

Dieter Martin, Alfons Weise und Jutta Becker

## Zur Existenz eines intermediären Oxenium-Kations: Chlorierung und Alkylierung mit tert.-Butylhypochlorit

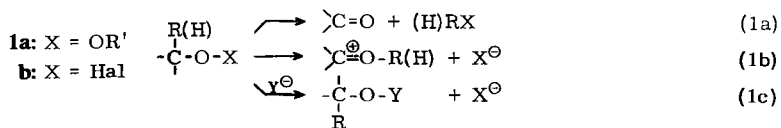
Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, und der Ingenieurschule für Chemie, Berlin

(Eingegangen am 18. Oktober 1965)

Die Einwirkung von Lewis-Säuren auf tert.-Butylhypochlorit in inerten Lösungsmitteln liefert 1.2.3-Trichlor-2-methyl-propan und tert.-Butylalkohol. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden von dem System Lewis-Säure/tert.-Butylhypochlorit chloriert und tert.-butyliert. Diese Ergebnisse sind über einen Primärangriff der Lewis-Säure am Sauerstoffatom des Hypochlorits zu deuten. Eine Oxenium-Zwischenstufe wird unter diesen Bedingungen auch intermediär nicht durchlaufen.

Für das Stickstoffatom gelten positive Sextettzwischenstufen ( $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{I}$ ,  $=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{I}$ ) in einigen Fällen noch als nachweisbar<sup>1)</sup>. Das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Sauerstoffatom widersetzt sich dagegen entschieden der Ausbildung eines Oxenium-Kations  $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{O}}$ . Die über ein solches Sextett formulierte O—O-Heterolyse von Peroxyverbindungen **1a**<sup>2-4)</sup> ist daher richtiger als „concerted process“ aufzufassen:

Das durch den nucleofugen Abgang von  $\text{R}'\text{O}^\ominus$  erzeugte Elektronendichte-Defizit wird synchron entweder durch Umlagerung (Gl. 1a und 1b) oder Eingriff eines Nucleophils (Gl. 1c) ausgeglichen<sup>5,6)</sup>.



Alkylhypohalogenite (**1b**) sollten gleichfalls zu Heterolysen neigen, die über partiell kationischen Sauerstoff entsprechend Gl. (1a)–(1c) verlaufen. Dafür sind nur wenige Beispiele beschrieben. Bekannt ist der nucleophile Ersatz des Chlorid-Ions in **1b** durch Trialkylphosphite<sup>7)</sup>. Den gleichen Reaktionstyp fanden wir bei der Um-

1) R. A. Abramovitch und B. A. Davis, Chem. Reviews **64**, 176 (1964).

2) M. S. Kharasch, A. Fono und W. Nudenberg, J. org. Chemistry **15**, 748 (1950).

3) A. G. Davies, R. V. Foster und R. Nery, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2204 und dort zit. Literatur.

4) H. Hock und H. Kropf, Chem. Ber. **91**, 1681 (1958).

5) P. Gray und A. Williams, Chem. Reviews **59**, 239–328 (1959), und zwar S. 313.

6) A. G. Davies, Organic Peroxides, S. 128ff., Verlag Butterworths, London 1961.

7) D. B. Denney und R. R. DiLeone, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4737 (1962).

setzung von Cyansäureestern (**1**, X = CN) mit Phosphorigsäureestern<sup>8)</sup>. Am Beispiel eines  $\gamma$ -Methyl-cyclohexyl-hypobromits wurde ein weiterer Fall der anionischen Halogenabwanderung mitgeteilt<sup>9)</sup>.

Überblickt man die Chemie der tert.-Alkylhypochlorite (der am leichtesten zugänglichen Hypohalogenite), so zeigt sich, daß mit Ausnahme einer tert.-Butylierung<sup>10)</sup> alle *polaren* Reaktionen an der O—Cl-Bindung stattfinden, während die O—C-Bindung stabil ist. Es handelt sich hierbei also um Chlorierungen, bei denen das bindende Elektronenpaar am Sauerstoff verbleibt<sup>11,12)</sup>. *Gray* und *Williams*<sup>5)</sup> haben die Möglichkeit zum nucleofugen Abzug eines Halogenid-Ions aus Hypohalogeniten durch Lewis-Säuren postuliert, z. B.:



Dieses Reaktionsprinzip haben wir anhand der Umsetzung von tert.-Butylhypochlorit (**2**) mit Lewis-Säuren (LS) näher untersucht. Wir haben unter weitgehendem Lichtausschluß Borfluorid-ätherat in Äther und Dioxan sowie Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff auf **2** (meist im Molverhältnis 1 : 1) einwirken lassen. Je nach der elektrophilen Kraft der Lewis-Säure ist dabei entweder Kühlung notwendig, oder man muß die stets exotherme Reaktion durch leichtes Erwärmen in Gang setzen. In keinem Falle konnte nach Beendigung der Reaktion ein Carbenium-Oxoniumsalz **3**<sup>13)</sup> isoliert werden, wie es beim Angriff der Lewis-Säure auf das Chloratom von **2** zu erwarten wäre (Gl. 2a). Die hydrolytische Aufarbeitung aller Ansätze ergab 1.2.3-Trichlor-2-methyl-propan (**4**) als Hauptprodukt. Nur bei der Umsetzung mit Borfluorid-ätherat in Dioxan war noch etwas 1.1.2-Trichlor-2-methyl-propan mit entstanden. Die Reaktion ist demnach summarisch nach Gl. (2b) zu formulieren. In Tab. 1 sind die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zusammengestellt.

Orientierende Versuche zeigten, daß die Umsetzung von **2** mit AlCl<sub>3</sub> in Tetrachlorkohlenstoff gleichartig verläuft. Der Verbleib des dritten Sauerstoffatoms (gemäß Gl. 2b) ist ungeklärt. Immerhin beweist die fast ausschließliche Bildung des Chlorierungsproduktes **4**, daß der Primärangriff der Lewis-Säure nur am Sauerstoffatom des Hypochlorits erfolgt. Nach einem Eliminierungsschritt an der C—O-Bindung wird dann 1/3 der tert.-Butylreste in nicht übersehbaren Einzelschritten trichloriert. Theoretisch

8) *D. Martin* und *A. Weise*, Chem. Ber. **99**, 976 (1966).

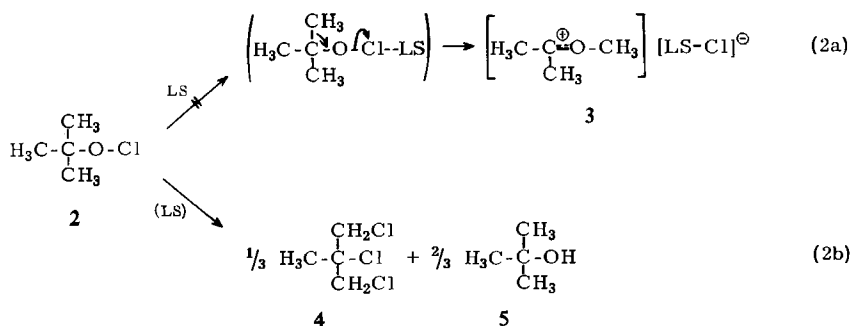
9) *R. A. Sneen* und *N. P. Matheny*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5503 (1964). In einer soeben erschienenen Mitteilung beweisen *G. Smolinsky* und *B. I. Feuer*, J. org. Chemistry **30**, 3216 (1965), an der Bildung von optisch inaktivem 2.2.5-Trimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran beim Behandeln von (+)(S)-2.5-Dimethyl-heptanol-(2) mit Brom und Silberoxyd den Radikalcharakter dieser Reaktion. Der Alternativmechanismus über den Triplettzustand eines intermediären Oxonium-Kations wird für weniger wahrscheinlich gehalten.

10) *N. Berman* und *A. Lowy*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2596 (1938).

11) *M. Anbar* und *D. Ginsburg*, Chem. Reviews **54**, 925 (1954).

12) *M. Anbar* und *I. Dostrovski*, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1094.

13) Zur Chemie dieser Salze s. *H. Meerwein*, Angew. Chem. **67**, 374 (1955); *H. Meerwein*, *K. Bodenbrenner*, *P. Borner*, *F. Kunert* und *K. Wunderlich*, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960).



Tab. 1. Umsetzung von tert.-Butylhypochlorit (2) mit Lewis-Säuren (LS)

Lewis-Säure	Lösungs- mittel	Molverhältnis 2 : LS	Reaktions- temperatur	% Ausb. an 4
BF <sub>3</sub> -Ätherat	Dioxan	1 : 1	40—45°	93
BF <sub>3</sub> -Ätherat	Äther	1 : 1	15—17°	24
SbCl <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub>	1 : 1	—5°	96
SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	2 : 1	45—50°	48

entstehen dabei 66 Mol-% tert.-Butylalkohol (5). Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel fallen die Addukte des tert.-Butylalkohols mit der Lewis-Säure aus, mit SbCl<sub>5</sub> als dunkle Schmierer, mit SnCl<sub>4</sub> kristallin (Ausb. 60 Mol-%). Außerdem war der tert.-Butylalkohol in der wäßr. Phase stets durch Zugabe von konz. Salzsäure als tert.-Butylchlorid (bis 15 Mol-% Ausb.) nachweisbar.

Der ausschließliche Angriff der Lewis-Säure am Hypohalogenit-O-Atom ließ sich durch einen weiteren Versuch belegen. Bei der Einwirkung von BF<sub>3</sub>-Ätherat in CCl<sub>4</sub> oder SbCl<sub>5</sub> in CCl<sub>4</sub> auf den Unterchlorigsäureester des Dimethylphenylcarbinols (80-proz. Reinheit)<sup>14)</sup> sollte sich in Analogie zur sauren Zersetzung des α-Cumylhydroperoxyds<sup>15)</sup> der Angriff der Lewis-Säure am Cl-Atom (gemäß Gl. 1 b) in der Phenol-Bildung zu erkennen geben. Es ließ sich nach der hydrolytischen Aufarbeitung keine Spur Phenol nachweisen. In jeweils etwa 25-proz. Ausb. war eine höhermolekulare, chlorhaltige Verbindung der Summenformel C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>Cl (Sdp.<sub>15</sub> 180 bis 200°) entstanden, die nicht weiter untersucht wurde. Vermutlich ist eine ähnliche Kondensation eingetreten wie bei der Säurezersetzung des α-Cumylhydroperoxyds in Anwesenheit des Carbinols, die zu 4-Methyl-2,4-diphenyl-penten-(2) führt<sup>2)</sup>.

Wegen der starken Affinität des Silber-Ions zum Chlorid-Ion könnte wasserfreies Silbertetrafluorborat<sup>16)</sup> die Reaktion zum Carbenium-Oxonium-Ion 3 (entsprechend Gl. (2a)) lenken. Die Umsetzung von wasserfreiem AgBF<sub>4</sub> mit tert.-Butylhypochlorit in siedendem Äther lieferte zwar 58% Silberchlorid, trotzdem ließ sich kein

<sup>14)</sup> Hergestellt nach A. A. Zavitsas und S. Ehrenson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2841 (1965).

<sup>15)</sup> H. Hock und H. Kropf, Angew. Chem. **69**, 313 (1957).

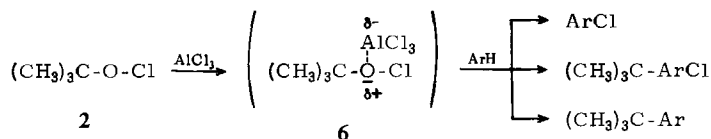
<sup>16)</sup> Hergestellt nach H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 541 (1958).

Carbenium-Oxonium-tetrafluoroborat (**3**, BF<sub>4</sub> statt LS-Cl) finden. Es entstanden immer noch 33% **4**. Mit Dioxan als Lösungsmittel wurde neben 80% Silberchlorid nur 9% **4** gebildet. Ein Carbenium-Oxoniumsalz war wiederum nicht nachzuweisen. Statt dessen konnte der Dioxan-HBF<sub>4</sub>-Komplex isoliert werden.

Wenn die entwickelten Vorstellungen über den Angriff der Lewis-Säure am tert.-Butylhypochlorit-O-Atom richtig sind, dann sollte sich das intermediär gebildete tert.-Butyl-Kation, das in inerten Lösungsmitteln zu **4** chloriert wird, durch seine Alkylierungswirkung verraten. Beim Arbeiten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel müßten deren tert.-Butylierungs-Produkte nachweisbar sein.

Ähnliche Umsetzungen wurden bereits früher durchgeführt. *Berman* und *Lowy*<sup>10)</sup> erhielten aus tert.-Butylhypochlorit und Benzol mit Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur in 34-proz. Ausbeute tert.-Butylbenzol. Mit Schwefelsäure als Katalysator wurde *nur* eine Chlorierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe beobachtet<sup>17)</sup>.

Unsere Versuche, die bei Temperaturen unter 0° durchgeführt wurden, ergaben, daß Benzol und Toluol von **2** in Gegenwart von Aluminiumchlorid gleichzeitig alkyliert *und* chloriert werden. Es entstehen nebeneinander tert.-Butylbenzol, Chlorbenzol und tert.-Butylchlorbenzol bzw. die analogen Toluolderivate. Die Isomerenverteilung wurde nicht näher untersucht. Mesitylen wird nur chloriert. Nitrobenzol wird unter den gewählten Bedingungen nicht angegriffen; es läuft lediglich die „Selbstchlorierung“ nach Gl. (2b) ab. Tab. 2 bringt die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten als Übersicht.



Die hohen Gesamtausbeuten an Alkylierungs- und Chlorierungsprodukten belegen eindeutig den Angriff des Aluminiumchlorids am O-Atom von **2**. Der gebildete Zwischenkomplex **6** wirkt in annähernd gleichem Maße alkylierend und chlorierend auf den aromatischen Kohlenwasserstoff, z. T. sogar auf dasselbe Molekül. Die Befunde von *Olah* und Mitarbb.<sup>18)</sup>, wonach bei elektrophilen Substitutionen an Aromaten die intermediären Kationen Cl<sup>⊕</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>⊕</sup> von annähernd gleicher Stärke sind, bieten dazu einen guten Vergleich. Aus Tab. 2 ist weiter zu erkennen, daß überschüssiges Aluminiumchlorid die Chlorierung, tiefe Temperatur die Alkylierung begünstigt. Unter den Reaktionsprodukten sämtlicher Ansätze haben wir vergeblich nach Phenolen oder Phenoläthern gesucht, wie sie bei einem Angriff des Aluminiumchlorids am Hypohalogenit-Cl-Atom entstehen sollten.

Alle durchgeführten Versuche zeigen eindeutig: Lewis-Säuren vermögen aus Alkylhypohalogeniten das Chloratom nicht anionisch abzulösen. Eine Oxonium-Zwischenstufe wird unter diesen Bedingungen auch intermediär nicht durchlaufen. Demgegen-

<sup>17)</sup> D. R. Harvey und R. O. C. Norman, J. chem. Soc. [London] 1961, 3604.

<sup>18)</sup> G. A. Olah, S. H. Flood und M. E. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 86, 1060 (1964).

Tab. 2. Chlorierung und tert.-Butylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit tert.-Butylhypochlorit (2)

Aromat	Mol- verhältnis 2 : AlCl <sub>3</sub>	Temp. Zeit (Std.n.)	% chlorierter Aromat	% alkylierter Aromat	% chlorierter, alkylierter Aromat	% Gesamt- ausb.
Benzol			Chlorbenzol Sdp. <sub>760</sub> 132–134° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.5182	tert.-Butyl- benzol Sdp. <sub>760</sub> 164–167° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.4946	tert.-Butyl- chlorbenzole Sdp. <sub>760</sub> 214–216° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.5098	
	1 : 0.82	–20° 2	32	45	16	93
Toluol			Chlortoluole Sdp. <sub>760</sub> 159–163° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.5187	tert.-Butyl- toluole Sdp. <sub>760</sub> 184–190° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.4972	tert.-Butyl- chlortoluole Sdp. <sub>760</sub> 234–235° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.5138	
	1 : 1	–5° 2.5	40	38	15	93
	1 : 1	–50° 2	29	39	26	94
	1 : 2	–5° 2	60	8	10	78
	1 : 0.2	–5° 18	41	14	29	84
	1 : 2	–40° 1	35	43	13	91
	1 : 3	–5° 3	79	14	—	93
	Mesitylen			Chlormesitylen Sdp. <sub>760</sub> 205° n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1.5203	—	—
	1 : 1	–5° 3	53	—	—	
	1 : 2	–5° 3	76	—	—	

über liefert die Umsetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit *N*-Chlor- und *N,N*-Dichlor-amin/AlCl<sub>3</sub><sup>19)</sup> oder mit *N*-Chlor-dialkylaminen (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub><sup>20)</sup> Kernaminierungsprodukte in teilweise guten Ausbeuten.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Untersuchung und Herrn Dipl.-Chem. D. Habisch für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen.

19) P. Kovacic, R. M. Lange, J. L. Foote, Ch. T. Goralski, J. J. Hiller und J. A. Lewisky, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1650 (1964).

20) H. Bock und K.-L. Kompa, Angew. Chem. **77**, 807 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 783 (1965).

## Beschreibung der Versuche

### 1.2.3-Trichlor-2-methyl-propan (4)

*Allgemeine Vorschrift:* Unter Rühren sowie Licht- und Feuchtigkeitsausschluß tropft man tert.-Butylhypochlorit zu der verdünnten Lösung der Lewis-Säure im jeweiligen Lösungsmittel und Molverhältnis, wie in Tab. 1, S. 1268, angegeben. Sobald die Reaktion in Gang gekommen ist, werden die beschriebenen Temperaturen durch Regelung der Tropfgeschwindigkeit und durch gelegentliches Kühlen eingehalten. Nach beendetem Zutropfen läßt man 1 Stde. bei Raumtemperatur weiterrühren, gibt Äther zu und schüttelt die Mischung zweimal mit viel Wasser aus. Anschließend wäscht man die organische Phase mit gesätt. Natriumcarbonat-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert über eine Kolonne; Sdp.<sub>15</sub> 45–52°, Sdp.<sub>760</sub> 163°,  $n_D^{20}$  1.4731<sup>21)</sup>.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> (161.5) Ber. C 29.75 H 4.37 Cl 65.88

Gef. C 30.57 H 4.47 Cl 65.73, 66.01

Mol.-Gew. 164 (kryoskop. in Dimethylsulfoxyd)

Bei der Umsetzung von tert.-Butylhypochlorit mit SnCl<sub>4</sub> in CCl<sub>4</sub> saugt man die SnCl<sub>4</sub>-tert.-Butylalkohol-Komplexverbindung vor der Hydrolyse ab und wäscht mit absol. CCl<sub>4</sub> nach.

*Umsetzung von tert.-Butylhypochlorit mit wasserfreiem AgBF<sub>4</sub>:* 34.0 g (175 mMol) AgBF<sub>4</sub> werden mit 150 ccm absol. Äther übergossen. Unter leichter Erwärmung bildet sich der AgBF<sub>4</sub>-Äther-Komplex. Danach tropft man in die intensiv gerührte Suspension langsam 19.4 g (175 mMol) tert.-Butylhypochlorit in 50 ccm absol. Äther, wobei die Mischung unter AgCl-Abscheidung ins Sieden gerät. Man läßt noch 1 Stde. unter Rückfluß kochen, saugt nach dem Erkalten von 14.5 g (58%) AgCl ab und arbeitet wie vorstehend auf. Ausb. an 4 3.1 g (33%), Sdp.<sub>15</sub> 46–50°.

*Umsetzung von tert.-Butylhypochlorit mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub>*

*Allgemeine Vorschrift:* Zu einer gerührten Suspension von fein gepulvertem AlCl<sub>3</sub> in einem Überschuß Aromat tropft man unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß eine Lösung aus tert.-Butylhypochlorit und etwas Aromat in den Molverhältnissen und bei den Temperaturen entsprechend Tab. 2. Man läßt nachrühren, bis die HCl-Entwicklung abnimmt (ca. 1 Stde.), gießt auf Eis und trennt die wäßr. Phase ab, die man nachäthert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumcarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die entstandenen Produkte (siehe Tab. 2) werden durch sorgfältige Fraktionierung über eine Widmer-Kolonne isoliert und durch Vergleich der Siedepunkte und Brechungsindices sowie gaschromatographisch identifiziert (Gaschromatograph Giede, Trennsäule 1 m, Reoplex, 150°, 45.5 ccm H<sub>2</sub>/Min.; Vergleich mit Testgemisch).

<sup>21)</sup> A. O. Rogers und R. E. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1027 (1936).