

# Zur Umlagerung von Li-Alkoxiden aus Dichlormethylithium und Carbonylverbindungen in $\alpha$ -Chloroxirane und $\alpha$ -Chloraldehyde<sup>1)</sup>

Gert Köbrich\*, Jutta Grosser und Wolfgang Werner

Institute für Organische Chemie der Universität Heidelberg und der Technischen Universität Hannover\*, D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

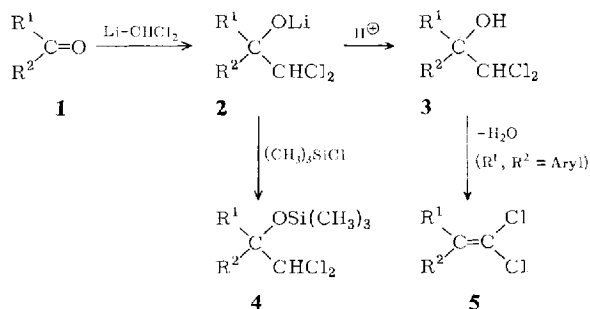
Eingegangen am 27. März 1973

Die Addition von Dichlormethylithium an Carbonylverbindungen ergibt die Li-Alkoxide **2**, deren Protolyse die Alkohole **3** (Tab. 1) und deren Trimethylsilylierung die Silyläther **4** (Tab. 2) liefert. Die Bereitschaft der Li-Alkoxide **2** zur Umlagerung in  $\alpha$ -Chloroxirane bzw.  $\alpha$ -Chloraldehyde (bei 80–90°C) hängt von sterischen und elektronischen Substituenteneinflüssen ab. Die experimentellen Ergebnisse werden mechanistisch interpretiert.

## On the Rearrangement of Li Alkoxides from Dichloromethylithium and Carbonyl Compounds into $\alpha$ -Chlorooxiranes and $\alpha$ -Chloroaldehydes

The Li alkoxides **2**, formed from dichloromethylithium and carbonyl compounds, yield the alcohols **3** (table 1) and the silyl ethers **4** (table 2) on protolysis and treatment with trimethylchlorosilane, respectively. The ability of the Li alkoxides **2** to rearrange (at 80–90°C) into  $\alpha$ -chlorooxiranes or  $\alpha$ -chloroaldehydes is significantly influenced by steric as well as electronic substituent effects. A mechanistic interpretation of the experimental results is given.

Die Addition von Dichlormethylithium an Diarylketone (**1**,  $R^1=R^2=\text{Aryl}$ ) ergibt bekanntlich (nach Hydrolyse) die zugehörigen Alkohole **3** und bildet zusammen mit deren Dehydratisierung zu den Dichloräthylenen **5** eine einfache und ergiebige Methode zur Dichlorolefinierung dieser Ketone<sup>2,3)</sup>.

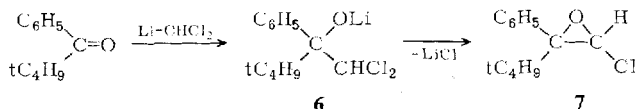


<sup>1)</sup> Stabile Carbenoide, 51; 50. Mitteil.: G. Köbrich, Chem.-Ztg., im Druck.

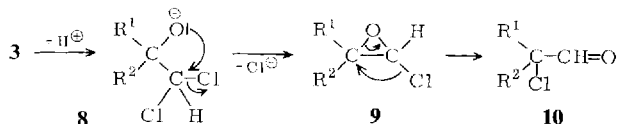
<sup>2)</sup> G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, ebenda **100**, 961 (1967).

<sup>3)</sup> Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. **84**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 473 (1972).

Beim Versuch, die Reaktionsfolge **1**  $\rightarrow$  **5** auf *tert*-Butylphenylketon zu übertragen, erhielten wir statt des erwarteten Alkohols **6** (H statt Li) in 80proz. Ausbeute das  $\alpha$ -Chloroxiran **7**, das spektroskopisch identifiziert wurde und offensichtlich durch Lithiumchlorid-Eliminierung aus dem intermediären Li-Alkoxid **6** entstanden war<sup>4)</sup>.



Alkoxide vom Typ **8** und  $\alpha$ -Chloroxirane **9** sind Zwischenstufen der baseninduzierten Umlagerung von Alkoholen **3** in  $\alpha$ -Chlorcarbonyl-Verbindungen; die  $\alpha$ -Chloroxirane **9** lassen sich in günstigen Fällen isolieren<sup>5,6)</sup>. Nach Kirmann und Mitarbb. unterscheidet man eine „normale“ Spaltung, bei der sich das  $\alpha$ -Chloroxiran, wie in Formel **9** eingezeichnet, unter Wanderung des Chloratoms zu **10** öffnet, und eine (seltener) „anomale“ Spaltung, bei der sich die Bindung zwischen dem O-Atom und dem chlor-tragenden C-Atom löst und einer der Substituenten R umgelagert wird. Allerdings wurden bisher fast ausnahmslos Verbindungen mit R<sup>2</sup> = H und/oder einem weiteren Substituenten (R statt H) am chlor-tragenden Kohlenstoffatom untersucht.



Der genannte Befund war uns Anlaß, die Dichlormethylithium-Addition auf eine Anzahl gängiger Carbonylverbindungen zu übertragen und das Verhalten der resultierenden Li-Alkoxide **2** zu studieren. Die Addition mißlang lediglich bei sterisch stark behinderten Ketonen, wie Campher und Mesitylmethylketon, sowie auch bei *p*-Benzochinon. Ausbeuten und signifikante physikalische Daten der nach der Protolyse erhaltenen Alkohole **3** finden sich in Tab. 1. Zur Charakterisierung eignen sich ferner (und empfehlen sich insbesondere bei thermolabilen Li-Alkoxiden **2** oder zersetzlichen Alkoholen **3**) die Trimethylsilyläther **4**. Sie lassen sich aus den Li-Alkoxiden **2** mit Trimethylchlorsilan bei 0°C einfach bereiten, wie die in Tab. 2 verzeichneten 10 Beispiele zeigen.

Eine nennenswerte LiCl-Eliminierung erlitt unterhalb von 0°C außer **6** nur das gleichfalls sperrige Li-Alkoxid **2** aus Dicyclopropylketon. Sie ließ sich unterbinden, indem man das bei -100°C gebildete Addukt **2** (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Cyclopropyl) bereits bei tiefer Temperatur protonierte. Dagegen konnte **6** auch unter diesen milden Bedingungen weder durch Protolyse noch durch Silylierung abgefangen werden. Man erkennt die beschleunigende Wirkung der *tert*-Butylgruppe auf die Cyclisierung zum  $\alpha$ -Chloroxiran, die sie auch bei der Bildung anderer dreigliedriger Ringverbindungen entfaltet<sup>7)</sup>.

<sup>4)</sup> Vorläufige Mitteilung: G. Köbrich und W. Werner, Tetrahedron Lett. **1969**, 2181.



<sup>5)</sup> A. Kirmann, P. Duhamel und R. Nouri-Bimorghi, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 3264; Liebigs Ann. Chem. **691**, 33 (1966); A. Kirmann und R. Nouri-Bimorghi, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 3213.

<sup>6)</sup> Übersicht: R. N. McDonald in Mechanisms of Molecular Migrations (Herausgeber B. S. Thyagarajan), Bd. 3, S. 67, Wiley-Interscience, New York 1971.

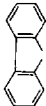
<sup>7)</sup> Z. B. bei  $\alpha$ -Lactamen: J. C. Sheehan und I. Lengyel, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1356 (1964); E. R. Talaty und C. M. Utermoehlen, Tetrahedron Lett. **1970**, 3321.

Tab. 1. Eigenschaften der Alkohole vom Typ 3



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	LiCHCl <sub>2</sub> (mmol) : I (mmol)	Ausb. (%)	Sdp. (°C) (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten C H Cl	<sup>1</sup> H-NMR-Daten δ (ppm) (gegen TMS; in CCl <sub>4</sub> )
<b>3a</b>	H <sub>2</sub> C=CH—	CH <sub>3</sub>	64	56–57/11 Torr (1.4807)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O (155.0)	Ber. 38.74 5.20 45.74 Gef. 38.84 5.23 45.54	6.14 (q, 1H), 5.55 (q, 1H), 5.22 (q, 1H) [ <i>J</i> <sub>trans</sub> = 17.0, <i>J</i> <sub>cis</sub> = 10.5 und <i>J</i> <sub>gem</sub> = 2.2 Hz], 5.79 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 4.34 (s, OH), 1.43 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>3b</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	64	31/0.15 Torr (1.4680)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O (157.0)	Ber. 38.24 6.42 45.15 Gef. 38.30 6.47 45.32	5.53 (d, <i>J</i> = 4 Hz, CHCl <sub>2</sub> ), 3.65 (m, HCO), 3.57 (s, OH), 2.0 bis 1.2 (m, 2CH <sub>2</sub> ), 1.2–0.75 (m, CH <sub>3</sub> )
<b>3c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	80	Schmp. 55°C <sup>a)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O (191.1)	Ber. 50.29 4.21 Gef. 50.14 4.34	7.38 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.80 (d, CHCl <sub>2</sub> ), 4.92 (d, HCO) [ <i>J</i> = 5.0 Hz], 3.11 (OH)
<b>3d</b>			64	46/0.2 Torr (1.5000)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O (195.1)	Ber. 49.25 6.20 36.34 Gef. 49.31 6.36 36.41	5.66 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 1.95 (OH), 1.50–0.85 (m, 2 Methin-H), 0.85–0.2 (m, 8 Cyclopropyl-H),
<b>3e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	71	73/0.1 Torr <sup>b)</sup> (1.5557)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O (205.1)	Ber. 52.71 4.92 34.57 Gef. 53.16 4.83 34.63	7.5–7.2 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.76 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 3.0 (OH), 1.68 (s, CH <sub>3</sub> )
<b>3f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	H	84	104/0.1 Torr (1.5880)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O (217.1)	Ber. 55.32 4.64 32.66 Gef. 55.14 4.64 32.73	7.22 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 6.68 (d, C=CH) [ <i>J</i> = 16 Hz], 6.16 (dd, C=CH), [ <i>J</i> = 16 und 6.0 Hz], 5.52 (d, CHCl <sub>2</sub> ) [ <i>J</i> = 4.5 Hz], 4.45 (m, HCO), 3.35 (d, OH) [ <i>J</i> = 4.0 Hz]

Tab. 1 (Fortsetzung)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	LiCHCl <sub>2</sub> (mmol) : 1 (mmol)	Ausb. (%)	Sdp. <sup>a</sup> (°C) (d <sub>15</sub> <sup>b</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten C H Cl	<sup>1</sup> H-NMR-Daten $\delta$ (ppm) (gegen TMS; in CCl <sub>4</sub> )
3g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	CH <sub>3</sub>	55	(1.5762)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O (231.1)	Ber. 57.15 5.23 30.69 Gef. 57.14 5.15 30.52	7.3 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 6.81 (d, C=CH), 6.37 (d, C=CH) [ $J$ = 17 Hz], 5.63 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 2.58 (OH), 1.53 (s, CH <sub>3</sub> )
3h	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	73	Schmp. 51°C	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O (233.1)	Ber. 56.66 6.05 30.41 Gef. 56.70 5.95 30.56	6.84 (m, 2 arom. H), 6.17 (d, CHCl <sub>2</sub> ) [ $J$ = 9.0 Hz], 5.31 (dd, HCO) [ $J$ = 9.0 und 9.0 Hz], 2.43 (s, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.34 (OH), 2.15 (s, CH <sub>3</sub> )
3i			84	(1.6295)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O (265.1)	Ber. 63.43 3.80 26.75 Gef. 63.38 3.97 27.11	7.7–7.0 (m, 8 arom. H), 6.02 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 2.9 (OH)
3k	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37	Schmp. 107°C <sup>c</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O (336.0)	Ber. 50.03 3.00 42.20 Gef. 49.94 3.01 42.00	7.4 (m, 8 arom. H), 6.40 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 3.05 (s, OH)
3l	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66	Schmp. 67°C	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (297.2)	Ber. 60.62 4.75 23.86 Gef. 60.52 4.81 23.80	7.65–7.1 (m, 7 arom. H), 6.9–6.65 (m, 2 arom. H), 6.43 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 3.51 (s, CH <sub>3</sub> O), 3.02 (s, OH)
3m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	(1.5950)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O (293.1)	Ber. 65.54 4.81 24.19 Gef. 65.54 4.74 24.12	7.7–7.05 (m, 10 arom. H), 6.74 (s, 2 C=CH), 5.90 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 2.83 (OH)
3n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	65	(1.5765)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O (295.2)	Ber. 65.09 5.46 24.02 Gef. 65.28 5.38 23.92	7.4 (m, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.38 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 2.98 (AB-System, 2 CH <sub>2</sub> ) [ $J$ = 14 Hz], 1.98 (s, OH)

a) Lit.-Schmp. 54°C: T. Bergkvist, Svensk Kern. Tid. 59, 24 (1947) [C. A. 41, 51191 (1947)].

b) Lit.-Sdp. 93–94°C/0.05 Torr: R. Nouri-Bimorgh, Bull. Soc. Chim. France 1965, 3178.

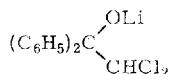
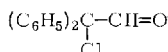
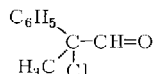
c) Lit.-Schmp. 108–109°C: J. M. Pepper und M. Kulkar, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1417 (1950).

Tab. 2. Eigenschaften der Trimethylsilyläther vom Typ 4



Bez.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. (%)	Sdp. (°C) (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten C H Cl	<sup>1</sup> H-NMR-Daten δ (ppm) (gegen TMS; in CCl <sub>4</sub> , 60 MHz)
4a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	48	68–70/12 Torr (1.4380)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (215.2)	Ber. 39.07 7.49 32.95 Gef. 39.20 7.50 32.65	5.52 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 1.47 (s, 2 CH <sub>3</sub> ), 0.19 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4b	H <sub>2</sub> C=CH–	CH <sub>3</sub>	48	33/0.5 Torr (1.4531)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (227.2)	Ber. 42.28 7.11 31.20 Gef. 42.25 7.18 31.53	6.05 (dd, 1 C=CH) [ <i>J</i> <sub>cds</sub> = 10, <i>J</i> <sub>trans</sub> = 17 Hz], 5.30 (m, 2 C=CH), 5.37 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 1.51 (s, CH <sub>3</sub> ), 0.13 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4c			69	(1.4750)	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (267.3)	Ber. 49.41 7.55 26.51 Gef. 49.06 7.65 26.45	5.62 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 1.4–0.9 (m, 2 Cyclopropyl-H), 0.7–0.2 (m, 8 Cyclopropyl-H), 0.10 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	60	72/0.15 Torr (1.5000)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (263.3)	Ber. 50.19 6.14 26.93 Gef. 50.18 6.02 26.71	7.23 (s, breit, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.54 (d, CHCl <sub>2</sub> ), 4.77 (d, HCO) [ <i>J</i> = 6 Hz], 0.00 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	64	(1.5040)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (277.3)	Ber. 51.97 6.56 25.57 Gef. 51.92 6.50 25.65	7.25 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.62 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 1.84 (s, CH <sub>3</sub> ), 0.05 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	CH <sub>3</sub>	64	(1.5292)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (303.3)	Ber. 55.43 6.66 23.37 Gef. 56.20 6.74 23.37	7.39 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 6.80 (d, C=CH), 6.37 (d, C=CH) [ <i>J</i> <sub>trans</sub> = 16 Hz], 5.38 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 1.81 (s, CH <sub>3</sub> ), 0.23 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4g	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	78	106/0.6 Torr Schmp. 38°C (1.5040)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (305.4)	Ber. 55.06 7.26 23.22 Gef. 55.32 7.34 23.11	6.75 (s, breit, 2 arom. H), 5.94 und 5.23 (je d, CHCl <sub>2</sub> und HCO) [ <i>J</i> = 8 Hz], 2.43 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.25 (s, 2 CH <sub>3</sub> ), 0.35 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	(1.5548)	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (339.4)	Ber. 60.16 5.95 20.89 Gef. 59.25 5.71 21.00	7.35 (m, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 6.45 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 0.05 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48	(1.5698)	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (365.4)	Ber. 62.11 6.59 19.30 Gef. 62.36 6.58 19.08	7.2 (m, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 6.90 (d, C=CH), 6.60 (d, C=CH) [ <i>J</i> <sub>trans</sub> = 18 Hz], 5.77 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 0.00 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )
4k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	48	Schmp. 74°C	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> OSi (367.4)	Ber. 62.11 6.59 19.30 Gef. 62.36 6.58 19.08	7.30 (s, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.48 (s, CHCl <sub>2</sub> ), 3.10 (AB-Systeme, 2 CH <sub>2</sub> ) [ <i>J</i> = 14 Hz], 0.10 (s, 3 SiCH <sub>3</sub> )

Wir prüften die Möglichkeit, die Li-Alkoxide **2** thermolytisch in die  $\alpha$ -Chloraldehyde **10** überzuführen und damit die Reaktionsfolge **1**  $\rightarrow$  **10** im „Eintopfverfahren“ zu verwirklichen. Hierzu müssen sich Bildung und Umlagerung der intermediären  $\alpha$ -Chloroxirane **9** unter hinreichend schonenden Bedingungen vollziehen, um die empfindlichen  $\alpha$ -Chloraldehyde vor Zersetzung zu bewahren. Diese Voraussetzung erwies sich bei den beiden zuerst untersuchten<sup>4)</sup> Beispielen als erfüllt: Das aus Benzophenon in situ bereitete **11** lieferte 75%  $\alpha$ -Chlordiphenylacetaldehyd (**12**)<sup>8)</sup>, wenn man es in Trapp-Mischung 80 min auf 80–90°C erwärmte oder einfach über Nacht bei Raumtemp. beließ. Aus **2** ( $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ) entstanden sinngemäß 54% **13**.

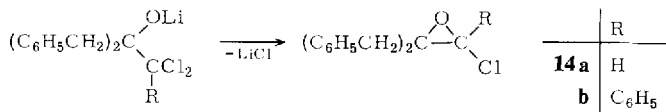
**11****12****13**

Bei anderen untersuchten Li-Alkoxiden **2** scheiterte die Überführung in  $\alpha$ -Chlorcarbonylverbindungen **10** an einer der drei folgenden limitierenden Faktoren:

1) *Empfindlichkeit der Umlagerungsprodukte*; so setzte die Verbindung **2** ( $R^1 = R^2 =$  Cyclopropyl) bei 80°C glatt 1 Mol-Äquiv. Lithiumchlorid frei, bildete jedoch überwiegend Zersetzungsprodukte.

2) *Thermische Resistenz der Li-Alkoxide 2*. Sämtliche Addukte **2** aus Aldehyden (s. Tab. 1), ferner die aus Fluorenon und Methylvinylketon waren bei 90°C stabil. Die bei höherer Temperatur erzwungene LiCl-Abspaltung (im Falle **2**,  $R^1 =$  Mesityl,  $R^2 = H$ , bei ca. 150°C in Diglykoldimethyläther) wurde mit weitgehender Zersetzung des Produktes erkaufte.

3) *Thermische Resistenz der  $\alpha$ -Chloroxiran-Zwischenstufe 9*. In diesen präparativ interessanten Fällen isolierte man statt der  $\alpha$ -Chloraldehyde **10** deren Vorstufen **9**. Beispiele sind das eingangs genannte **7** und das aus **2** ( $R^1 = R^2 = C_6H_5CH_2$ ) gebildete **14a**. Auch das Addukt von  $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl lithium an Dibenzylketon lieferte bei der Thermolyse das zugehörige  $\alpha$ -Chloroxiran (**14b**).

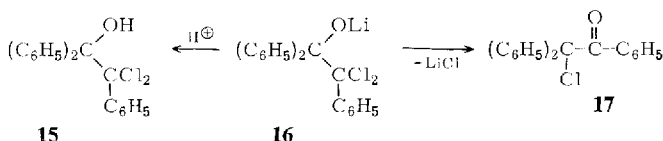


Diese Befunde erlauben einige mechanistische Rückschlüsse. Bei der  $\gamma$ -Eliminierung an **2** zur  $\alpha$ -Chloroxiran-Zwischenstufe **9** sind vor allem *sterische* Faktoren maßgeblich: Voluminöse Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  pressen das Sauerstoffatom in Richtung des chlor-tragenden Kohlenstoffatoms und fördern damit die Cyclisierung. Dies erklärt die Resistenz der Li-Alkoxide **2** aus Aldehyden und die größere Stabilität des Fluorenon-Derivates gegenüber dem Benzophenon-Abkömmling (**11**), wie auch umgekehrt die sehr leichte Bildung von **7**.

Außerdem spielen elektronische Einflüsse am chlor-tragenden C-Atom eine Rolle. Das Li-Alkoxid **16** aus Benzophenon und  $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl lithium lagerte sich

<sup>8)</sup> D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier und B. R. O'Connor, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 863 (1965).

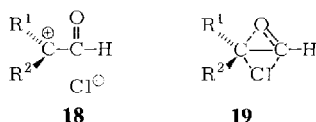
nämlich bereits bei  $\leq +10^\circ\text{C}$  und damit bedeutend leichter als **11** in die zugehörige  $\alpha$ -Chlor-carbonylverbindung **17** um, so daß der Alkohol **15** durch Tieftemperatur-Protolyse von **16** bereitet werden muß.



Die beschleunigende Wirkung der zusätzlichen Phenylgruppe läßt sich mit der Erleichterung der vermutlich  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Halogen-Verdrängung in Benzylstellung erklären. Die bei den Addukten **2** aus Dichlormethylithium nur sporadisch realisierbare Umlagerung sollte sich folglich mit entsprechend *substituierten* Dichlormethylithium-Verbindungen glatter verwirklichen lassen.

Bei der Umlagerung der  $\alpha$ -Chloroxirane in  $\alpha$ -Chloraldehyde dominieren sterische und elektronische Einflüsse am  $\beta$ -Kohlenstoffatom. Fördernd wirken Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , die ein durch Heterolyse der  $\text{C}-\text{O}$ -Bindung (formal) gebildetes Carbenium-Ion stabilisieren<sup>9)</sup>. Die Isomerisierung vollzieht sich daher mit Arylgruppen ( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ar}$ ) leichter als mit Alkylresten. Für die Reaktionsträgheit des  $\alpha$ -Chloroxirans **7**, das sich bei  $90^\circ\text{C}$  nur sehr langsam zersetzte, ist die sterische Behinderung der Benzylmesomerie verantwortlich.

Damit ist noch nicht entschieden, ob das Carbenium-Ion und das von McDonald<sup>6)</sup> vorgeschlagene  $\alpha$ -Ketocarbenium-Ionenpaar **18** als *reale* Zwischenstufen auftreten oder ob ein Synchronprozeß<sup>5)</sup> vorliegt (Formel **19**), bei dem die Lösung der  $\text{C}-\text{O}$ -Valenz der Knüpfung der  $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung zeitlich voraneilt. Der Synchronprozeß wäre eine kürzlich als „dyotrope Reaktion“ klassifizierte Variante einer  $[\sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloaddition und nur dann symmetrie-



erlaubt, wenn er sich suprafacial-antarafacial vollzöge<sup>10)</sup>, d.h. wenn sich eines der beiden beteiligten Heteroatome von seiner Rückseite her mit dem Nachbarkohlenstoffatom verbinde. Wegen der Umgruppierung von  $\sigma$ -Bindungen sind relativ hohe, denen von Mehrstufenprozessen vergleichbare Aktivierungsenergien erforderlich; eine Entscheidung ist daher auch rechnerisch schwierig<sup>10)</sup>.

Wir danken Herrn Dr. M. Baumann für freundliche Hilfe bei der Auswertung der Versuchsergebnisse und Herrn H.-G. Günther für die Aufnahme zahlreicher Spektren. Unser Dank gilt weiter der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG und der Metallgesellschaft AG (TA Hans-Heinrich-Hütte) für die Bereitstellung von Sachmitteln und Chemikalien.

<sup>9)</sup> Eine katalytische Aktivität von Lithiumsalzen, wie sie kürzlich bei der Ringöffnung von Oxiranan ohne Heterosubstituenten bekannt wurde, ließ sich bei den hier beschriebenen Reaktionen nicht feststellen; vgl. B. Rickborn und R. M. Gerkin, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1693 (1971); W. Kirmse, H. Arolt und B. Kornrumpf, Chem. Ber. **104**, 1783 (1971).

<sup>10)</sup> M. T. Reetz, Angew. Chem. **84**, 161, 163 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 129, 130 (1972).

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeines:* Schmp. sind korrigiert. Alle metallorganischen Umsetzungen wurden gemäß früheren detaillierten Angaben<sup>3,11</sup> bei striktem Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluß unter N<sub>2</sub>-Schutzgas in Dreihalskolben ausgeführt, die mit Tropftrichter (mit Druckausgleich), mechan. Rührer (mit Gasanschlußolive) und Tieftemperaturthermometer bzw. Rückflußkühler bestückt waren. IR-Spektren registrierte man bei Flüssigkeiten als Kapillarfilm und bei Feststoffen in KBr-Einbettung an einem Modell 457 (Perkin-Elmer). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden an Geräten A 60 oder HA 100 (Varian) aufgenommen, falls nicht anders erwähnt, in CCl<sub>4</sub>. Halogenid wurde durch potentiometrische Titration mit wäbr. 0.1 N AgNO<sub>3</sub> an einem Titriergerät E436E und Potentiographen E336 (Metrohm) unter Verwendung einer Silber/Kalomel-Elektrode bestimmt.

2. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkohole 3:* 5.1 g (60 mmol) trockenes Dichlormethan in 120 ml Trapp-Mischung (THF/Äther/Petroläther 4:1:1<sup>11</sup>) versetzte man bei -100°C in etwa 30 min mit 50 mmol n-Butyllithium (1.6–1.8 M in olefinfreiem Petroläther 60–70°C) und rührte 30 min nach, bevor man bei der gleichen Temp. eine Lösung von 33 mmol der Carbonylverbindung **1** in 30 ml wasserfreiem Äther langsam zutropfte. Man hielt weitere 2 h bei -100°C, erwärmte anschließend langsam (in 1–2 h) auf +10°C und hydrolysierte. Die abgetrennte organische Phase wurde mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und am Rotationsabdampfer vom Solvens befreit.

Die fest anfallenden Rohprodukte wurden aus Petroläther (60–70°C) umkristallisiert. Die flüssigen Verbindungen reinigte man entweder durch Vak.-Destillation oder durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm, neutral, 0.05–0.2 mm), wobei man zunächst mit reinem Petroläther (60–70°C), danach mit Petroläther unter Zusatz von 5% Äther eluierte. Reinausbeuten und physikalisch-analytische Daten der Alkohole **3** verzeichnet Tab. 1. Bei Versuchen in kleinerem oder größerem Maßstab (Tab. 1) wurden die Lösungsmittelmengen im gleichen Verhältnis geändert.

3. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Trimethylsilyläther 4:* Die Lösungen der nach 2. bei -100°C bereiteten Addukte **2** aus Carbonylverbindung **1** und Dichlormethylolithium (vgl. Tab. 2) erwärmte man auf 0°C, versetzte sie mit 2 Mol-Äquiv. (bezogen auf eingesetztes **1**) Trimethylchlorsilan und rührte 2 h bei Raumtemp. weiter. Nach der Hydrolyse verteilte man gründlich zwischen Wasser und organ. Phase und befreite letztere nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) am Rotationsabdampfer vom Lösungsmittel. Die Rohprodukte reinigte man entweder durch Vak.-Destillation (**4a, b, d, g**) oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm, neutral), wobei man zunächst mit reinem Petroläther (60–70°C), dann mit Petroläther unter Zusatz von 5% Äther eluierte [**4c** wird besser an desaktiviertem Kieselgel (10% H<sub>2</sub>O) mit reinem Petroläther chromatographiert]. Reinausbeuten und physikalisch-analytische Daten der Silyläther **4** verzeichnet Tab. 2.

### 4. *Thermolyse der Li-Alkoxide 11 und 2* (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

a) *Thermolyse von 11:* Eine aus je 100 mmol Dichlormethylolithium und Benzophenon nach 2. bei -100°C bereitete **11**-Lösung wurde nach Erwärmen auf Raumtemp. 80 min rückfließend gekocht (Bad-Temp. 80–90°C), wobei sich Lithiumchlorid abschied (alternativ rührte man das Gemisch 14 h bei Raumtemp. weiter). Nach dem Abkühlen wurde hydrolysiert und (wegen der Zersetzlichkeit des Produktes) rasch wie üblich aufgearbeitet. In der wäbr. Phase bestimmte man 100 mmol Chlorid; den organischen Rückstand (20.55 g rötlichgelbes

<sup>11</sup> G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).



Öl) unterwarf man der Destillation und erhielt aus 16.6 g Rohprodukt 13.9 g  $\alpha$ -Chlor-diphenylacetaldehyd (**12**), (75%, bezogen auf Benzophenon) vom Sdp. 101°C/0.2 Torr;  $n_D^{20} = 1.5961$  (Lit.<sup>8)</sup>: Sdp. 128–130°C/0.6 Torr,  $n_D^{20} = 1.5969$ ).

IR: 1740, 2720 und 2835  $\text{cm}^{-1}$  (CHO). — NMR:  $\delta$  9.60 (s, 1H, CHO) und 7.20 ppm (s, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) (Lit.<sup>8</sup>):  $\delta$  9.65 und 7.30 ppm).

b) *Thermolyse von 2* ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ): Ein dem voranstehenden Versuch analoger Ansatz mit 12.0 g (100 mmol) Acetophenon anstelle von Benzophenon ergab in der wäbr. Phase 97 mmol Chlorid und als organisches Rohprodukt 18.0 g grünes Öl, das man rasch destillierte. Man erhielt 2-Chlor-2-phenylpropionaldehyd (**13**) als an der Luft zersetzliche, farblose Flüssigkeit; Ausb. 51% (bezogen auf Acetophenon). Zur Analyse kam ein 2mal destilliertes Produkt mit Sdp. 60–61°C/0.5 Torr,  $n_D^{20} = 1.5315$ .

IR: 1735, 2715 und 2840  $\text{cm}^{-1}$  (CHO). — NMR:  $\delta$  9.30 (s, 1H, CHO), 7.2–7.5 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) und 1.90 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}$  (168.7) Ber. C 64.10 H 5.38 Gef. C 64.00 H 5.45

### 5. Umsetzung von Benzophenon mit $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzylithium

a) *2,2-Dichlor-1,1,2-triphenyl-äthanol (15)*: 3.22 g (20 mmol)  $\alpha,\alpha$ -Dichlortoluol in 140 ml Trapp-Mischung versetzte man bei  $-100^\circ\text{C}$  langsam zunächst mit 20.5 mmol n-Butyllithium (1.61 M in Hexan) und nach 30 min Weiterrührens mit 3.64 g (20 mmol) Benzophenon in 30 ml Äther. Nach weiteren 2 h bei  $-100^\circ\text{C}$  erwärmte man in 1 h auf  $-60^\circ\text{C}$  und versetzte mit Methanol/Eisessig, worauf die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb umschlug. Nach der Aufarbeitung fanden sich in der wäbr. Phase 3.75 mmol Chlorid und im organ. Auszug 6.4 g gelbes Öl, das beim Digerieren mit Petroläther insgesamt 4.20 g (61%) **15** in farblosen Kristallen mit Schmp. 115°C (aus Petroläther) abschied.

IR (KBr): 3530  $\text{cm}^{-1}$  (scharf, OH). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.55–6.95 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) und 3.23 ppm (s, 1H, OH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}$  (343.3) Ber. C 69.97 H 4.69 Cl 20.66 Gef. C 70.19 H 4.73 Cl 20.52

b)  *$\omega$ -Chlor- $\omega,\omega$ -diphenylacetophenon (17)*: Man wiederholte den voranstehenden Versuch (20 mmol  $\alpha,\alpha$ -Dichlortoluol, 20.2 mmol n-Butyllithium, 18 mmol Benzophenon), erwärmte jedoch die Reaktionsmischung in 1.5 h auf  $+10^\circ\text{C}$ , bevor man sie mit Wasser solvolysierte. Der wäbr. Auszug enthielt 18.7 mmol Chlorid, der organ. Extrakt 6.1 g gelbes Öl, das auf Zusatz von Petroläther in der Kühltruhe in mehreren Portionen insgesamt 3.9 g (71%) farbloses **17** vom Schmp. 79°C (roh) bzw. 84°C (aus Petroläther) abschied (Lit.-Schmp. 84°C<sup>12)</sup>).

IR (KBr): 1678  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). — NMR:  $\delta$  7.83–7.67 (m, 2H arom.), 7.38–7.12 (m) und 7.28 (s) (insgesamt 13H arom.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClO}$  (306.8) Ber. C 78.30 H 4.93 Cl 11.56 Gef. C 78.48 H 4.78 Cl 11.63

6. *2-tert-Butyl-3-chlor-2-phenyloxiran (7)*: Man setzte nach Vorschrift 2. 50 mmol Dichlormethylithium (aus 60 mmol Dichlormethan und 50 mmol n-Butyllithium) in 120 ml Trapp-Mischung mit 8.1 g (50 mmol) tert-Butylphenylketon in 30 ml absol. Äther um, rührte 2 h bei  $-110^\circ\text{C}$  nach, erwärmte langsam (in ca. 2 h) auf  $-55^\circ\text{C}$ , versetzte mit Äthanol/Eisessig-Gemisch im Überschuß und erwärmte auf Raumtemp. Das nach üblicher Weiterverarbeitung erhaltene organische Rohprodukt (9.6 g) chromatographierte man an 200 g Kieselgel und eluierte mit Petroläther (60–70°C) 8.4 g (80%) farbloses Öl, das beim Kühlen zu nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 33.5–34°C erstarrte. Nach Gaschromatogrammen handelte

<sup>12)</sup> A. Löwenbein und L. Schuster, Liebigs Ann. Chem. **481**, 106, 114 (1930).

es sich um ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren. NMR:  $\delta$  7.28 (s, 5H,  $C_6H_5$ ), 5.31 (s, 1H, HCO) und 0.95 ppm (s, 9H,  $tC_4H_9$ ). Die Verbindung konnte im Kühlschrank einige Wochen ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahrt werden. Bei Raumtemp. zersetzte sie sich allmählich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

$C_{12}H_{15}ClO$  (210.7) Ber. C 68.40 H 7.18 Cl 16.83 Gef. C 68.39 H 7.19 Cl 16.54

7. Darstellung der  $\alpha$ -Chloroxirane **14** aus Dibenzylketon und Carbenoiden

a) 2,2-Dibenzyl-3-chloroxiran (**14a**): Das nach 2. bereitete **2** ( $R^1 = R^2 = C_6H_5CH_2$ ) aus 21.0 g (0.1 mol) Dibenzylketon unterwarf man der unter 4.a) beschriebenen Thermolyse (80 min bei 80–90°C). Das wie üblich erhaltene organ. Rohprodukt (21.7 g braunes Öl) chromatographierte man an Kieselgel und eluierte zunächst mit reinem Petroläther (bis 40°C), dann mit Petroläther unter Zusatz von 5% Äther insgesamt 8.8 g (34%) gaschromatographisch einheitliches **14a** als farblose Flüssigkeit,  $n_D^{20} = 1.5641$ . Die Verbindung war in der Kühltruhe einige Wochen haltbar, an der Luft zersetzte sie sich unter Bräunung.

IR: keine OH- oder C=O-Absorption. — NMR:  $\delta$  7.25–6.85 (m, 10H,  $C_6H_5$ ), 4.82 (s, 1H, HCO), 3.05 (s, 2H,  $CH_2$ ) und 2.72 ppm (s, 2H,  $CH_2$ ).

$C_{16}H_{15}ClO$  (258.7) Ber. C 74.26 H 5.84 Cl 13.70 Gef. C 74.08 H 5.88 Cl 13.88

b) 2,2-Dibenzyl-3-chlor-3-phenyloxiran (**14b**): 1.61 g (10 mmol)  $\alpha,\alpha$ -Dichlortoluol in 60 ml Trapp-Mischung versetzte man bei –100°C zunächst mit 15 mmol n-Butyllithium (1.61 M in Hexan) und nach 30 min Weiterrührens bei der gleichen Temp. tropfenweise mit einer Lösung von 2.1 g (10 mmol) Dibenzylketon in 25 ml Äther. Die Weiterbehandlung nach 5.a) ergab in fast quantitat. Rohausb. 2-Benzyl-1,1-dichlor-1,3-diphenyl-2-propanol mit Schmp. 118–121°C; 2 mal aus Petroläther (60–70°C) 2.15 g (58%) mit Schmp. 126°C.

$C_{22}H_{20}Cl_2O$  (371.3) Ber. C 71.16 H 5.42 Cl 19.10 Gef. C 71.22 H 5.45 Cl 19.29

1.16 g (3.14 mmol) dieses Alkohols löste man in 60 ml THF, versetzte bei –70°C mit 4.0 mmol n-Butyllithium und rührte anschließend über Nacht bei Raumtemp. weiter. Nach gewohnter Aufarbeitung fanden sich im wäßr. Auszug 3.75 mmol Chlorid und als organ. Produkt 1.04 g (99%) **14b** in Form bräunlicher, nach Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°C) farbloser Kristalle vom Schmp. 92°C.

IR: keine OH- oder C=O-Absorption. — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.7–6.9 (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 3.27 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.55 und 2.30 ppm (AB-System, 2H,  $CH_2$ ).

$C_{22}H_{19}ClO$  (334.8) Ber. C 78.91 H 5.72 Cl 10.59 Gef. C 78.82 H 5.59 Cl 10.64

[110/73]