

Verhältnis  $k_H/k_D$  von deuteriertem zu undeuteriertem *m*-Trimethylsilyltoluol von 2.0 (0.7 Torr Pyridin) und 1.5 (0.8 Torr Et<sub>3</sub>N) sind im Rahmen der Fehlerbereiche nahe den Werten von 2.3 bzw. 1.3–1.4 für die Konkurrenzreaktion zwischen PhMe und [D<sub>8</sub>]PhMe; die sekundären KIEs durch  $\beta$ - oder entferntere Wasserstoffatome sind also kleiner.

Die aus Gleichung (1) folgende Abhängigkeit von  $k_H/k_D$  von der Basenkonzentration zeigt sich an den Werten in Tabelle 1 vermutlich deshalb nicht eindeutig, da nur ein schmaler, nach oben begrenzter Konzentrationsbereich untersucht werden konnte, denn durch einen Amin-Überschuss werden Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> oder gar dessen Vorstufen-Ionen abgefangen, so daß nur verschwindende Produktmengen entstehen. Das Gewicht des Produkts  $k_N[Nu]$  kann nicht verringert werden, da Sauerstoffnucleophile als Spurenverunreinigungen im Füllgas Methan vorliegen oder bei dessen Radiolyse gebildet werden<sup>[17]</sup>. Ein zweiter Grund, weshalb  $k_H/k_D$  nahezu unabhängig von der Basenkonzentration ist, mag die Rolle der Base bei der Desilylierung sein, insbesondere wenn sie sterisch ungehindert ist<sup>[18]</sup>. Diesbezüglich ist von Bedeutung, daß mit nichtnucleophilen Basen (iPr<sub>2</sub>NEt)  $k_H/k_D$  bei der höchsten Basenkonzentration über den Fehlerbereich hinaus deutlich verringert ist. Diese Konzentrationsabhängigkeit unterstützt einen zweistufigen Reaktionsweg für die Silylierung über **1** als Zwischenstufe<sup>[19]</sup>.

Aus der hier gegebenen Diskussion folgt, daß die  $k_H/k_D$ -Verhältnisse in Tabelle 1 einschließlich des höchsten Werts von ca. 4 eine untere Grenze für die  $k_B^H/k_B^D$ -Verhältnisse darstellen. Diese beträchtlichen KIEs, die nur geringfügig durch sekundäre Beiträge beeinflußt werden, werden der Deprotonierung von **1** zugeschrieben und treten in der Konkurrenz zwischen Deprotonierung durch B und Desilylierung durch Nu (und B) hervor. Durch sie werden die Stabilität und die Rolle von **1** in der kationischen aromatischen Silylierung in der Gasphase bestätigt. Da schließlich Silyl-Kationen in der Gasphase gut verfügbar<sup>[20]</sup>, in kondensiertem Zustand hingegen nur schwer isolierbar sind<sup>[21]</sup>, ist die Gasphase das ideale Medium, um die Reaktivität dieser Ionen zu untersuchen, und so ein experimentelles Gegenstück zu theoretischen Betrachtungen zu liefern.

### Experimentelles

Gasproben wurden in 135mL-Glasgefäßen nach Standard-Vakuum-Versahren mit exakt ausgewogenen Mengen an PhMe/[D<sub>8</sub>]PhMe (Research-grade-Qualität, Matheson) hergestellt. Sie wurden in einer 220-Gammacell (Nuclear Canada Ltd.) bei 35 °C mit einer Gesamtdosis von  $1 \times 10^4$  Gy bestrahl (60Co-Emission). Die Gesamtdosis entspricht einem Umsatz des Substrats zu silylierten Toluolverbindungen von <1% bei einer radiochemischen Ausbeute von  $1 \times 10^{-3}$  bis 0.1  $\mu\text{mol J}^{-1}$ . Die Produkte wurden durch wiederholte Gefrier/Tau-Cyclem mit Ethylacetat als Lösungsmittel isoliert und durch GC/MS analysiert (60 m SPB-20-Säule (Supelco), Gaschromatograph 5890A und massenselektiver Detektor 5970B (Hewlett Packard)). Die relativen Mengen der isotopomeren Produkte wurden aus den Flächen unter den [M]<sup>+</sup> und den [M-Me]<sup>+</sup>-Signalen im Totalionen- und im Einzelionenspektrum bestimmt.

Eingegangen am 12. Oktober 1993 [Z 6412]

- [1] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
- [2] P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471.
- [3] a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *383*; c) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *ibid.* **1993**, *384*.
- [4] A. C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *74*, 59.
- [5] J. M. Stone, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *109*, 247.
- [6] X. Li, J. A. Stone, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2070.
- [7] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, R. Gabelli, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1988**, *84*, 17.
- [8] S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1314.
- [9] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776.
- [10] a) F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215; b) M. Speranza, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, *11*, 73.

- [11] a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43; b) F. Cacace, M. E. Crestoni, G. de Petris, S. Fornarini, F. Gradietti, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3099.
- [12] a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. L. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, *17*; b) J. E. Szulejko, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7839.
- [13] a) L. Melander, W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York, **1980**; b) R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1973**; c) A. Thibblin, P. Ahlberg, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 209.
- [14] J. M. Jasinski, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2906.
- [15] Der KIE bei Eliminierungen aus  $\beta$ -substituierten Silanen ergibt sich aus einer ähnlichen Verzweigung: S. L. Jones, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1153.
- [16] Gleichung (1) wurde unter der Annahme einer Steady-state-Näherung für **1** mit nahezu konstanten Konzentrationen an CX<sub>3</sub>C<sub>x</sub>X<sub>s</sub>, Base B und Nucleophilen Nu und Umsätzen des Substrates von <1% sowie einer schnellen Deprotonierung von **1** ( $k_B^X[B]$ ), die mit einer sehr effektiven Desilylierung ( $k_N^X[Nu]$ ) konkurriert, abgeleitet. Vgl. Lit. [4] und [7].
- [17] Die Verzweigung der Reaktionen (a) und (b) kann aus unseren Radiolyseversuchen, die auf der Analyse der neutralen Endprodukte basieren, leider nicht hergeleitet werden, da die direkte Silylierung von Nu durch Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> die gleichen Produkte wie Reaktion (b) gibt. Eine quantitative Bestimmung der relativen Gewichte der einzelnen Terme in Gleichung (1) wird dadurch verhindert, ohne jedoch die qualitativen Schlüssefolgerungen zu beeinflussen.
- [18] Gemäß Gleichung (1) wird eine Ahnung von  $k_H/k_D$  mit steigender Basenkonzentration [B] erwartet: Mit  $k_B[B] \gg k_N[Nu]$  wird Gleichung (1) zu  $k_H/k_D = (k_1^H/k_1^D) \times (k_N^D/k_N^H)$ , d.h.  $k_H/k_D$  enthält nur noch sekundäre KIEs. Wenn jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich die Desilylierungsaktivität von B die des Nucleophils übersteigt, wäre  $k_H/k_D$  nicht von [B] abhängig und Gleichung (1) würde sich auf  $k_H/k_D = (k_1^H/k_1^D) \times (k_B^H/k_B^D) \times ((k_B^P + k_{NB}^P)/(k_B^H + k_{NB}^H))$  reduzieren, wobei sich  $k_{NB}^H$  und  $k_{NB}^D$  auf die Desilylierung von unmarkiertem bzw. deuteriertem **1** durch die Base B beziehen.
- [19] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester, **1990**, S. 32.
- [20] H. Schwarz, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 445.
- [21] P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333, zit. Lit.

### Ein dreizähniger $\beta$ -Hydroperoxyalkohol als neuartiger Sauerstoffdonor für die Titan-katalysierte Epoxidierung von $\gamma,\delta$ -ungesättigten $\alpha,\beta$ -Diolen: eine direkte diastereoselektive Synthese von Epoxydiolen \*\*

Waldemar Adam\*, Karl Peters und Michael Renz

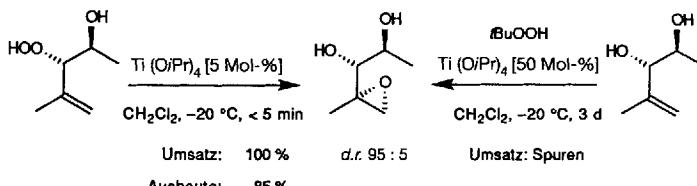
*Professor Helmut Quast zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidierung von Allylalkoholen mit Hydroperoxiden, gewöhnlich tBuOOH, ist eine effektive und bequeme Methode, um die synthetisch wertvollen Epoxyalkohole herzustellen<sup>[11]</sup>. In Gegenwart von optisch aktivem Tartrat als chiralem Auxiliar (Sharpless-Reaktion) verläuft diese Oxyfunktionalisierung hoch enantioselektiv. Eine attraktive Erweiterung ist unsere direkte Hydroxyepoxidierung von Allylhydroperoxiden unter Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>-Katalyse (die verkappte Sharpless-Variante), in der die Hydroperoxy-Funktion als Sauerstoffdonor und der Allylalkohol (erhalten durch Reduktion des Allylhydroperoxids) als Sauerstoffacceptor fungieren<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. M. Renz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4606

Dr. K. Peters  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

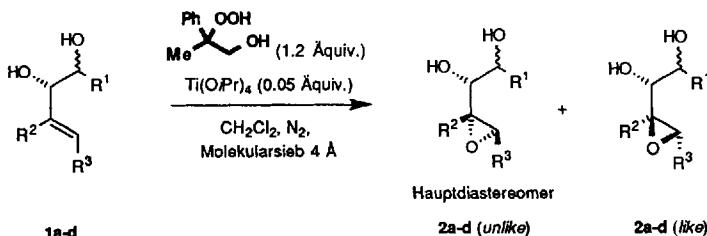
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Zwei Wege zu Epoxydiolen [3]. d.r. = Diastereomerenverhältnis.

Schema 1 illustriert diese beiden Alternativen durch ein Beispiel<sup>[13]</sup>. Die direkte Hydroxyepoxidierung des ungesättigten Hydroperoxyalkohols (links) verläuft fast spontan ( $\leq 5$  min), während für das analoge Diol (rechts) mit *t*BuOOH als Sauerstoffdonor bei zehnfacher Menge an Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> als Katalysator sogar nach drei Tagen kaum Umsatz zu verzeichnen ist. Vermutlich schafft es das zweizähnige Oxidans *t*BuOOH nicht, das entstandene Epoxydiol durch Ligandenaustausch zu verdrängen und so den aktiven, sogenannten *beladenen* Komplex für den Katalysecyclus zu regenerieren. Im Gegensatz dazu tauscht der dreizähnige Hydroperoxyalkohol problemlos das Epoxydiol aus und erhält den Sauerstofftransfer aufrecht.

Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir die bisher für die Sharpless-Reaktion noch nicht verwendeten  $\beta$ -Hydroperoxyalkohole als dreizähnige Sauerstoffdonoren eingesetzt. Ein Beispiel ist 2-Hydroperoxy-2-phenylpropan-1-ol (leicht zugänglich durch Umsetzung von 2-Methyl-2-phenyloxiran mit Wasserstoffperoxid<sup>[14]</sup>). Tatsächlich können  $\gamma,\delta$ -ungesättigte  $\alpha,\beta$ -Diole **1** mit diesem Reagens Titan(IV)-katalysiert effizient in Epoxydole **2** überführt werden. Dabei entstehen zwei zusätzliche, benachbarnte Chiralitätszentren (Schema 2). Wie wir nun fanden, verläuft diese Epoxidierung hoch diastereoselektiv; die Konfigurationen der neuen Chiralitätszentren werden weitgehend durch die des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms festgelegt.

Schema 2. Die Titelreaktion **1** → **2**. *unlike*, *like* siehe Text.

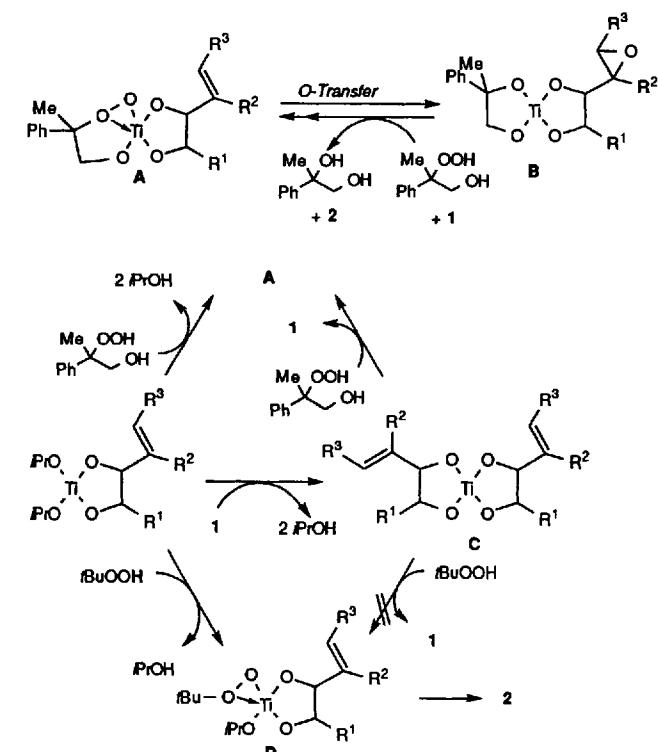
Für eine Titan(IV)-katalysierte Epoxidierung von Substraten mit mehr als einer Hydroxygruppe war es bisher notwendig, alle bis auf die allylische zu schützen<sup>[5]</sup>, sofern man nicht lange Reaktionszeiten<sup>[3b]</sup> und eine irreguläre Stereochemie in Kauf nehmen wollte<sup>[6]</sup>. Wie Tabelle 1 zeigt, verläuft die direkte Epoxidierung mit dem  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol ohne Anwendung von Schutzgruppen innerhalb weniger Minuten unter (fast) vollständigem Umsatz und in guten Ausbeuten.

Wie schon eingangs vorausgesagt, sind der dreizähnige  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol als Sauerstoffdonor und auch das zweizähnige Alkendiol als Sauerstoffacceptor imstande, das Epoxydiol und das vom  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol abgeleitete Diol aus dem inaktiven Titankomplex **B** (Schema 3) zu verdrängen und auf diese Weise den aktiven, *beladenen* Titankomplex **A** zu regenerieren. Dadurch wird ein schnelles Durchlaufen des Katalysecyclus gewährleistet! Der inaktive Titankomplex **C** geht ebenfalls durch Ligandenaustausch in den aktiven Komplex **A** über, und der Sauerstofftransfer läuft problemlos weiter.

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse für die Titan-katalysierte Epoxidierung von Alkendiolen **1** mit 2-Hydroperoxy-2-phenylpropan-1-ol zu Epoxydiolen **2**.

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	T [°C]	t [h]	Massen- bilanz [%]	Um- satz [%]	Ausb. [a] [%]	d.r. [b]
1 <b>1a</b>	H	Me	H	23	2.0	75	81	86	90:10
2 <b>1b</b> [c]	Me	Me	H	-25	17.0	83	96	70	89:11
3 <b>1b</b> [c]	Me	Me	H	0	3.0	92	88	88	86:14
4 <b>1b</b> [c]	Me	Me	H	23	0.5	92	100	88	82:18
5 <b>1c</b> [d]	Me	H	nPr	23	0.5	78	100	63	85:15
6 <b>1d</b> [e]	Ph	H	Ph	23	0.5	77	100	71 [f]	>90:10

[a] Auf umgesetztes Substrat bezogen. [b] Diastereomerenverhältnis (d.r.) von *unlike:like*, bestimmt nach Säulenchromatographie durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie signifikanter Signale, Fehler  $\pm 5$  der angegebenen Werte. [c] Es wurde ein Diastereomerengemisch von  $(2R^*,3R^*):(2S^*,3R^*) = 90:10$  eingesetzt. [d] Nur das  $(2R^*,3R^*,E)$ -Diastereomer wurde eingesetzt. [e] Es wurde ein Diastereomerengemisch von  $(1R^*,2R^*):(1S^*,2R^*) = 75:25$  eingesetzt. [f] Teilweise (34%) als Teilrol isoliert.

Schema 3. Liganden-Austauschprozesse für zwei- (*t*BuOOH) und dreizähnige Sauerstoffdonoren ( $\beta$ -Hydroperoxyalkohol) zu den *beladenen* Titantemplaten **A** bzw. **D**. An diesen Templaten findet die Sauerstoffübertragung statt (**1** → **2**).

Das zweizähnige *t*BuOOH kann das Alkendiol im Anlageungschnitt nur schwer verdrängen. Setzt man Titan(IV) nur in katalytischen Mengen ein, bildet sich rasch das Templat **C** (Schema 3), und ein Austausch zum *beladenen* aktiven Titankomplex **D**, in dem der Sauerstofftransfer erfolgt, ist ungünstig. Die gewünschte Epoxidierung verharrt in einer Sackgasse!

Die stärkere Bindung des Epoxydiols und des vom  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol abgeleiteten Diols im Titankomplex **B** erfordert zur Regenerierung des Komplexes **A** eine Reaktionsführung bei höherer Temperatur. So ergibt es sich, daß der Sauerstofftransfer vom  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol zum Alkendiol **1** bei  $-25^\circ\text{C}$  nur sehr langsam abläuft (Tabelle 1, Nr. 2), während dies für die Sharpless-Epoxidierung die Temperatur der Wahl ist. Eine erhebliche Beschleunigung kann durch Arbeiten bei Raumtemperatur erzielt werden (Tabelle 1, Nr. 4).

Das größte Plus der Reaktion ist die hohe Diastereoselektivität, die von 82:18 bis zu 90:10 zugunsten des *unlike*-Isomers reicht (vgl. Tabelle 1; *unlike* und *like* beziehen sich auf die Kohlenstoffatome  $\beta$  und  $\gamma$  des Substrats **1**). Die Diastereomererverhältnisse wurden durch quantitative  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse charakteristischer Signale bestimmt. Die Hauptisomere wurden durch Vergleich mit Literaturdaten zugeordnet<sup>[3b]</sup>. Beim neuen Epoxydiol **2d** wurde eine Kristallstrukturanalyse des Hauptisomers angefertigt (Abb. 1)<sup>[7]</sup>.

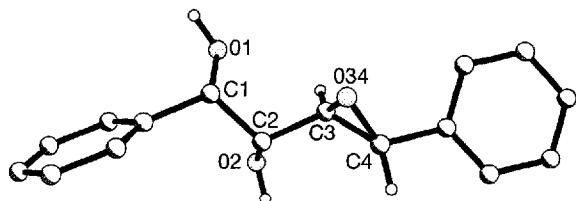


Abb. 1. Struktur von ( $1S^*,2R^*$ )-1-Phenyl-2-[2 $\alpha$ ( $S^*$ ),3 $\beta$ -phenyloxiran-2-yl]-1,2-ethanediol **2d** im Kristall (ORTEP) [7].

Die hohe Diastereoselektivität resultiert aus einem sehr starren Übergangszustand, der durch die zahlreichen Sauerstoff-Titan-Bindungen, wie z.B. im aktiven, *geladenen* Titankomplex A (Schema 1), stabilisiert wird. Hierbei spielen die zusätzliche Ho-moallylalkohol-Funktion im Alkendiol **1** und die Hydroxygruppe im  $\beta$ -Hydroperoxyalkohol eine essentielle Rolle. Weiterhin bedingt der  $S_N2$ -Mechanismus einen Angriff der Doppelbindung auf den zu übertragenden Sauerstoff in Richtung der aktivierte Peroxid-Bindung im Titanemplat<sup>[1e]</sup>. Diese stereoelektronische Bedingung und die vielseitige Koordination ergeben die hohe Diastereoselektivität. Ungewiß ist, wieviele Titanatome in dem Templat involviert sind, jedoch sollten für eine effektive Sauerstoffübertragung Sauerstoffdonor ( $\beta$ -Hydroperoxyalkohol) und -acceptor (Alkendiol) am gleichen Titanatom koordiniert sein.

Diese Reaktion des dreizähnigen  $\beta$ -Hydroperoxyalkohols eröffnet neue präparative Perspektiven für die direkte und stereoselektive Epoxidierung von Allylalkoholen, die zusätzliche Hydroxygruppen tragen. Gerade diese Substrate erweisen sich bei der normalen Sharpless-Reaktion mit dem zweizähnigen *t*BuOOH als problematisch und erfordern die Anwendung von Schutzgruppen. Interessant wäre es, enantiomerenreine Hydroperoxide einzusetzen, die vor kurzem durch Meerrettichperoxidase-katalysierte kinetische Racematspaltung bequem zugänglich gemacht wurden<sup>[8]</sup>.

### Experimentelles

1.5 mmol des Diols **1** und 1.80 mmol des Hydroperoxyalkohols wurden in 7 mL Dichlormethan gelöst und über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Unter  $N_2$  wurden 75.0  $\mu\text{mol}$  Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> zugegeben. Nach 30 min wurde das Titan mit 0.1 mL gesättigter wäßriger NH<sub>4</sub>F-Lösung ausgefällt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (23 °C/17 Torr) und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Umsätze, Ausbeuten und Diastereomererverhältnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eingegangen am 22. Dezember 1993 [Z 6575]

- [1] a) *Asymmetric Synthesis Vol. V: Chiral Catalysis* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, 1985; b) B. E. Rossiter in [1 a], S. 216; c) M. G. Finn, K. B. Sharpless in [1 a], S. 247; d) S. S. Woodward, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 106–113; e) M. G. Finn, K. B. Sharpless, *ibid.* **1991**, *113*, 113–126.
- [2] W. Adam, M. Braun, A. Griesbeck, V. Lucchini, E. Staab, B. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 203–212.
- [3] a) W. Adam, B. Nestler, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 767–769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 733–735; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7226–7231.

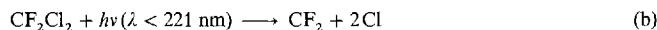
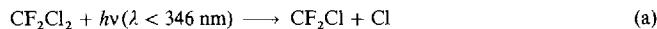
- [4] a) W. Adam, A. Rios, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 822–823; b) Y. Ogata, Y. Sawaki, H. Shimizu, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1760–1763.
- [5] a) S. Masamune, W. Choy, *Aldrichimica Acta* **1982**, *15*, 47–64; b) T. Katsuki, A. W. M. Lee, P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, D. Tuddenham, F. J. Walker, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1373–1378; c) P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, S. M. Viti, *ibid.* **1982**, *47*, 1378–1380.
- [6] a) S. Takano, Y. Iwabuchi, K. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2786–2787; b) *Synlett* **1991**, 548–550.
- [7] Experimentelle Details und Strukturdaten werden an anderer Stelle publiziert.
- [8] W. Adam, U. Hoch, C. R. Saha-Möller, P. Schreier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1800–1801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1737–1739.

### Ozonbildung beim Abbau von FCKWs in der Stratosphäre\*\*

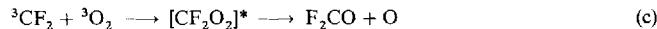
Gustavo A. Argüello, Bernd Jülicher und Helge Willner\*

Die ersten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) wurden 1930 in den Forschungslabors von General Motors als Ersatzstoffe für die Kühlmittel SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> synthetisiert. Diese überaus nützlichen, ungiftigen Verbindungen machen seit vielen Jahren negative Schlagzeilen, da sie für den zunehmenden Ozonabbau in der Stratosphäre verantwortlich sind. Die chemisch inerten FCKWs werden durch die energiereiche UV-Strahlung in der Stratosphäre gespalten, wobei Chloratome entstehen, die in einem photokatalytischen Cyclus Ozon in Sauerstoff umwandeln.

Bei CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, einem typischen Fluorchlorkohlenwasserstoff, entsteht neben Chloratomen [Gl. (a) und (b)] als weiteres Photo-

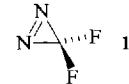


lysefragment Difluorcarben CF<sub>2</sub><sup>11</sup> [Gl. (b)]. Dieses ist im elektronischen Singulett-Grundzustand<sup>[21]</sup> bemerkenswert reaktionsträge<sup>[3]</sup>, dimerisiert mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $4.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ <sup>[4]</sup> und reagiert nur langsam mit Sauerstoff<sup>[5]</sup>. Dagegen wird für Reaktion (c) ein schneller Ablauf vor-



geschlagen<sup>[6]</sup>. Mit dieser Reaktion wurde auch die Bildung von F<sub>2</sub>CO bei der thermischen<sup>[7]</sup> und photochemischen<sup>[5]</sup> Umsetzung von C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> gedeutet, doch ein experimenteller Nachweis für (c) konnte bisher nur indirekt über Abfangreaktionen mit organischen Verbindungen geführt werden<sup>[8]</sup>.

Bei unseren Untersuchungen der Elementarreaktionen von CF<sub>2</sub> haben wir uns auch mit der für die Stratosphärenchemie bedeutsamen Reaktion mit Sauerstoff beschäftigt. Dabei setzten wir Difluordiazirin **1** als saubere CF<sub>2</sub>-Quelle<sup>[9]</sup> ein. Wird in O<sub>2</sub>-Matrix iso-



[\*] Prof. Dr. H. Willner, Prof. Dr. G. A. Argüello<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. B. Jülicher  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstraße 9  
D-30167 Hannover  
Telefax: Int. + 511/762-3006

[+] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung. – Ständige Adresse:  
INFIQC – Departamento de Físico-Química, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, C.C. 61; Suc. 16, 5016 Córdoba (Argentinien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.