylithium-Verbindungen sind aus den bequem zugänglichen gem. Dichloriden erhältlich<sup>[10a]</sup>. Gelegentlich führt auch der Chlor-Lithium-Austausch zum Ziel, wenn die Metallierung versagt. So ergibt 7,7-Dichlornorcaran bei  $-110^{\circ}\text{C}$  mit *n*-Butyllithium ein Gemisch der stereoisomeren Carbenoide (20a) und (20b)<sup>[116]</sup>. Diphenyl-chlormethylithium (21) ist aus dem zugehörigen Dichlorid, dagegen nicht durch Metallierung von Diphenylchlor-methan darstellbar<sup>[11a]</sup>. Im Carbenoid (22) ist, vermutlich wegen der besseren Überlappung des metallbindenden Elektronenpaares mit den benachbarten aromatischen  $\pi$ -Systemen, das eingefrorene Konformere mit quasi-axialem Metall [Formel (22a)] begünstigt. Man erhält es aus dem zugehörigen Dichlorid (22), Cl statt Li, durch Chlor-Lithium-Austausch, oder aus dem Monochlorid (22a), H statt Li, durch Metallierung<sup>[30]</sup>. Das Monochlorid mit axialem Chlor erleidet unter gleichen Bedingungen einen Chlor-Lithium-Austausch zur halogenfreien Lithiumverbindung (22a), H statt Cl.

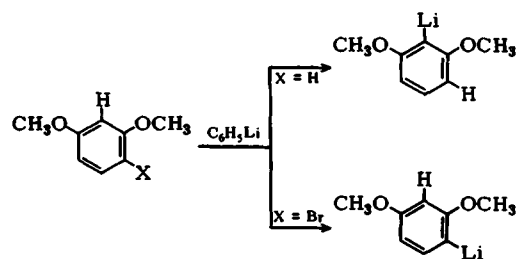


Der Halogen-Metall-Austausch ist aber nicht lediglich eine schneller verlaufende Variante der Metallierung: Als sehr schnelle Reaktion unter Bedingungen, bei denen die Pro-

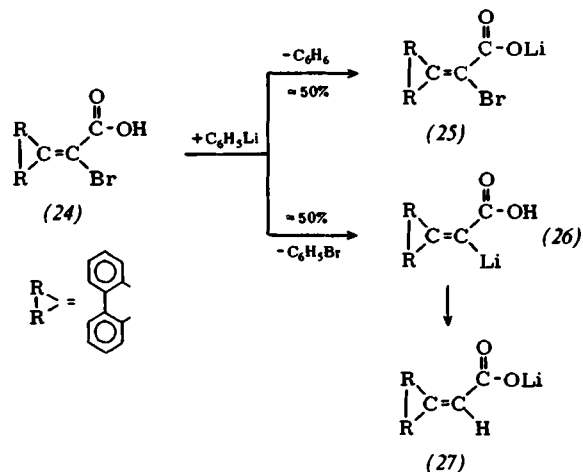
duktbildung kinetischer Steuerung unterliegt, leistet er weit mehr. Die meisten organischen Moleküle enthalten mehrere unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome und sind daher vom Standpunkt der Säuren-Basen-Theorie mehrwertige Säuren. Bei der Metallierung wird in der Regel nur eines der Wasserstoffatome ( $\text{H}_a$ ), und zwar das mit der größten kinetischen Acidität, abgelöst; eine weniger acide C—H-Bindung ( $\text{H}_b$ ) bleibt unangetastet. Der Halogen-Metall-Austausch erlaubt wegen seiner überlegenen Geschwindigkeit häufig die Lithiierung einer weniger aciden Position und ergibt damit eine neue, durch Metallierung nicht zugängliche Organolithium-Verbindung (23).



Das erste Beispiel wurde schon bei der Entdeckung des Halogen-Metall-Austausches aufgefunden<sup>[49a]</sup>.

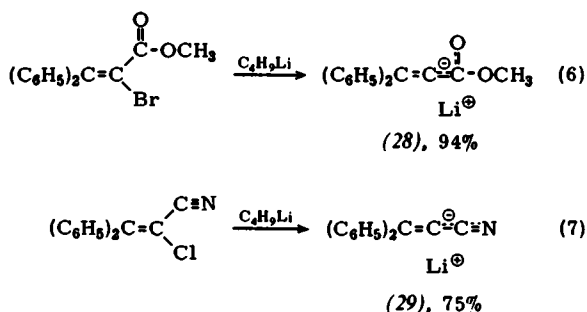


Ein Extremfall ist die Umsetzung der Fluorenyliden-bromessigsäure (24) mit Phenyllithium in THF bei  $-70^{\circ}\text{C}$ . Die saure Aufarbeitung ergibt 50% des Substrates zurück, daneben zu je rund 50% die bromfreie Säure (27) und Brombenzol. Demnach findet neben der erwarteten Ablösung des Säureprotons durch die starke Base zum  $\alpha$ -Bromcarboxylat (25) etwa gleichrangig ein Brom-Lithium-Austausch zur  $\alpha$ -metallierten Carbonsäure (26) statt, die sich durch anschließende Ummetallierung ins thermody-

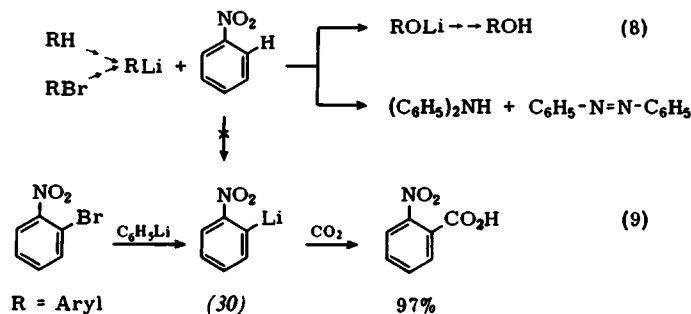


namisch stabile halogenfreie Carboxylat (27) umwandelt<sup>[31]</sup>. Der Brom-Lithium-Austausch konkurriert also erfolgreich mit der Carboxygruppen-Deprotonierung in einer Position, deren C-H-Acidität um schätzungsweise 15–20 Zehnerpotenzen geringer als die Acidität der Carboxygruppe sein dürfte.

Der Halogen-Metall-Austausch erlaubt ferner die Darstellung funktioneller Organolithium-Verbindungen in Fällen, bei denen eine Metallierung wegen anderer schneller Reaktionen kaum eine Chance hätte. Bei den in Gl. (6) und (7) gezeigten Reaktionen setzt sich der Halogen-Metall-Austausch gegen die Addition der Organolithium-Verbindung an die Doppelbindung (Michael-Addition) oder die funktionelle Gruppe durch. Die resultierenden  $\alpha$ -lithiierten Acrylsäure-Derivate sind bei tiefer Temperatur stabil und damit gezielter weiterer Abwandlung fähig. Ihre tiefgelbe [(28)] bzw. grüne Farbe [(29)] deutet auf Ionenpaar-Strukturen mit mesomerem Anion<sup>[34]</sup>.



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Nitroaromaten: Die *o*-Stellung im Nitrobenzol ist zweifellos viel stärker sauer als die der meisten anderen Benzolderivate und sollte sich deshalb mit Organolithium-Verbindungen sehr leicht metallieren lassen. Dies verhindern jedoch die selbst bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in THF sehr schnellen Redoxreaktionen an der Nitrogruppe, durch die der Nitroaromat u. a. in Azobenzol und Diphenylamin übergeführt wird, während das eingesetzte Aryllithium quantitativ ins zugehörige Lithiumphenolat übergeht<sup>[32, 33]</sup>. Die Reaktion eignet sich damit gemäß Gl. (8) zur Abwandlung von Aromaten, insbesondere von Bromaromaten in Phenole, aber nicht zur Gewinnung lithierter Nitroaromaten.

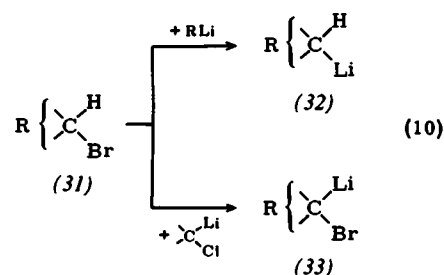


Die schnellen Redoxreaktionen an der Nitrogruppe lassen sich aber durch den noch rascheren Brom-Lithium-Austausch überspielen. So erhält man aus *o*-Nitrobrombenzol mit Phenyllithium in THF bei  $-100^{\circ}\text{C}$  praktisch quanti-

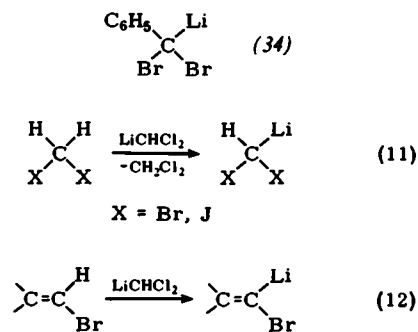
tativ *o*-Nitrophenyllithium (30) [Gl. (9)]. Diese interessante schwarzrote Verbindung ist nur unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$  beständig<sup>[34]</sup>. Viele andere lithiierte Mono-, Di- und Trinitroaromaten sind auf gleichem Wege zugänglich<sup>[32-34]</sup>.

#### 4. Carbenoide als Metallierungsreagentien

Die hohe Geschwindigkeit von Brom-Lithium- und Jod-Lithium-Austauschreaktionen hat zur Konsequenz, daß Substrate (31) mit Wasserstoff und Brom (oder Jod) am gleichen Kohlenstoffatom mit üblichen Organolithiumverbindungen überwiegend unter Halogen-Metall-Austausch zum halogenärmeren (32) reagieren, so daß sich die metallierten Verbindungen (33) auf diesem Wege nicht gewinnen lassen<sup>[35]</sup>. Diese methodische Lücke läßt sich durch Verwendung von hinreichend basischen Carbenoiden als Metallierungsreagentien schließen. Die Metallierung

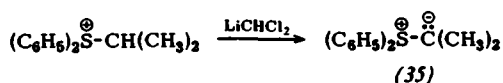


von Dibrommethan und Benzylidenbromid mit Dichlormethylithium ist die bislang einzige Möglichkeit, um Dibrommethylithium bzw.  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-benzylithium (34) in guter Ausbeute darzustellen<sup>[35a]</sup>. Ebenso läßt sich Dijodmethylithium aus Dijodmethan nach Gl. (11) gewinnen (eine Alternative ist hier der Jod-Lithium-Austausch zwischen Trijodmethan und Phenyllithium)<sup>[36]</sup>. Tribrommethan läßt sich mit Dichlormethylithium<sup>[35a]</sup> (aber auch mit Stickstoffbasen in THF/Hexamethylphosphorsäuretri-  
amid-Gemischen<sup>[37]</sup>) metallieren, obwohl hier wie auch bei



der gleichsinnig möglichen Darstellung von  $\alpha$ -Bromvinyl-lithium-Verbindungen [Gl. (12)] der Brom-Lithium-Austausch präparativ ergiebiger ist.

Dichlormethylithium eignet sich gut zur Darstellung des Sulfoniumylids (35), das sich mit Carbonylverbindungen zu Oxiranen umsetzt<sup>[38]</sup>.

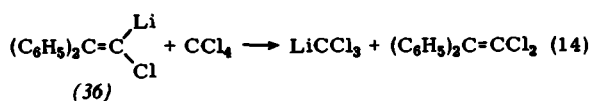
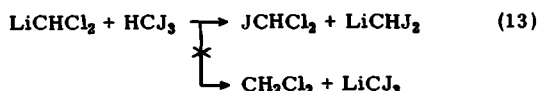


Warum lenkt Dichlormethylithium die Reaktionen von Gl. (10) zur thermodynamisch stabileren Base (33)?<sup>11</sup> Wohl hauptsächlich deshalb, weil sich keine stärker basische Verbindung als die eingesetzte Organolithium-Verbindung bilden kann. Ein Brom-Lithium-Austausch am Dibrommethan ist mit Butyllithium, aber nicht mit Dichlormethylithium möglich, denn das resultierende Brommethylithium ist schwächer basisch als Butyllithium, aber stärker basisch als Dichlormethylithium. Wie die genannten und andere Befunde zeigen, gilt der von Hine<sup>(3a)</sup> aus der Untersuchung der Halogenoform-Anionen in protonischem Medium erschlossene Einfluß des Halogens auf die Basizität auch für die entsprechenden und andere Organolithium-Verbindungen in aprotischem Solvens.

### Die Basizität sinkt

- a) mit zunehmender Zahl von Halogenatomen am metallierten Kohlenstoffatom und
- b) bei vorgegebener Zahl von Halogenatomen in der Folge Cl, Br, J.

Folgerichtig kann von den in Gl. (10) verzeichneten Alternativen der Halogen-Metall-Austausch auch mit Carbenoiden zur Hauptreaktion werden, sofern dabei eine schwächere Base als das eingesetzte Carbenoid gebildet wird. Beispielsweise setzt sich Jodoform mit Dichlormethyl-lithium ausschließlich unter Jod-Lithium-Austausch um<sup>[36]</sup> [Gl. (13)], und das Carbenoid (36) ergibt mit Tetrachlormethan Trichlormethyl-lithium [Gl. (14)]<sup>[39]</sup>.



## 5. Lösungsmittelleffekte

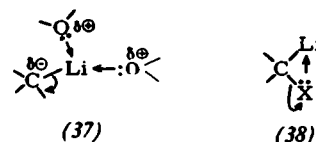
Reaktionen von Organolithium-Verbindungen werden durch das Solvens stark beeinflusst. Sie laufen in polaren Medien, wie THF oder 1,2-Dimethoxyäthan, meist rascher ab als in weniger polaren. Entscheidend ist offenbar die Donor-Acceptor-Beziehung zwischen Metall und Solvens-sauerstoff, die die Polarität der C—Li-Bindung und damit den Carbanionen-Charakter der Organometall-Verbindung verstärkt [Formel (37)]. Jedoch ist zu bedenken, daß bei einer Reaktion, die eine neue Organolithium-Verbindung liefert, auch die resultierende Verbindung diesem

[\*] Die hier im Zusammenhang mit Basenstärken benutzten Begriffe „stabil“ und „instabil“ dürfen selbstverständlich nicht mit thermischer Stabilität oder Instabilität verwechselt werden. So ist Trichlormethyl-lithium (bzw. das Trichlormethyl-Anion) zwar thermisch instabiler als Dichlormethyl-lithium (bzw. das Dichlormethyl-Anion), aber (wegen des zusätzlichen Halogens) die thermodynamisch stabilere Base.

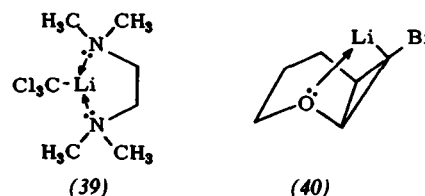
Solvenseinfluß unterliegt. Polare Medien beschleunigen daher nicht nur die Bildungs-, sondern auch die Folgereaktionen, sofern bei letzteren die Nucleophilie des metallierten Kohlenstoffs entscheidet.

Daß sich Carbenoide, wie vorstehend beschrieben, in THF in meist hoher Ausbeute darstellen lassen, geht auf ihre relativ schnelle Bildung, vor allem aber auf die bemerkenswerte Verzögerung ihres Zerfalls in diesem Solvens zurück<sup>[9b]</sup>. Der Stabilisierungseffekt ist bei verschiedenen Carbenoiden verschieden groß: Trichlormethylithium läßt sich auch in Diäthyläther gewinnen<sup>[13]</sup>, in dem es allerdings schon bei tieferer Temperatur als in THF zerfällt<sup>[9c]</sup>. Andere Verbindungen, wie Dichlormethylithium oder das Carbenoid (36), die in THF bei  $-80^{\circ}\text{C}$  stabil sind, zerfallen in Äther unter sonst gleichen Bedingungen momentan<sup>[9, 10]</sup>.

Beim Zerfall von Carbenoiden handelt es sich meist um elektrophile, auf den Ersatz des  $\alpha$ -Halogens abzielende Reaktionen. Nimmt man an, die Ablösung des Halogens werde gemäß Formel (38) durch einen vom Metallatom ausgehenden Elektronenzug erleichtert, dann sollte die Zugwirkung und mithin die Zerfallstendenz, wie beobachtet, um so geringer sein, je besser das Metall durch Donormoleküle solvatisiert ist<sup>(9b)</sup>. Möglicherweise spielen auch andere Faktoren, wie der bislang unbekannte Assoziationsgrad der Carbenoide, eine Rolle, doch stützen einige neuere



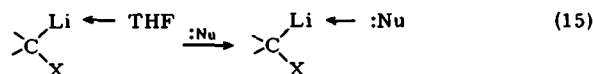
Befunde unsere Annahme, daß der Solvation am Lithiumatom entscheidende Bedeutung zukommt: Trichlormethyl-lithium bildet mit *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylendiamin einen auch in Hexan bei  $-90^{\circ}\text{C}$  stabilen Komplex (39)<sup>[40]</sup>. Das Carbenoid (40) kann bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (und darüber) in Äther dargestellt werden. Es ist – vermutlich wegen der intramolekularen Solvation durch den Ringsauerstoff – viel stabiler als etwa das carbocyclische Analogon (20). In THF ist neben (40) auch das *exo*-Li-Isomere nachweisbar<sup>[41a]</sup>.



**Auch der Einfluß des Metalls auf die Solvensabhängigkeit der Stabilität von Carbenoiden ist aufschlußreich: Er sollte bei den höheren Alkalimetallen wegen ihres weniger ausgeprägten Lewisäurecharakters geringer sein als beim Lithium. Tatsächlich sind verschiedene Di- und Trihalogenmethylnatrium- und -kalium-Verbindungen, deren Darstellung kürzlich durch Metallierung der zugehörigen Halogenkohlenwasserstoffe mit Alkalimetall-bis(trimethyl-**

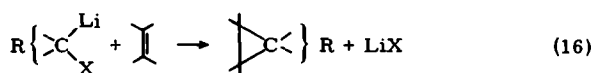
silyl)amiden gelang<sup>[41b]</sup>, in THF nicht stabiler als in Äther. Die verhältnismäßig geringe Zerfallstendenz insbesondere der Natrium-Verbindungen – z. B. zersetzt sich Tribrommethyllithium erst bei  $-77^{\circ}\text{C}$ <sup>[41b]</sup>, Tribrommethyllithium schon bei  $-100^{\circ}\text{C}$ <sup>[27]</sup> – dürfte ebenfalls durch die geringe Zugwirkung auf das Nachbarhalogenatom gemäß Formel (38) mitbedingt sein. Umgekehrt ist der Solvenseffekt bei Magnesiumcarbenoiden sehr ausgeprägt; so wird das sich in THF bei  $-45^{\circ}\text{C}$  rasch zersetzende Dibrommethyllithium durch Hexamethylphosphorsäuretri- amid (HMPT) vor dem Zerfall bewahrt<sup>[41c]</sup>.

Von anderer Seite ist vermutet worden, ein nucleophiler Reaktionspartner des Carbenoids (z. B. ein Olefin) werde zunächst unter Verdrängung eines Solvatmoleküls am Lithiumatom fixiert (wie schon früher erwogen wurde<sup>[5a]</sup>), und die langsamere Reaktion in THF sei lediglich der erschweren Verdrängung des fester haftenden THF-Moleküls zuzuschreiben [Gl. (15)]. Dieser Einwand läßt sich mit der Tatsache entkräften, daß auch die *intramolekulare* Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung, bei der dieses Argument entfällt, dem gleichen Solvenseffekt unterliegt<sup>[9c, 10a]</sup>.



## 6. Elektrophile Reaktionen der Carbenoide

Reaktionen von Carbenoiden unterteilt man zweckmäßig in nucleophile Reaktionen, die sich an der C—Li-Bindung vollziehen und die typisch für herkömmliche Organolithium-Verbindungen sind, und in elektrophile Umsetzungen, bei denen mindestens ein  $\alpha$ -Halogenatom, meist zusammen mit dem Metallatom, eliminiert wird. Elektrophile Reaktionen – als bekannteste der Carben-Transfer auf Olefine [Gl. (16)] – lassen sich meist ohne vorherige Präparierung des Carbenoids verwirklichen, obwohl dies gelegentlich Vorteile bringt<sup>[42]</sup>. In der Regel genügt die *in situ*-Erzeugung des Carbenoids bei Gegenwart des nucleophilen Reaktionspartners. Im folgenden werden nur solche Reaktionen besprochen, bei denen die Bereitung des Carbenoids entweder erforderlich ist oder wichtige mechanistische Rückschlüsse erlaubt.

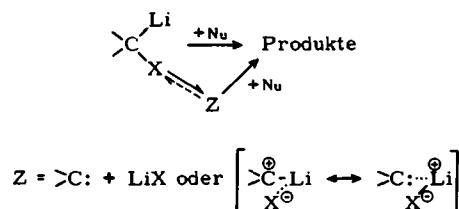


### 6.1. Mechanismen

Für die Umsetzung eines Carbenoids mit einem Nucleophil Nu (etwa einem Olefin) sind im Prinzip folgende mechanistische Alternativen denkbar (vgl. das Schema):

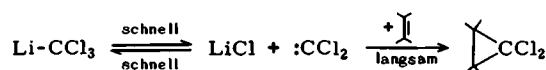
a) Das Nucleophil setzt sich ohne Zwischenstufe mit dem Carbenoid zum Produkt um.

b) Das Nucleophil greift an einer Zwischenstufe „Z“ an, die sich zuvor – reversibel oder irreversibel – aus dem Carbenoid bildet.



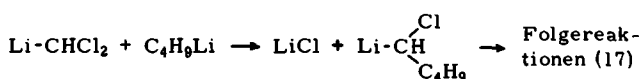
Die Zwischenstufe „Z“ kann entweder ein freies (aber solvatisiertes) Carben sein oder eine Spezies mit ionisierter C-Halogen-Bindung, bei der das Lithiumhalogenid über das Metallatom am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom gebunden bleibt (komplexiertes Carben, Carbenkomplex). Zu einer mechanistischen Auffächerung zwingt die Vielzahl der Verhaltensweisen. Die unmittelbare Umsetzung von Carbenoiden mit Olefinen zu Cyclopropanen (ähnlich der von Simmons-Smith-Reagentien<sup>[43]</sup>) wurde zuerst von Closs et al.<sup>[44]</sup> vorgeschlagen. Als weitere Alternative haben wir<sup>[9c, 10a]</sup> den später auch von anderen Autoren diskutierten<sup>[11a, 45]</sup> Carbenkomplex mit ionisierter C-Halogen-Bindung erwogen.

Angesichts zahlreicher entgegenstehender Indizien schien es bis vor kurzem fraglich, ob bei Folgereaktionen lithierter organischer Chlor- und Bromverbindungen überhaupt Carben-Zwischenstufen auftreten. Nach neueren Experimenten von Skell und Chodol<sup>[40]</sup> sowie aus unserem Arbeitskreis<sup>[46]</sup> ergeben sich bei der Dichlorcarben-Übertragung aus Trichlormethyllithium auf Olefinpaare bei  $-70^{\circ}\text{C}$  praktisch die gleichen Konkurrenzkonstanten wie bei der Verwendung anderer Dichlorcarbenquellen. Hieraus ist zu schließen, daß bei allen Dichlorcyclopropanierungen, also auch mit Trichlormethyllithium, Dichlorcarben als Zwischenstufe auftritt. Da Olefine gleichwohl den Zerfall von Trichlormethyllithium beschleunigen<sup>[46]</sup>, dürfte sich bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zwischen Trichlormethyllithium und Dichlorcarben relativ schnell ein Gleichgewicht einstellen, aus dem ein Olefin das Dichlorcarben langsam herausfängt.



Trichlormethyllithium verhält sich demnach ganz ähnlich wie das Trichlormethyl-Anion in wäßrigem Medium<sup>[3a]</sup>. Ein anderes Carbenoid, welches sich im aprotischen Medium mit seinem Carben ins Gleichgewicht setzt, ist Tris(phenylthio)methyllithium<sup>[47]</sup>.

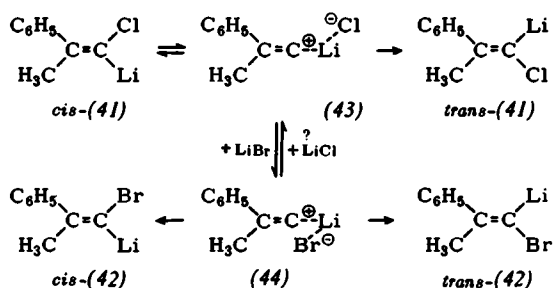
Der andere Extremfall – ein Angriff des Nucleophils am Carbenoid – ist vor allem bei starken Nucleophilen wahrscheinlich. Vermutlich folgt der Chlor-n-Butyl-Austausch zwischen Dichlormethyllithium und n-Butyllithium [Gl. (17)] diesem ( $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnlichen) Mechanismus, denn er vollzieht sich unter Bedingungen, bei denen Dichlormethyllithium in Abwesenheit von Butyllithium thermisch stabil ist und mit schwächeren Nucleophilen nicht reagiert<sup>[10d]</sup>.



Wahrscheinlich sind die vorstehend skizzierten Typen die Extremfälle einer lückenlosen Skala von Reaktionsmöglichkeiten. Der Schwerpunkt liegt möglicherweise bei den Carbenkomplexen. Welcher Weg im Einzelfall beschritten wird, ist allerdings nicht leicht zu ermitteln, weil zum einen keine generellen Kriterien existieren, um zwischen der Reaktion eines Carbenoids und der eines Carbenkomplexes zu differenzieren, und weil zum anderen die Methode der Konkurrenzversuche als Entscheid über das Auftreten von Zwischenstufen nicht unproblematisch ist.

Für die Existenz von Carbenkomplexen gibt es bislang nur einen diskreten stereochemischen Hinweis: Das Carbenoid *cis*-(41) lagert sich bei  $-85^{\circ}\text{C}$  irreversibel ins *trans*-Isomere um und unterliegt mit anwesendem Lithiumbromid einem Cl-Br-Austausch, aus dem beide Bromcarbenoid-Isomeren (42) hervorgehen<sup>(17)</sup>. Die Verbindung geht unter gleichen Bedingungen keine Reaktionen ein, wie sie bei einem intermediären Carben zu erwarten wären (etwa eine dimerisierende  $\alpha$ -Eliminierung oder eine Cyclopropanierung mit Olefinen); die einzige weitere Reaktion ist die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung in Phenylpropin, von der feststeht, daß sie keine Carben-Zwischenstufe durchläuft.

Substituenteneffekte sprechen gegen einen schon a priori unwahrscheinlichen Halogenaustausch nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus am Carbenoid. Schließlich ist auch eine Isomerisierung durch Carbanion-Inversion unwahrscheinlich, weil halogenfreie Vinylolithium-Verbindungen bei tiefer Temperatur konfiguratativ stabil sind<sup>(48a)</sup> und ein  $\alpha$ -Halogenatom nach neueren Berechnungen die Inversionsbarriere eher erhöhen als erniedrigen müßte<sup>(48b)</sup>. Den experimentellen Fakten wird daher die Annahme einer Carbenkomplex-Zwischenstufe (43) am besten gerecht.

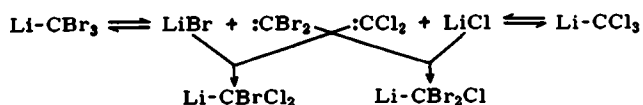


## 6.2. Ligandenwechsel an Carbenoiden

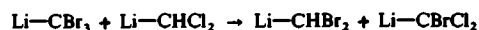
Zum Abschluß dieser mechanistischen Skizze sei ein Ligandenwechsel zwischen Tribrommethylolithium und anderen Carbenoiden besprochen, der sich mechanistisch noch nicht endgültig einordnen läßt: Beim Vermischen von Tribrom- mit Trichlormethylolithium-Suspensionen bei  $-100^{\circ}\text{C}$  entstehen Bromdichlor- und Dibromchlormethylolithium [Gl. (18)]<sup>(27)</sup>.



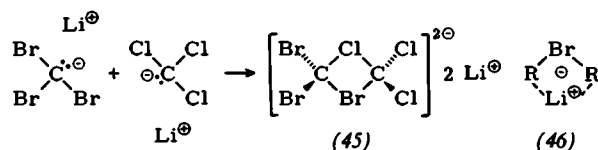
Ein solcher Austausch wäre selbstverständlich zu erwarten, wenn die eingesetzten Carbenoide mit den zugehörigen Carbenen und Lithiumhalogeniden im Gleichgewicht stünden.



Allerdings wäre die unter gleichen Bedingungen beobachtete Umsetzung<sup>(27)</sup> mit Dichlormethylolithium gemäß

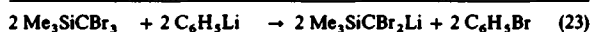
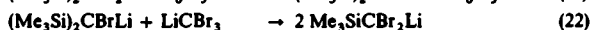
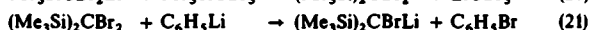


auf diese Weise schwierig und jedenfalls nicht ohne mehrere Zwischenstufen interpretierbar. Zudem zeigt keines der Carbenoide bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in THF eine nennenswerte Zerfallstendenz. Vor allem tauscht aber unter diesen Bedingungen weder Tribrommethylolithium mit zugesetztem Lithiumchlorid, noch Trichlormethylolithium bei Gegenwart von Lithiumbromid sein Halogen aus. Als Deutung<sup>(27)</sup> bietet sich die Direktreaktion über einen zweikernigen Komplex (45) mit Halogenbrücken an (die Kationen sind oberhalb und unterhalb der Papierebene zu denken). Dieser Komplex erinnert an jenen, der zur Erklärung des Halogen-Metall-Austausches vorgeschlagen wurde, (46)<sup>(49b)</sup>, und in der Tat könnte der Ligandenaustausch als doppelter Halogen-Metall-Austausch aufgefaßt werden.



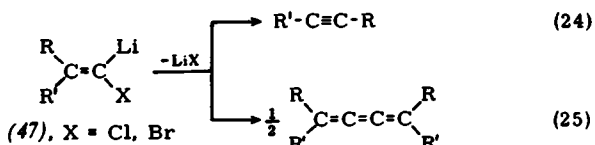
Ein ähnlicher Ligandenaustausch findet bei der Kommutationsreaktion zwischen Tribrommethylolithium und Bis(trimethylsilyl)brommethylolithium [Gl. (22)] statt und erweist sich als Schlüssel zum Verständnis einer scheinbar einfachen, in Wahrheit aber recht komplizierten Umsetzung<sup>(50)</sup>: Aus Trimethylsilyl-tribrommethan entsteht mit der äquimolaren Menge Phenyllithium in hoher Ausbeute Trimethylsilyldibrommethylolithium [Gl. (19)] (das sich z. B. mit Trimethylchlorsilan als Bis(trimethylsilyl)dibrommethan charakterisieren läßt). Bei normaler Reaktionsführung (langsame Zugabe von Phenyllithium zum Substrat) setzt sich aber das nach Gl. (19) gebildete Carbenoid rasch mit verbliebenem Substrat zu Bis(trimethylsilyl)dibrommethan und Tribrommethylolithium um [Gl. (20)]. Das weitere Phenyllithium überführt die Disilylverbindung nach Gl. (21) in Bis(trimethylsilyl)brommethylolithium, das mit dem in Gl. (20) entstandenen Tribrommethylolithium die erwähnte Kommutation eingeht [Gl. (22)]<sup>(50a)</sup>. Kurioserweise läßt sich also Trimethylsilyl-dibrommethylolithium nur deshalb auf diesem Wege gut bereiten, weil die Sekundärreaktionen (die sämtlich durch Kontrollversuche bestätigt wurden) schließlich über die Kommutation wieder zum gleichen Carbenoid zurückführen [Gl. (23)].





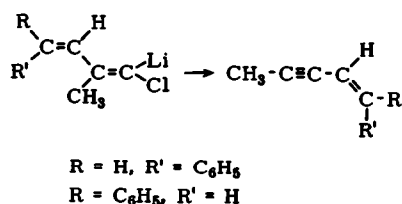
### 6.3. Dimerisierende $\alpha$ -Eliminierung und Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

Olefinischen Carbenoiden (47) stehen alternativ zwei präparativ wichtige Zerfallswege offen: Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell (FBW)-Umlagerung zu disubstituierten Acetylenen [Gl. (24)] und die dimerisierende  $\alpha$ -Eliminierung zu Butatrienen [Gl. (25)]<sup>[51]</sup>

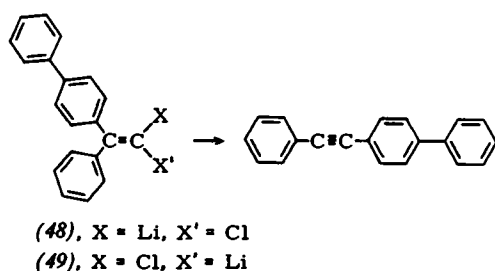


Die dimerisierende  $\alpha$ -Eliminierung – als formale Carben-Dimerisierung die allgemeinste Thermolysereaktion von Carbenoiden – wird bei Verbindungen (47) mit zwei  $\beta$ -Alkylresten ( $R, R' = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) beobachtet<sup>[10 f, 28c]</sup>; zur Erzielung guter Ausbeuten ist die Bereitung des Carbenoids vor der Thermolyse erforderlich.

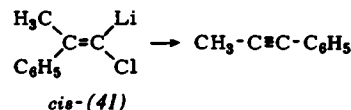
Die FBW-Umlagerung, die auch ohne vorherige Darstellung des Carbenoids mit hoher Ausbeute verläuft, tritt unter milden Bedingungen immer dann ein, wenn mindestens einer der  $\beta$ -Substituenten über ein zum metallierten Olefin konjugiertes  $\pi$ -System verfügt: mit Aryl-<sup>[15]</sup> und Alkenylgruppen<sup>[18]</sup>. Die Wanderung der Alkenylgruppe vollzieht sich innerhalb der Erfassungsgrenze stereospezifisch unter Konfigurationserhaltung<sup>[18]</sup>.



Von zwei umlagerungsfähigen  $\beta$ -Substituenten wandert überwiegend der zum  $\alpha$ -Halogen *trans*-ständige<sup>[52]</sup> („*trans*-Wanderung“), z. B. bei Verbindung (48) zu 97% der Biphenylrest, beim Isomeren (49) (entgegen früheren Angaben<sup>[10a]</sup>) zu 95% (jeweils  $\pm 2\%$ ) die Phenylgruppe<sup>[53]</sup>.

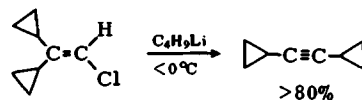


Ist der zum Halogen *trans*-ständige Rest nicht umlagerungsfähig, wohl aber der *cis*-ständige, so kommt eine *cis*-Wanderung zum Zuge. Sie ließ sich zuerst an *cis*-(41) nachweisen<sup>[17a]</sup>, welches vermutlich aus sterischen Gründen schon bei tieferer Temperatur zerfällt als das *trans*-Isomere.



Es war lange unklar, ob der nicht-stereospezifische Anteil der FBW-Umlagerung bei  $\beta$ , $\beta$ -diarylierten Carbenoiden ebenfalls auf eine *cis*-Wanderung zurückgeht, oder ob diese durch eine partielle Carbenoid-Isomerisierung mit anschließender *trans*-Wanderung nur vorgetäuscht wird. Neuere Untersuchungen sprechen zugunsten der *cis*-Wanderung<sup>[53]</sup>

Die FBW-Umlagerung von  $\beta,\beta$ -diarylerten Carbenoiden wird zugunsten der dimerisierenden  $\alpha$ -Eliminierung unterdrückt, wenn die Arylreste durch kurze Brücken miteinander verbunden sind, weil dann ein hochgespanntes Cycloalkin entstehen müßte. Andererseits läßt sich unter drastischen Bedingungen auch an  $\beta,\beta$ -dialkylierten Halogenolefinen eine FBW-Umlagerung erzwingen<sup>[51]</sup>. Bemerkenswert glatt gelingt die Umlagerung mit „vinyl-ähnlichen“<sup>[15]</sup> Cyclopropylgruppen<sup>[54]</sup>.

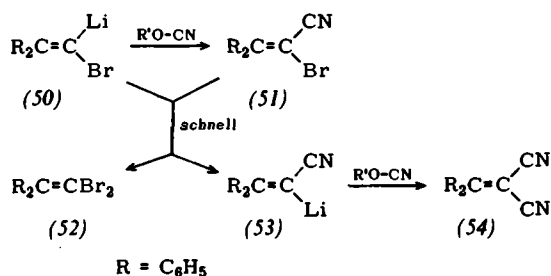


## 7. Nucleophile Reaktionen der Carbenoide

Für nucleophile Umsetzungen ist die Darstellung der Carbenoide vor ihrer Reaktion mit dem elektrophilen Reagens erforderlich, zumindest aber vorteilhaft, da anderenfalls die zur Erzeugung des Carbenoids dienende Organometall-Verbindung mit diesem um das Elektrophil konkurrieren würde. Beispiele für die Addition an Kohlendioxid und Carbonylverbindungen, für die Halogenierung, Cyanierung und Alkylierung wurden schon früher genannt<sup>[5]</sup>. Nucleophile Reaktionen der Carbenoide sind auch die in Abschnitt 4 behandelten Lithiierungen von Halogenkohlenwasserstoffen durch Metallierung oder Halogen-Metall-Austausch. Im folgenden werden einige Reaktionen besprochen, bei denen Carbenoide besondere, präparativ nutzbare Eigenschaften ins Spiel bringen.

### 7.1. Mehrfache Funktionalisierung

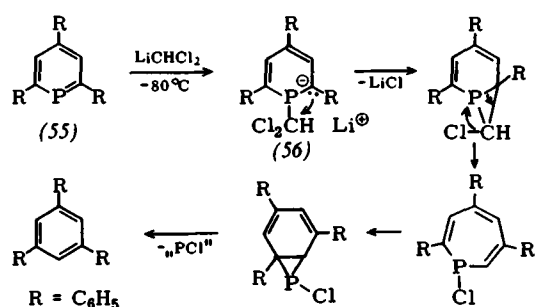
Der Ersatz des Lithiums durch eine funktionelle Gruppe kann das  $\alpha$ -Halogen (insbesondere Br oder J) so stark aktivieren, daß die resultierende Verbindung mit noch unumgesetztem Carbenoid einen Halogen-Metall-Austausch eingeht: Bei der Cyanierung des Carbenoids (50) entstehen statt (51) je hälftig (52) und die Dicyan-Verbindung (54) (letzte nimmt als weitere Folgereaktionen (50) und (53) in Michael-Additionen auf)<sup>(31)</sup>.



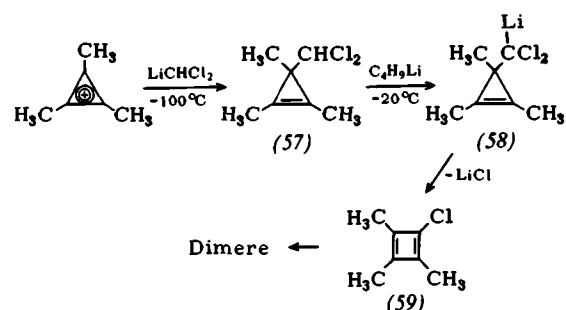
Solche Ummetallierungen können insbesondere zwischen einem Carbenoid-Folgeprodukt und einem Überschuß der zur Carbenoid-Erzeugung dienenden Organolithium-Verbindung eintreten und so ein Dilithium-Intermediat vortauschen!<sup>[31]</sup>.

## 7.2. Umsetzung mit elektrophilen aromatischen Systemen

2,4,6-Triphenyl-phosphabenzol (55) bildet mit Dichlormethylithium bei  $-80^\circ\text{C}$  ein tiefrotes Addukt (56), dessen Thermolyse – vermutlich über die abgebildeten interessanten Zwischenstufen – zum sym.-Triphenylbenzol führt<sup>[55]</sup>.



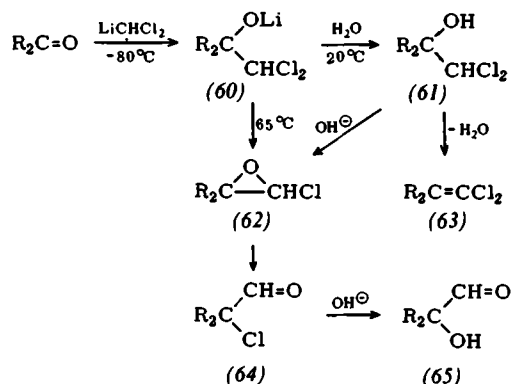
Die Alkylierung von Dichlormethylithium mit Trimethylcyclopropenyl-Lithium-Salz ergibt das Cyclopropan (57), dessen Metallierung und anschließende carbenoide Zersetzung in 85-proz. Ausbeute vier strukturisomere Dimere des Chlor-trimethylcyclobutadiens (59) ergibt<sup>[56]</sup>.



## 7.3. Abwandlung von Dichlormethyl-alkanolaten

Die Alkohole (61) aus Carbonylverbindungen und Dichlormethylithium können, für  $\text{R} = \text{Aryl}$ , in hoher Ausbeute zu 1,1-Dichlorolefinen (63) dehydratisiert werden<sup>[109, 216]</sup>. Die Gesamtreaktion bildet ein einfaches Verfahren zur Dichlorolefinierung von Diarylketonen.

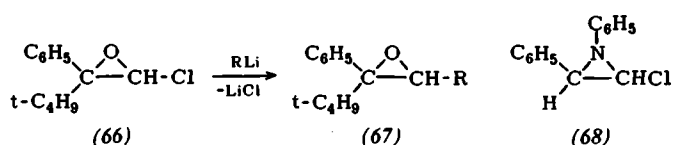
Erwärmt man die Alkanolate (60) vor der Hydrolyse kurz auf  $65^\circ\text{C}$ , lagern sie sich unter Lithiumchlorid-Eliminierung in  $\alpha$ -Chloraldehyde (64) um, die sich alkalisch in  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde (65) überführen lassen<sup>[57]</sup>. Die von



der Carbonylverbindung zu (65) führende Sequenz ist eine nucleophile Formylierung; Dichlormethylithium erweist sich als verkapttes Formyl-Anion<sup>[58]</sup>.

Die Umwandlung der Alkanolate (60) in  $\alpha$ -Chloraldehyde (64) verläuft nach Kirmann et al. über die instabilen Chloroxirane (62), von denen sich manche unter sorgfältig gewählten Bedingungen aus den Alkoholen (61) mit Alkali gewinnen lassen<sup>[59]</sup>.

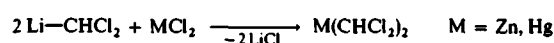
Das Alkanolat aus tert.-Butyl-phenylketon und Dichlormethylithium, Lithium-1,1-dichlor-3,3-dimethyl-2-phenyl-2-butanolat, geht schon unterhalb Raumtemperatur ins Chloroxiran (66) über<sup>[57]</sup> (ähnlich dürfte das Chloraziridin (68) aus Benzyliden-anilin entstehen<sup>[60a]</sup>). Mit Organolithium-Verbindungen wird das Chloratom von (66) glatt zum trisubstituierten Oxiran (67) ausgetauscht<sup>[57]</sup>. Ins-



gesamt handelt es sich um eine Carbenübertragung ( $:\text{CHR}$ ) auf die Carbonylgruppe durch drei nucleophile Additions- und Substitutionsschritte. Mit in situ erzeugtem Brommethylithium werden Carbonylverbindungen unter Methylen-Übertragung in Oxirane übergeführt<sup>[60b]</sup>.

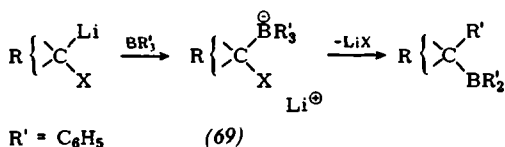
## 7.4. Umsetzung von Carbenoiden mit Metallverbindungen

Wie andere Organolithium-Verbindungen setzen sich auch Carbenoide mit Salzen weniger elektropositiver Metalle glatt zu neuen Organometall-Verbindungen um<sup>[5]</sup>. Als einfaches Beispiel diene die Reaktion von Dichlormethylithium mit Zinkchlorid oder Quecksilber(II)-chlorid zu Bis(dichlormethyl)zink bzw. -quecksilber<sup>[8, 10d]</sup>.

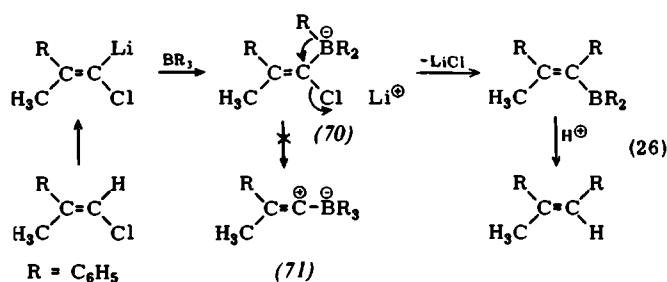


#### 7.4.1. Umlagerung von $\alpha$ -Chlorboraten

Triphenylboran nimmt Carbenoide unter Bildung von  $\alpha$ -Komplexen (69) auf. Diese sind wegen des  $\alpha$ -Halogens thermolabil und zerfallen unter Lithiumchlorid-Eliminierung und Phenylumlagerung zu Boranen<sup>[61]</sup>:



Die Stereochemie ist aus Gl. (26) ersichtlich. Die im Eintopfverfahren mit 65% Ausbeute realisierte Reaktionsfolge repräsentiert den seltenen Fall einer nucleophilen Substitution am Olefinkohlenstoff (Austausch von Chlor gegen

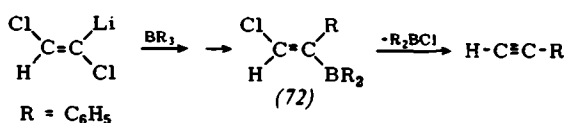


Phenyl) unter *Konfigurationsumkehr*; die Stereoselektivität beträgt 98% (mit gleicher Selektivität und 73% Ausbeute entsteht aus dem *cis*-isomeren Substrat das *trans*-Stilben-Derivat)<sup>(61)</sup>.

Die Inversion tritt im Umlagerungsschritt [Formel (70)] ein, da alle anderen Teilschritte elektrophile Umsetzungen am Olefinkohlenstoff sind, für die *Konfigurationsretention* typisch ist. Die Ergebnisse schließen bündig die denkbare Zwischenstufe eines „inversen Ylids“ (71) aus<sup>1)</sup>.

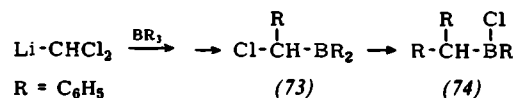
Eine analoge Inversion wird bei den aus  $\alpha$ -Lithium-furan und Trialkylboranen gebildeten at-Komplexen zu 1,2-Oxabora-4-cyclohexenen vermutet<sup>[63]</sup>

Enthält das Carbenoid mehrere Halogenatome, können sich der Umlagerung weitere Reaktionen anschließen. So entsteht aus *trans*-Dichlorvinylolithium und Triphenylboran, wahrscheinlich durch eine *trans*- $\beta$ -Eliminierung am umgelagerten Boran (72), als Hauptprodukt Phenylacetylen<sup>[61]</sup>.



Das aus Dichlormethyl lithium und Triphenylboran gebildete primäre Umlagerungsprodukt (73) unterliegt einer zweiten Phenylumlagerung zum Boran (74), wie sich aus

[\*] „Invers“ wegen der gegenüber herkömmlichen Yliden umgekehrten Ladungsverteilung auf  $\alpha$ -Kohlenstoff- und Heteroatom, vgl. [62].

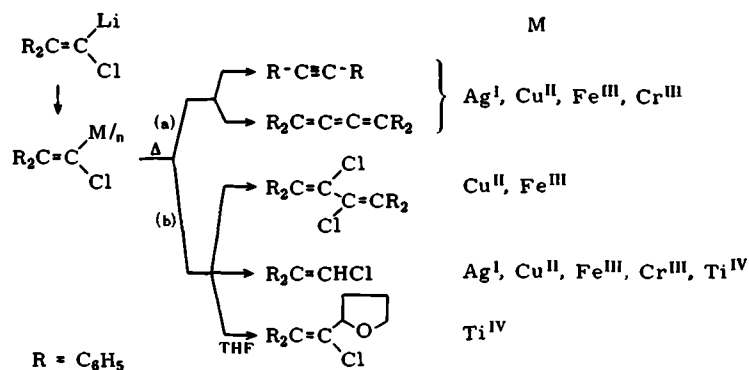


der alkalisch-oxidativen Spaltung zu 62% Benzhydrol und 10% Benzophenon ablesen läßt<sup>[61]</sup>.

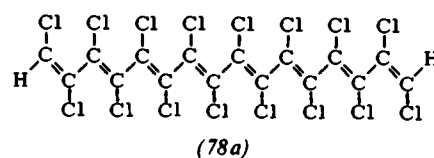
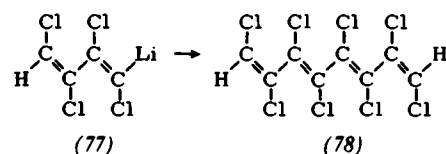
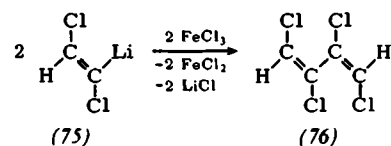
Mit Trichlormethylolithium als Substrat kann sinngemäß auch der dritte Borligand zum  $\alpha$ -Kohlenstoffatom überwechseln, so daß die alkalisch-oxidative Spaltung zum tertiären Alkohol führt (aus Tri-*n*-butylboran: 37% Tri-*n*-butylmethanol)<sup>[64]</sup>.

### 7.4.2. Reaktionen thermolabiler Übergangsmetall-Carbonyde

Die sich aus Li-carbenoiden mit Übergangsmetallsalzen durch Metall-Metall-Austausch bildenden Organometall-Verbindungen sind meist thermolabil. Ihre Folgereaktionen hängen von Art und Menge des Metallsalzes und von der Natur des organischen Restes ab. Nach dem Schicksal des  $\alpha$ -Halogens lassen sich zwei grundsätzliche, am 1-Chlor-2,2-diphenylvinylolithium exemplifizierte Reaktionsweisen unterscheiden<sup>[65, 66a]</sup>. Das Halogen wird entweder zusammen mit dem Metall unter Bildung carbenoider Folgeprodukte abgelöst [Weg (a)], oder es verbleibt im Molekül, und man beobachtet radikaloider Sekundärreaktionen [Weg (b)].

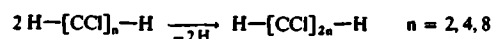


Als besonders interessant erwies sich das System *trans*-Dichlorvinyllithium (75)/Eisen(III)-chlorid, mit dem sich Polychlorpolyene und Polychlorpolyenine stereospezifisch



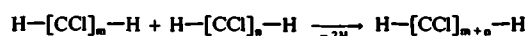
aufbauen lassen<sup>[66, 67]</sup>: 1 mol (75) kuppelt mit 1–2 mol FeCl<sub>3</sub> in guter Ausbeute zum Tetrachlorbutadien (76). Dessen Metallierungsprodukt (77) ergibt auf gleiche Weise das Octachlor-octatetraen (78), aus dem sich gleichsinnig ein Hexadecachlor-hexadeca-octaen bereiten läßt<sup>[66]</sup>.

Die Lithium-Carbenoide und ihre bei tiefer Temperatur nachweisbaren<sup>[67b]</sup> Analoga mit  $\sigma$ -gebundenem Eisen fungieren als Zwischenstufen einer *oxidativen* Kupplung, die sich summarisch folgendermaßen wiedergeben läßt:

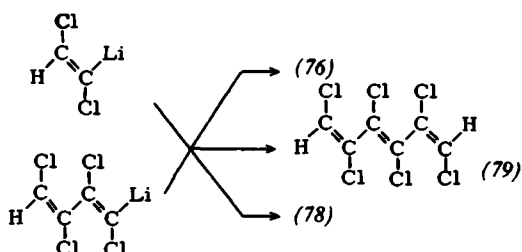


Einzig nennenswerte Nebenreaktion ist die Rückbildung der Substrate durch H-Absättigung der intermediären Organometall-Verbindungen aus dem Solvens. Hierbei und bei der Kupplung treten sehr wahrscheinlich keine freien Vinylradikale auf<sup>[67b]</sup>.

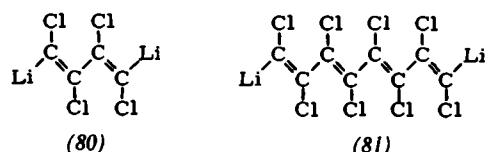
Zwei Varianten der oxidativen Kupplung erlauben die Synthese von Zwischengliedern der Polyenreihe. Bei der *oxidativen Mischkupplung* gemäß



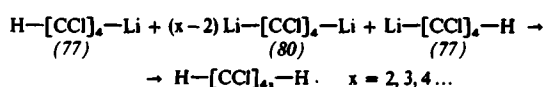
setzt man Carbenoide mit ungleicher Kettenlänge gemeinsam mit FeCl<sub>3</sub> um. Aus (75) + (77) erhält man so – neben (76) und (78) – das Hexachlor-hexatrien (79).



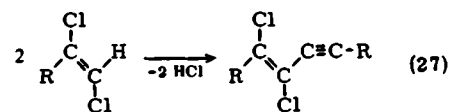
Die *oxidative Oligomerisierung* gründet sich auf die leichte Darstellbarkeit  $\alpha,\omega$ -dimetallierter Verbindungen, wie (80) und (81), die sich an beiden Enden kuppeln lassen. Mischungen von mono- und dimetalliertem Substrat (77) und



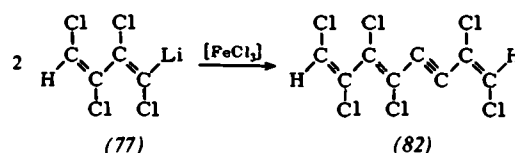
(80) ergeben daher außer den Dimeren auch Trimere, Tetramere und höhere Oligomere, deren relative Ausbeute vom Verhältnis von mono- zu dimetallierter Spezies abhängt<sup>[66]</sup>.



Verwendet man zur Kupplung weniger als die äquimolare Menge Eisen(III)-salz (optimal  $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$  mol FeCl<sub>3</sub> pro mol Carbenoid), so entstehen überraschend Polychlor-polyene<sup>[67a]</sup> gemäß der Bruttogleichung (27).

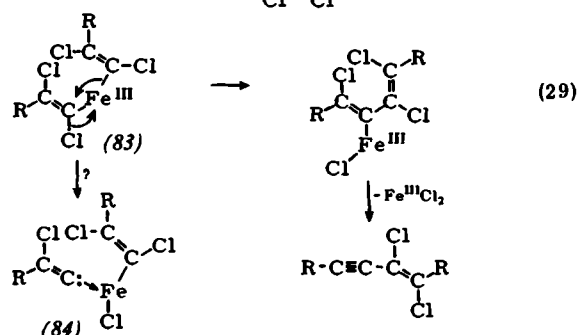
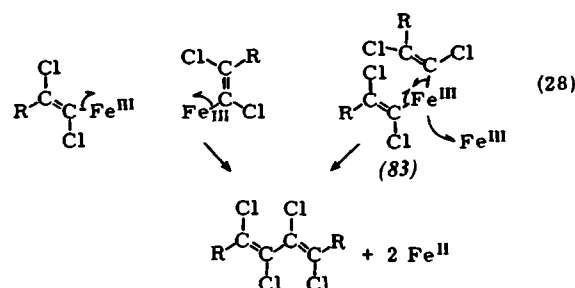


Auch diese neuartige Reaktion, die summarisch eine Dehydrohalogenierung ist und daher als *eliminierende Kupplung* bezeichnet werden<sup>[67b]</sup> kann, verläuft stereospezifisch und ergibt z. B. aus (77) als Hauptprodukt das einheitliche 1,3,7-Octatrien-5-in (82)<sup>[67]</sup>.



Nach den bisherigen Versuchen enthält das Produkt stets nur *eine* Dreifachbindung, und zwar an einem der vormalis metallierten Kohlenstoffatome. Ihre Bildung geschieht im Zuge der Kupplung, nicht durch nachträgliche Dechlorierung des Polyens. Im prinzipiellen Unterschied zur oxidativen Kupplung übernimmt das Eisensalz bei der eliminierenden Kupplung lediglich katalytische Funktion, es liegt also am Schluß wieder in der ursprünglichen Oxidationsstufe vor<sup>[67a]</sup>.

Zur Deutung der Reaktionen wird angenommen<sup>[67b]</sup>, daß die intermediären Organoeisen-Verbindungen der Partialstruktur (83) bei Gegenwart hinreichender Mengen Eisensalz (oder eines anderen Oxidationsmittels) bevorzugt oxidativ kuppeln [Gl. (28)], anderenfalls aber einer Umlagerung (möglicherweise über Carben-Eisenkomplexe (84)) mit folgender  $\beta$ -Eliminierung unterliegen [Gl. (29)].



Wie gerade der letzte Abschnitt lehrt, steckt die Chemie der Carbenoide, eng verflochten mit der Chemie anderer thermolabiler Organometall-Verbindungen, voller Überraschungen, mechanistischer Probleme, aber auch präparativer Möglichkeiten, deren weitere Erforschung sich als reizvolle Aufgabe stellt.

*Die hier referierten eigenen Arbeiten entstanden im Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg. Vielen Angehörigen dieses Instituts, die auf mannigfache Weise zum Gelingen beigetragen haben, vor allem aber meinen in der Literatursammlung genannten Mitarbeitern, gilt mein herzlicher Dank für jahrelange, fruchtbare Zusammenarbeit. Weiter danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und zahlreichen Industriefirmen, voran der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Förderung der Arbeiten durch Sachmittel und Chemikalienspenden.*

Eingegangen am 30. Juli 1971, ergänzt am 19. April 1972 [A 882]

- [1] Stabile Carbenoide, 47. Mitteilung – 46. Mitteilung: [36].
- [2] H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3919 (1955); 78, 2217 (1956); H. Gilman u. T. S. Sody, J. Org. Chem. 22, 1715 (1957).
- [3] a) J. Hine: Divalent Carbon. Ronald Press, New York 1964; b) W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971; Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [4] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941); G. Wittig u. G. Harborth, ibid. 77–79, 306, 315 (1944).
- [5] a) G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967); b) G. Köbrich, Bull. Soc. Chim. France 1969, 2712.
- [6] U. Schöllkopf in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Band 13/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1970, S. 93ff.; b) T. Chivers, Organometal. Chem. Rev. A 6, 1 (1970).
- [7] G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, Tetrahedron Lett. 1964, 1131; G. Köbrich u. K. Flory, ibid. 1964, 1137.
- [8] G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).
- [9] a) G. Köbrich u. W. Drischel, Angew. Chem. 77, 95 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 74 (1965); b) G. Köbrich, H. R. Merkle u. H. Trapp, Tetrahedron Lett. 1965, 969; c) G. Köbrich, K. Flory u. H. R. Merkle, ibid. 1965, 973; d) G. Köbrich, K. Flory, H. R. Merkle u. H. Trapp, Angew. Chem. 77, 590 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 594 (1965).
- [10] a) G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1966); b) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory u. W. Drischel, ibid. 99, 689 (1966); c) G. Köbrich u. K. Flory, ibid. 99, 1773 (1966); d) G. Köbrich u. H. R. Merkle, ibid. 99, 1782 (1966); e) G. Köbrich, K. Flory u. R. H. Fischer, ibid. 99, 1793 (1966); f) G. Köbrich u. W. Drischel, Tetrahedron 22, 2621 (1966); g) G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, Chem. Ber. 100, 961 (1967).
- [11] a) D. F. Hoeg, D. I. Lusk u. A. L. Crumbliss, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4147 (1965); b) D. Seyferth u. F. M. Armbricht, J. Organometal. Chem. 16, 249 (1969).
- [12] D. Seyferth, Annu. Surv. Organometal. Chem. 1, 8 (1965); 2, 11 (1966); s. ferner [11 b].
- [13] W. T. Miller u. D. M. Whalen, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2089 (1964).
- [14] G. Köbrich u. R. H. Fischer, Tetrahedron 24, 4343 (1968).
- [15] W. A. Bennett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1967); M. Charton in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Bd. 2, Interscience, London 1970, S. 511ff.
- [16] G. Köbrich u. W. Goyert, Tetrahedron 24, 4327 (1968).
- [17] G. Köbrich u. F. Ansari, Chem. Ber. 100, 2011 (1967).
- [18] W. Werner, unveröffentlichte Versuche, Heidelberg.
- [19] G. Köbrich u. E. Wagner, Angew. Chem. 80, 481 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 470 (1968); Chem. Ber. 103, 2515 (1970).
- [20] A. Roedig u. N. Detzer, Angew. Chem. 80, 482 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 471 (1968).
- [21] a) G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961); b) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory u. W. Drischel, ibid. 99, 689 (1966).
- [22] E. J. Corey u. T. Durst, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5656 (1966); 90, 5548 (1968); T. Durst, ibid. 91, 1034 (1969); Tetrahedron Lett. 1970, 2369.
- [23] a) W. E. Truce u. L. W. Christensen, Tetrahedron Lett. 1969, 3075; b) Chem. Commun. 1971, 588.
- [24] M. Baumann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1970.
- [25] F. G. Drake-Smith, R. D. Richardson, O. J. Stewart u. P. Tarrant, J. Org. Chem. 33, 286 (1968).
- [26] M. Schlosser u. V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3877, 3893 (1967); Tetrahedron Lett. 1964, 1945.
- [27] R. H. Fischer u. G. Köbrich, Chem. Ber. 101, 3230 (1968).
- [28] a) G. Köbrich, W. E. Breckhoff, H. Heinemann u. A. Akhtar, J. Organometal. Chem. 3, 492 (1965); b) G. Köbrich u. H. Heinemann, Angew. Chem. 77, 590 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 594 (1965); c) G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, Tetrahedron 23, 565 (1967).
- [29] L. Vo-Quang u. P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France 1965, 1521.
- [30] a) W. Tochtermann, H.-O. Horstmann, C. Degel u. D. Krauß, Tetrahedron Lett. 1970, 4719; b) W. Tochtermann, persönliche Mitteilung.
- [31] G. Köbrich, H. Trapp u. A. Akhtar, Chem. Ber. 101, 2644 (1968).
- [32] P. Buck u. G. Köbrich, Tetrahedron Lett. 1967, 1563; G. Köbrich u. P. Buck, Chem. Ber. 103, 1412 (1970).
- [33] P. Buck, Angew. Chem. 81, 136 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 120 (1969).
- [34] G. Köbrich u. P. Buck, Angew. Chem. 78, 1062 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1044 (1966); P. Buck u. G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 986 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 966 (1967); Chem. Ber. 103, 1420 (1970).
- [35] a) G. Köbrich u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 101, 3208 (1968); b) G. Köbrich u. I. Stöber, ibid. 103, 2744 (1970).
- [36] G. Köbrich u. R. v. Nagel, Chem.-Ztg. 94, 984 (1970).
- [37] B. Castro u. J. Villieras, C. R. Acad. Sci. 264, 1609 (1967).
- [38] E. J. Corey, M. Jautelat u. W. Oppolzer, Tetrahedron Lett. 1967, 2325.
- [39] G. Köbrich u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 101, 3219 (1968).
- [40] P. S. Skell u. M. S. Chodol, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6035, 7131 (1969).
- [41] a) K. G. Taylor u. W. E. Hobbs, Tetrahedron Lett. 1968, 1221; K. G. Taylor, W. E. Hobbs u. M. Saquet, J. Org. Chem. 36, 369 (1971); b) B. Martel u. J. M. Hiriart, Tetrahedron Lett. 1971, 2737; c) J. Villieras, Bull. Soc. Chim. France 1967, 1520.
- [42] Siehe z. B. R. Breslow u. L. J. Altman, J. Amer. Chem. Soc. 88, 504 (1966).
- [43] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5323 (1958); 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); G. Wittig u. F. Winkler, Liebigs Ann. Chem. 656, 18 (1926); Chem. Ber. 97, 2139, 2146 (1964).
- [44] 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).
- [45] W. R. Moore u. W. R. Moser, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5469 (1970).
- [46] G. Köbrich, H. Büttner u. E. Wagner, Angew. Chem. 82, 177 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 169 (1970).
- [47] D. Seebach u. A. K. Beck, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1540 (1969); D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442, 443 (1967); Chem. Ber. 105, 487 (1972).
- [48] a) E. A. Braude, Progr. Org. Chem. 3, 191 (1955); D. Y. Curtin u. J. W. Crump, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1922 (1958), und dort zitierte Lit.; b) G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1970, 1949; S. I. Miller u. W. G. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6316 (1959).
- [49] a) G. Wittig u. U. Pockels, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 89 (1939); b) G. Wittig u. U. Schöllkopf, Tetrahedron 3, 91 (1958).
- [50] a) G. Köbrich u. R. v. Nagel, Tetrahedron Lett. 1970, 4693; b) R. v. Nagel u. G. Köbrich, ibid. 1970, 4697; c) Die Umsetzung wurde auch von D. Seyferth, R. L. Lambert u. E. M. Hanson, J. Organometal. Chem. 24, 647 (1970), untersucht, denen jedoch die Kommotation nach Gl. (22) entging.
- [51] Übersichten: G. Köbrich u. P. Buck in H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker, New York 1969, S. 99; G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).
- [52] A. A. Bothner-By, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3293 (1955); D. Y. Curtin, E. W. Flynn u. R. F. Nystrom, ibid. 80, 4599 (1958).
- [53] G. Köbrich, G. Reitz u. U. Schumacher, Chem. Ber. 105, 1674 (1972); G. Reitz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1969.

- [54] G. Köbrich u. D. Merkel, *Angew. Chem.* 82, 257 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 243 (1970); G. Köbrich, D. Merkel u. K.-W. Thiem, *Chem. Ber.* 105, 1683 (1972).
- [55] G. Märkl u. A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1269.
- [56] G. L. Closs u. V. N. M. Rao, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4116 (1966).
- [57] G. Köbrich u. W. Werner, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2181.
- [58] Übersichten über nucleophile Acylierungen: D. Seebach, *Angew. Chem.* 81, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 639 (1969); *Synthesis* 1969, 17.
- [59] A. Kirmann, P. Duhamel u. R. Nouri-Bimorghi, *Liebigs Ann. Chem.* 691, 33 (1966); Übersicht: R. N. McDonald u. B. S. Thyagarajan: *Mechanisms of Molecular Migrations*. Interscience, New York 1971, S. 67ff.
- [60] a) J. A. Deyrup u. R. B. Greenwald, *Tetrahedron Lett.* 1965, 321; b) G. Cainelli, A. U. Ronchi, F. Bertini, P. Grasselli u. G. Zubiani, *Tetrahedron* 27, 6109 (1971).

- [61] G. Köbrich u. H. R. Merkle, *Chem. Ber.* 100, 3371 (1967); *Angew. Chem.* 79, 50 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 74 (1967).
- [62] G. Wittig, L. Gonsior u. H. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.* 688, 1 (1965); H. Jäger u. G. Hesse, *Chem. Ber.* 95, 345 (1962).
- [63] A. Suzuki, N. Miyaura u. M. Itoh, *Tetrahedron* 27, 2775 (1971).
- [64] H. C. Brown, B. A. Carlson u. R. H. Prager, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2070 (1971).
- [65] G. Köbrich, H. Fröhlich u. W. Drischel, *J. Organometal. Chem.* 6, 194 (1966); H. Fröhlich, Dissertation, Universität Heidelberg 1964; M. Fariborz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1968.
- [66] a) G. Köbrich u. H. Büttner, *Tetrahedron* 25, 883 (1969); b) G. Köbrich u. H. Büttner, *Naturwissenschaften* 54, 491 (1967).
- [67] a) G. Köbrich u. H. Büttner, *Tetrahedron* 25, 2223 (1969); b) J. Organometal. Chem. 18, 117 (1969).

## Intermolekulare Wechselwirkungen: van-der-Waals-Moleküle<sup>[\*]</sup>

Von George E. Ewing<sup>[\*]</sup>

Experimente unter Benutzung von Elektronenbeugung, Spektroskopie im optischen und Infrarot-Bereich sowie Massenspektroskopie haben in jüngster Zeit überzeugende Beweise für die Existenz von gebundenen Zuständen in der Gasphase – von  $(\text{Ar})_2$ ,  $(\text{H}_2)_2$ ,  $(\text{O}_2)_2$ ,  $(\text{NO})_2$  und anderen einfachen Dimeren – erbracht. Die Stärke der Bindung dieser „van-der-Waals-Moleküle“ ist hundertmal geringer als die gewöhnlicher chemischer Bindungen. Aus den Untersuchungen gehen Informationen über die Struktur und Stabilität solcher Spezies hervor und sie ermöglichen neue Einblicke in die Natur schwacher intermolekularer Wechselwirkungen.

### 1. Einleitung

Die Erforschung intermolekularer Wechselwirkungen wurde stets mit großer Aktivität betrieben. Fortschrittsberichte über dieses Gebiet werden jährlich publiziert<sup>[1-4]</sup>. Zweck der experimentellen und theoretischen Arbeiten ist es, die Form des intermolekularen Potentials näher zu charakterisieren.

Dieses Ziel kann einmal durch Messungen makroskopischer Größen, wie Virialkoeffizienten und Transportgrößen bei Gasen oder andere physikalischen Eigenschaften bei Festkörpern und Flüssigkeiten, die zu Parametern der Potentialfunktion führen, erreicht werden. Aber auch theoretische Studien und besonders Molekularstrahl-experimente tragen vom Mikroskopischen her zur Vervollständigung des Bildes bei.

In neuerer Zeit sind nun einige Veröffentlichungen über Moleküle erschienen, die durch schwache, intermolekulare Kräfte verbunden sind. Die Eigenschaften solcher „van-der-Waals-Moleküle“, die einen direkten Zugang zum Studium der intermolekularen Wechselwirkungen eröffnen, werden in diesem Beitrag behandelt.

[\*] Prof. Dr. G. E. Ewing  
Department of Chemistry  
Indiana University  
Bloomington, Indiana 47401 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit (Contribution No. 2049) wurde von der National Science Foundation, GP 27269, unterstützt.

Da theoretische Arbeiten über intermolekulare Wechselwirkungen häufig diskutiert werden, sind nur solche im Kapitel „Theoretische Aspekte“ (Abschnitt 2) aufgeführt, die sich unmittelbar mit van-der-Waals-Molekülen befassen. Experimentelle Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Besser als eine flüchtige Zusammenfassung aller Befunde erscheint die eingehende Darlegung einiger Beispiele. Sie soll dem Leser einen Einblick in die aktuellen Möglichkeiten geben, van-der-Waals-Moleküle zu untersuchen. Die Diskussion soll im wesentlichen auf kleine van-der-Waals-Moleküle beschränkt bleiben, mit schwachen Wechselwirkungskräften zwischen Atomen (z. B.  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{RbKr}$ ) oder zweiatomigen Molekülen (z. B.  $(\text{H}_2)_2$ ,  $(\text{HCl})_2$ ,  $(\text{NO})_2$ ). Dazu gehören Dispersionskräfte und elektrische Multipolwechselwirkungen ebenso wie Wasserstoffbrücken. Die darauf zurückgehenden Bindungsstärken sind hundertmal kleiner als die normaler chemischer Bindungen.

### 2. Theoretische Aspekte

Es ist sehr wichtig, zu Anfang eine genaue Definition eines van-der-Waals-Moleküls zu geben. Bei der Wechselwirkung von Molekülen in der Gasphase kann man drei Typen von binären Gebilden unterscheiden: Stoßpaare, metastabile und gebundene Dimere<sup>[5-7]</sup>. Abbildung 1 illustriert dies für Atome, deren Wechselwirkungspotential  $V(r)$  nur