

Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen, I

Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen mit Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen

Joachim Buddrus* und Wolfgang Kimpenhaus

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie,
D-4600 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

Eingegangen am 2. Oktober 1972

Epoxide überführen in Gegenwart von Halogenid-Ionen Halogenalkane in Alkene. IR- und NMR-spektroskopische Geschwindigkeitsmessungen legen nahe, daß das substituierte 2-Halogenäthylat-Ion (z. B. 3) als Base fungiert.

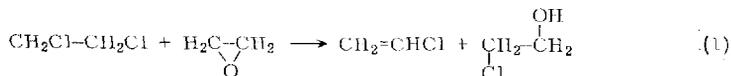
Basic Behavior of Epoxides in the Presence of Halide Ions, I

Dehydrohalogenation of Haloalkanes with Epoxides in the Presence of Halide Ions

Epoxides convert haloalkanes into alkenes in the presence of halide ions. Kinetic studies with the aid of i.r. and n.m.r. spectroscopy indicate that 2-haloethoxide ions (e. g. 3) act as proton acceptors.

Epoxide verhalten sich in Gegenwart von Halogenid-Ionen wie Basen, wie auch in zwei zusammenfassenden Artikeln mitgeteilt^{1,2)}. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten gegenüber Halogenalkanen beschrieben; dabei stehen reaktionskinetische Untersuchungen über den Mechanismus im Vordergrund.

Reaktionsfreudige Halogenalkane werden durch Epoxide gemäß Gl. (1) in Alkene übergeführt:



Die Reaktion gelingt nur in Gegenwart eines löslichen Halogenids. Die für präparative Arbeiten günstigen Reaktionstemperaturen hängen jeweils sowohl vom Epoxid als auch vom Halogenalkan ab und erstrecken sich über den weiten Bereich von 20–150°C. In Tab. 1 sind einige Umsetzungen mit Äthylenoxid zusammengestellt. Die Dehydrohalogenierung gelingt mit reaktionsfähigen Halogenalkanen, bei denen der abzuspaltende Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom sitzt, das einen elektronegativen Substituenten trägt. Monohalogenalkane wie Isopropylbromid, n-Butylbromid oder Cyclohexylbromid werden im genannten Temperaturbereich nicht dehydrohalogeniert³⁾.

¹⁾ Zusammenfassung: J. Buddrus, Angew. Chem. **84**, 1173 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1041 (1972).

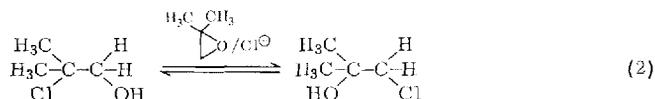
²⁾ D. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, S. 374, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

³⁾ Auf die β-Eliminierung als Konkurrenzreaktion in anderem Zusammenhang weisen bereits D. Klamann und K. Ulm hin: Angew. Chem. **77**, 1028 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 981 (1965).

Tab. 1. Umwandlung von Halogenalkanen in Alkene durch Äthylenoxid in Gegenwart von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$

Halogenalkan	Temp. in °C	Olefin	% Ausb.
$\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$	100	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	92
$\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$	150	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	63
$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$	150	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	61
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	150	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	54
	150		21

Bei Verwendung unsymmetrisch substituierter Oxirane bilden sich zwei isomere Halogenalkohole, wobei der sekundäre (bzw. tertiäre) überwiegt. Ihr Verhältnis zueinander gibt allerdings nur bedingt einen Aufschluß über den Verlauf der Reaktion, da es — zumindest in einigen Fällen — nicht kinetisch, sondern thermodynamisch determiniert ist. So beobachtet man bei 150°C folgende Isomerisierung (vgl. auch l. c. 4,5):



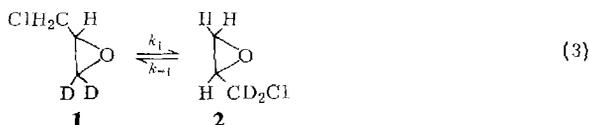
Dagegen gestatten reaktionskinetische Untersuchungen einen Einblick in den Ablauf der Reaktion.

Als Base im System Epoxid/Halogenid können fungieren:

- 1) das Halogenid-Ion⁶⁾ (mit nachfolgender Übertragung von Halogenwasserstoff auf den Epoxidring),
- 2) das Oxiran-Molekül durch seine nichtbindenden Elektronenpaare am Sauerstoff (mit anschließender Ringöffnung des protonierten Oxirans durch Halogenid-Ionen),
- 3) das 2-Halogenalkoholat-Ion, gebildet durch nucleophilen Angriff des Halogenid-Ions auf den Epoxidring.

Zunächst untersuchten wir, ob sich das 2-Halogenalkoholat-Ion unter *aprotischen* Bedingungen überhaupt bildet.

Isomerisierung von partiell deuteriertem Epichlorhydrin durch Chlorid-Ionen



Zur Darstellung von **1** wurde zunächst α,β -Dichlorpropionsäure-äthylester mit LiAlD_4 zum entsprechenden Alkohol reduziert und dieser mit Natronlauge in **1** übergeführt. Die Lage der Deuteriumatome ergibt sich aus der Synthese, ferner aus dem kernresonanzspektroskopischen und massenspektroskopischen Vergleich von **1** mit der undeuterierten Verbindung.

⁴⁾ W. Bradley, J. Forrest und O. Stephenson, J. Chem. Soc. **1951**, 1589.

⁵⁾ Chemische Fabrik Stockhausen & Cie. (Erf. E. Barthell und D. H. Schmidt-Neuhaus) D.B.P. 1132110 (25. Nov. 1960) [C. A. **57**, 16877c (1962)].

⁶⁾ G. Biale, A. J. Parker, S. G. Smith, I. D. R. Stevens und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **92**, 115 (1970).

Die Gleichgewichtseinstellung $1 \rightleftharpoons 2$ tritt in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid als Katalysator tatsächlich ein und läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an Hand der Zu- oder Abnahme der Integrale bis zu einer 1:1-Verteilung verfolgen. Das Halogenid-Ion ist somit imstande — auch in Abwesenheit von Protonendonatoren — den Oxiraning nucleophil zu öffnen.

Die Isomerisierung verläuft nach der ersten Ordnung bezüglich des Epoxids. Das zeigt die Auftragung nach Gl. (5) (Abb. 1). Die Ordnung bezüglich des Halogenids wurde hier nicht festgestellt; der im nächsten Abschnitt beschriebene Geschwindig-

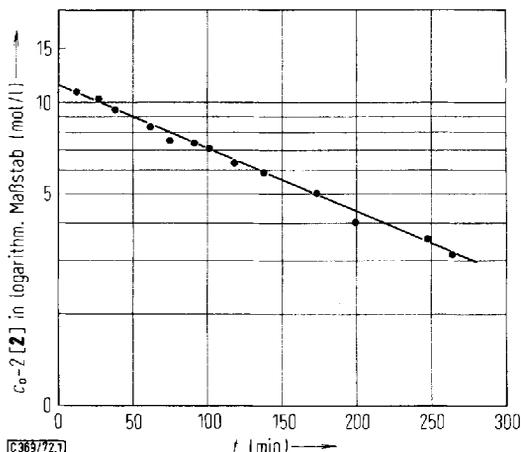


Abb. 1. Isomerisierung $1 \rightleftharpoons 2$ ohne Solvens bei $43.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$. $c_0 = 12.74 \text{ mol/l}$; $[\text{Cl}^-] = [(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}] = 0.546 \text{ mol/l}$

keitsvergleich legt ebenfalls erste Ordnung nahe. Die Geschwindigkeitskonstante $k_1^{43.5}$ beträgt $4.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 wurde in Epichlorhydrin als Lösungsmittel und Reaktionspartner ($c = 12.74 \text{ mol/l}$) ermittelt. Es ist möglich, daß sie bei kleinerer Konzentration einen etwas anderen Wert besitzt. Deshalb wird dieser k_1 -Wert im folgenden nur mit solchen k -Werten verglichen, die unter den gleichen Bedingungen (Epichlorhydrin als Lösungsmittel und Reaktionspartnern) gemessen wurden.

$$+ \frac{d[2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [1] - k_1 \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [2] \quad (4)$$

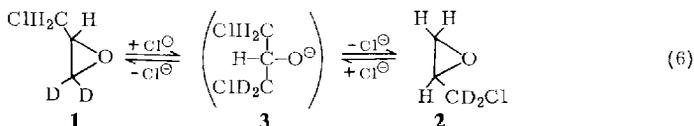
$$[1] + [2] = c_0$$

(c_0 : Gesamtkonzentration an Epichlorhydrin)

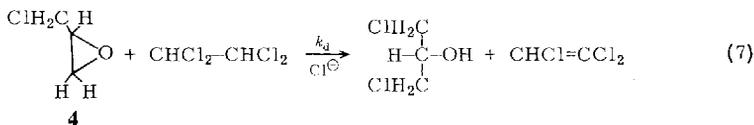
$$- \log(c_0 - 2[2]) = 2 \cdot 0.4343 \cdot k_1 \cdot [\text{Cl}^-] \cdot t \quad (5)$$

Vergleich der Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Dehydrohalogenierung

Es läßt sich zeigen, daß die Isomerisierung gemäß Gl. (3) über die Zwischenstufe 3 verläuft.



Dazu vergleicht man die Geschwindigkeitskonstante k_1^1 der Isomerisierung mit k_d der Dehydrohalogenierung reaktiver Halogenalkane wie Tetrachloräthan:



Die Geschwindigkeit der Dehydrohalogenierung wurde IR-spektroskopisch durch die Zunahme der Intensität der C=C-Frequenz von Trichloräthylen bestimmt. Sie ist erster Ordnung bezüglich **4** (vgl. Abb. 5), erster Ordnung bezüglich des Chlorids (Abb. 2) und *nullter* Ordnung bezüglich des Tetrachloräthans.

$$+ \frac{d[\text{CHCl=CCl}_2]}{dt} = k_d \cdot [\mathbf{4}] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (8)$$

Die Rolle des Tetrachloräthans besteht, kinetisch gesehen, lediglich darin, gebildetes Alkoholat (entspr. **3**) schnell abzufangen.

Unter Bedingungen, die denen der Isomerisierung völlig analog sind, finden wir für die Geschwindigkeitskonstante der Dehydrohalogenierung $k_d^{43,5}$ den Wert $10.65 \pm 0.15 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zunächst erkennt man, daß k_1 und k_d sehr ähnlich sind. Das legt einen Verlauf über eine gemeinsame Zwischenstufe nahe. Die Tatsache, daß k_1 etwa halb so groß wie k_d ist, stützt diese Annahme: Jeder nucleophile Angriff von Chlorid auf **4** oder **1** führt zu **3** und damit zur Dehydrohalogenierung, aber nur jedes zweite Molekül **3** wandelt sich in **2** um. Daß k_d nicht exakt doppelt so groß wie k_1 ist, könnte das Ergebnis eines sekundären Isotopeneffektes sein (k_d wurde mit **4**, k_1 mit **1** bestimmt).

Die Aktivierungsgrößen der nucleophilen Ringöffnung — bestimmt durch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_d in Gl. (7) — betragen $\Delta H^\ddagger = 17.8 \pm 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -9.8 \pm 1.7 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Einfluß der Konzentration des Katalysators

Um zu prüfen, ob neben Chlorid-Ionen des dissoziierten Salzes auch solche des assoziierten Salzes den Epoxidring des Epichlorhydrins öffnen, wurde die Salzkonzentration von 0.01 bis 0.68 mol/l variiert. Abb. 2 zeigt, daß die Geschwindigkeit linear mit der Salzkonzentration gemäß Einwaage zunimmt. Offenbar reagieren freies und Ionenpaar-Chlorid gleich schnell. Im Lösungsmittel (und Reaktionspartner) Epichlorhydrin mit der relativ großen Dielektrizitätskonstante (DK) von ca. 20 sind außer solvatisierten Ionen im wesentlichen nur solvatisierte Ionenpaare anzunehmen⁷⁾. In beiden Fällen ist das Halogenid-Ion vom Reaktionspartner umgeben und zeigt offenbar die gleiche Reaktivität.

Seit den Untersuchungen *Winsteins* et al.⁸⁾ über die Nucleophilie von freien Ionen und Ionenpaaren sind mehrere Arbeiten zum gleichen Thema erschienen, die ebenfalls zeigen,

⁷⁾ Zusammenfassung: *J. Barthel*, *Angew. Chem.* **80**, 253 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 260 (1968).

⁸⁾ *S. Winstein, L. G. Savedoff, S. Smith, I. D. R. Steven und J. S. Call*, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 24.

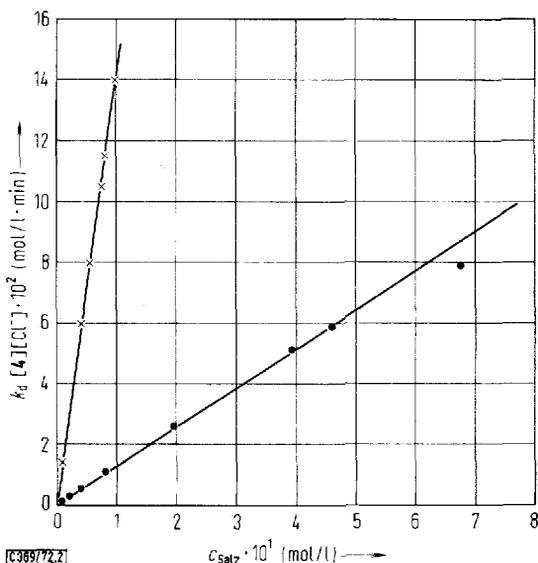


Abb. 2. Abhängigkeit des Produktes $k_d \cdot [4] \cdot [Cl^-]$ der Reaktion (7) von der Konzentration an $(n-C_4H_9)_4NCl$ in 4 als Lösungsmittel bei $43.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (•) und $71.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (x)

daß Halogenide in Ionenpaaren nucleophil wirksam sein können, wenn auch weniger als freie Ionen. Mackay und Poziomek⁹⁾ fanden bei der nucleophilen Austauschreaktion zwischen Methyltosylat und einem löslichen Iodid (1-Äthyl-4-cyanpyridiniumjodid) im Lösungsmittel Aceton ($DK = 20.7$) einen Reaktivitätsanteil des Ionenpaares von etwa 20%, in Acetonitril ($DK = 36.7$) von 31%. Beronius, Nilsson und Wikander^{10a)} untersuchten den Chlorid-Austausch zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid und radioaktiv markiertem $(n-C_4H_9)_4N^{36}Cl$ in Aceton und errechneten nach der Acree-Gleichung einen Anteil von 10% des Ionenpaares an der Reaktion. Es sei betont, daß in beiden Fällen das Lösungsmittel nicht Reaktionspartner ist (im Gegensatz zu unseren Bedingungen) und daß deshalb ein Unterschied in der Nucleophilie zu erwarten ist.

Einfluß von Substituenten am Epoxidring

Elektronenanziehende Substituenten R am Epoxidring beschleunigen die Ringöffnung. Die beobachtete Reihenfolge



steht im Einklang mit der Vorstellung einer nucleophilen Ringöffnung des Oxirans. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden in Tetrachloräthan (als Lösungsmittel und Reaktionspartner) bei 71°C gemessen und in 2 Anteile aufgeteilt, in k_n für die normale^{10b)} Ringöffnung und k_a für die anomale Ringöffnung. Die Aufteilung ist gleich dem gaschromatographisch ermittelten, kinetisch determinierten Verhältnis

⁹⁾ R. A. Mackay und E. J. Poziomek, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2432 (1970).

¹⁰⁾ ^{10a)} P. Beronius, A. M. Nilsson und G. Wikander, Acta Chem. Scand. **24**, 2826 (1970). —

^{10b)} J. K. Addy und R. E. Parker, J. Chem. Soc. **1965**, 644.

der beiden isomeren Chloralkohole. Die k_n -Werte erfüllen gut die *Taft*-Gleichung mit $\rho^* = +0.86$ (Abb. 3). Der relativ geringe Einfluß von Substituenten sei auch durch die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ ausgedrückt. 1,1,2,2-Tetrachloräthan wird von Epichlorhydrin in $t_{1/2} = 28$ min und von Äthylenoxid in $t_{1/2} = 145$ min bei 71°C dehydrohalogeniert. Für Arbeiten im präparativen Maßstab ist Äthylenoxid dennoch am geeignetsten, da die längere Reaktionsdauer durch andere Vorteile wettgemacht wird: Überschüssiges Äthylenoxid läßt sich leicht abdampfen (Sdp. 10.5°C) und entstandenes 2-Halogenäthanol mit Wasser ausschütteln.

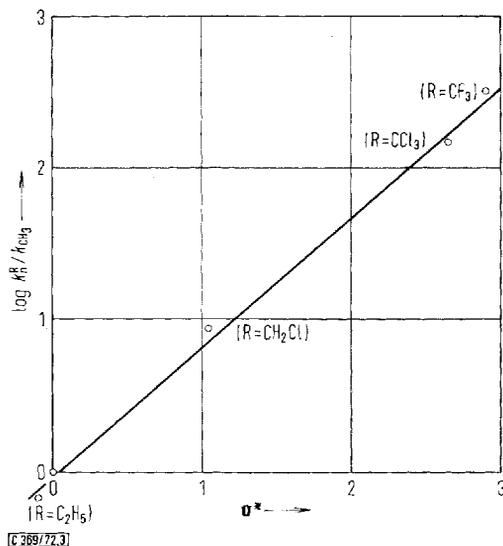


Abb. 3. *Taft*-Beziehung $\log k_n^R - \log k_n^{\text{CH}_3} = \sigma^* \cdot \rho^*$; k_n^R bezieht sich auf die Gleichung $d[\text{CHCl}=\text{CCl}_2]/dt = (k_n + k_a) [\text{Epoxid}][\text{Cl}^-]$, wobei n und a normale bzw. anomale Ringöffnung bedeuten. $k_n^{\text{CH}_3} = 6.78 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; σ^* -Werte aus Lit.¹⁾; Lösungsmittel: *symm.*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; Salz: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$, $c = 0.40 \text{ mol/l}$; $T = 71.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

¹⁾ R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 75, 4231 (1953).

Reaktivität der Halogenalkane. Konkurrenzversuche

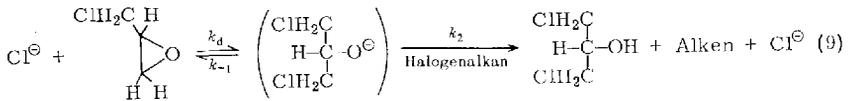
Bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen stand die Öffnung des Epoxidringes im Vordergrund. Dabei wurden verschiedene Epoxide mit einem Halogenalkan, nämlich Tetrachloräthan umgesetzt. In diesem Abschnitt soll nun der Einfluß verschiedener Halogenalkane auf den Ablauf der Dehydrohalogenierung untersucht werden. Als Dehydrohalogenierungs-Reagenz dient das reaktionsfähige Epichlorhydrin.

Halogenalkane mit beträchtlich acidem Wasserstoff ($\text{CHCl}_2 - \text{CCl}_3$, $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$) reagieren gleich schnell und treten nicht in der Geschwindigkeitsgleichung auf. Halogenalkane mit weniger acidem Wasserstoff ($\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$) reagieren *langsamer* und gehen mit der ersten Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Die gemessenen k -Werte stehen in Tab. 2.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Dehydrohalogenierung verschiedener Halogenäthane durch Epichlorhydrin (Solvens) und (n-C₄H₉)₄NCl

Halogenäthan	Temperatur °C	$k_{exp} \cdot 10^3$ (l · mol ⁻¹ · min ⁻¹)	k_{exp} ist gleich
CHCl ₂ -CCl ₃	43.5 ± 0.3	9.9 ± 0.7	k_d
CHCl ₂ -CHCl ₂	43.5 ± 0.1	10.65 ± 0.15	k_d
CHCl ₂ -CHCl ₂	71.0 ± 0.1	116 ± 6	k_d
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	71.0 ± 0.1	2.28 ± 0.03	$\frac{k_d \cdot k_2}{k_{-1}}$

Diese Ergebnisse sind auf das unterschiedliche Verhältnis von k_2 zu k_{-1} zurückzuführen.



CH-acide Halogenalkane werden rasch dehydrohalogeniert, und die nach dem Prinzip des quasi-stationären Zustands¹¹⁾ abgeleitete Beziehung

$$+ \frac{d[\text{Alken}]}{dt} = \frac{k_d \cdot k_2 \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\mathbf{4}] \cdot [\text{Halogenalkan}]}{k_{-1} + k_2 [\text{Halogenalkan}]} \quad (10)$$

nimmt für $k_2 \gg k_{-1}$ die Form

$$+ \frac{d[\text{Alken}]}{dt} = k_d \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\mathbf{4}] \quad (11)$$

an. So geht CHCl₂-CHCl₂ weder in die Geschwindigkeitsbeziehung ein, noch zeigt es einen nennenswerten Isotopeneffekt, $k_{\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2}/k_{\text{CDCl}_2-\text{CDCl}_2} = 1.2$.

Dagegen gilt für weniger acide Halogenalkane $k_2 \ll k_{-1}$ und damit

$$+ \frac{d[\text{Alken}]}{dt} = \frac{k_d \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\mathbf{4}] \cdot [\text{Halogenalkan}] \quad (12)$$

Hier geht das Halogenalkan in die Geschwindigkeitsgleichung ein. So beträgt die Ordnung bezüglich des 1,2-Dichloräthans eins, und dessen perdeuterierte Form zeigt erwartungsgemäß einen beträchtlichen kinetischen Isotopeneffekt, $k_H/k_D = 3.6$ bei 71°C. Der Isotopeneffekt wurde in einem Konkurrenzversuch bestimmt. Dazu läßt man Epoxid und Salz auf einen großen Überschuß einer 1:1-Mischung aus 1,2-Dichloräthan und dessen perdeuterierter Form einwirken und bestimmt das Verhältnis der gebildeten Vinylchloride massenspektroskopisch.

¹¹⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 201, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Im Falle des 1,2-Dichloräthans beträgt $k_{-1} : k_2 = 116 : 2.28 = 50 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tab. 2). Das bedeutet: Bei einer Dichloräthan-Konzentration von 1 mol/l reagieren von 50 gebildeten Alkoholat-Ionen (Gl. (9)) 49 „unverrichteter Dinge“ wieder zurück und nur eines setzt sich mit Dichloräthan um¹²⁾.

In Einklang mit den Ergebnissen kinetischer Messungen stehen folgende Konkurrenzexperimente. Führt man die Dehydrohalogenierung nicht mit der Verbindung **4** sondern mit deren partiell deuterierter Form **1** durch, so beobachtet man im Falle des schnell reagierenden 1,1,2,2-Tetrachloräthans *zunächst ausschließlich* Dehydrohalogenierung und *erst anschließend* Isomerisierung zu **2**, im Falle des langsam reagierenden 1,2-Dichloräthans *zunächst* Isomerisierung und *gegen Ende eine beginnende* Dehydrohalogenierung.

Einfluß des entstehenden Alkohols

Bei der Dehydrohalogenierung gehen Epoxide in Halogenalkohole über. Solche Alkohole vermindern nun ihrerseits die Reaktionsgeschwindigkeit, wie die folgenden Untersuchungen zeigen.

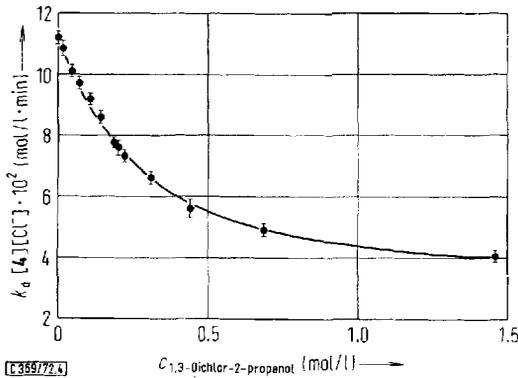


Abb. 4. Abnahme des Produktes $k_d \cdot [4] \cdot [\text{Cl}^-]$ der Reaktion (7) durch Zusatz von 1,3-Dichlor-2-propanol in **4** als Lösungsmittel mit 0.080 mol/l $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ bei $71.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Fügt man zur Reaktion gemäß Gleichung (7) 1,3-Dichlor-2-propanol hinzu, also einen Alkohol, der auch bei der Reaktion selbst entsteht (neben 1% isomeren 2,3-Dichlor-1-propanol, s. exp. Teil), so stellt man eine Verlangsamung des Reaktionsablaufs fest. Abb. 4 zeigt die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten k_d (aufgetragen als $k_d \cdot [4] \cdot [\text{Cl}^-]$) mit zunehmender Alkoholkonzentration. Es wird angenommen, daß die Alkoholmoleküle die Chlorid-Ionen solvatisieren und somit deren Nucleophilie herabsetzen¹³⁾. Ferner wird angenommen, daß die Alkoholmoleküle durch Wasserstoffbrückenbindung die als Zwischenstufe auftretenden Alkoholatmoleküle desaktivieren. Beide Erscheinungen sind vermutlich dafür verantwortlich, daß die Meßpunkte gegen Ende der Messung nicht mehr auf der Anfangsgeraden liegen (Abb. 5 und 6). Lediglich bei der Isomerisierung beobachtet man keine Abweichung, da kein Alkohol entsteht (Abb. 1).

¹²⁾ Einen *kinetisch* ähnlichen Fall beschreiben R. Huisgen und F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 83 (1964).

¹³⁾ Zusammenfassung: M. S. Puar, *J. Chem. Educ.* **47**, 473 (1970).

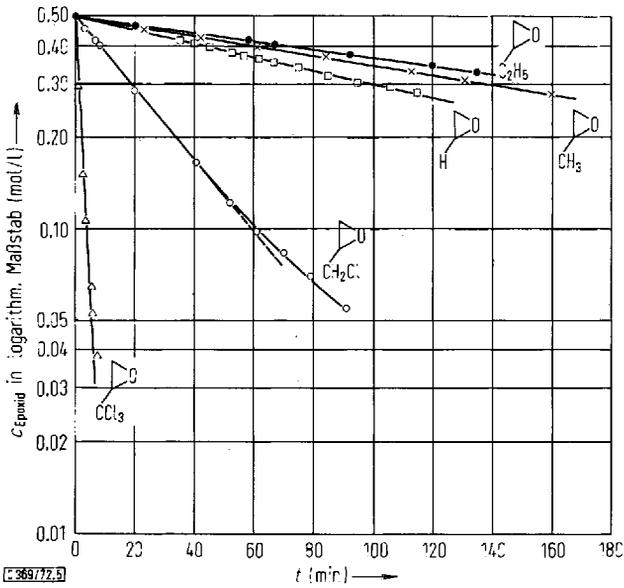


Abb. 5. Dehydrohalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachloräthan durch verschiedene Epoxide. Lösungsmittel und Reaktionspartner: $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; Salz: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$, $c = 0.400 \text{ mol/l}$; $T = 71.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

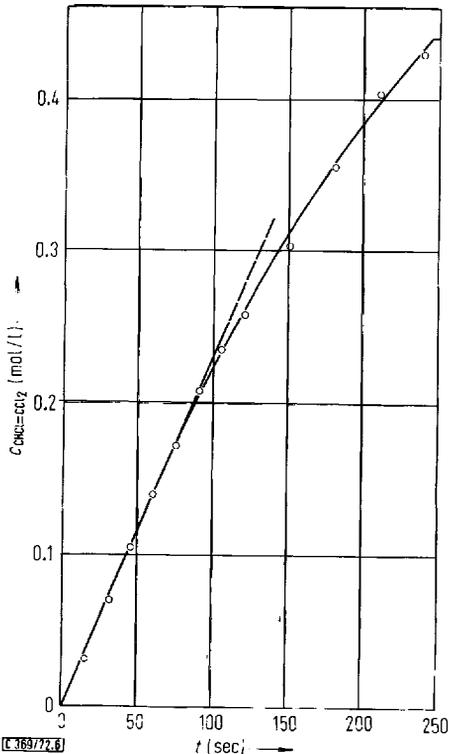


Abb. 6. Zunahme der Konzentration von Trichloräthan gemäß Reaktion (7). Lösungsmittel und Reaktionspartner: **4**; Salz: $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$, $c = 0.096 \text{ mol/l}$; $T = 71.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Diskussion

Abschließend sei die Basizität des β -Halogenalkoholat-Ions mit der des Halogenids selbst verglichen. Halogenide sind nach Untersuchungen von *Winstein, Parker et al.*^{6,14)} in aprotischen Lösungsmitteln (z. B. $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ in Aceton) „starke Kohlenstoff-Nucleophile, aber sehr schwache Wasserstoff-Basen“. Dennoch reicht diese Basizität aus, um aus reaktionsfähigen Alkylhalogeniden Halogenwasserstoff zu eliminieren. Durch Zusatz von 2,6-Lutidin (welches die Geschwindigkeit nicht beeinflusst) fängt man gebildetes HX ab. Dieser Vorgang spielt sich vermutlich auch im System Halogenid/Epoxid ab, wobei das Epoxid die Rolle des Lutidins übernimmt. Er kann aber nur von völlig untergeordneter Bedeutung sein. Das zeigen vorstehende kinetische Untersuchungen, wonach das Epoxid mit der ersten, und einige Halogenalkane mit der nullten Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen. Man muß daher annehmen, daß die nucleophile Öffnung des Epoxidringes durch das Halogenid-Ion (wobei eine starke Sauerstoffbase entsteht) wesentlich schneller verläuft als die Übernahme eines Protons der hier untersuchten Halogenalkane durch das Halogenid-Ion selbst.

Die Verfasser danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Landesamt für Forschung*, Düsseldorf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Umwandlung von Halogenalkanen in Alkene mit Beispielen

In einem auf 0°C gekühlten Einschlußrohr oder Autoklaven werden Halogenalkan und – wenn nicht anders angegeben – Äthylenoxid im molaren Verhältnis 1:2 bis 3 gemischt und ein lösliches Tetraalkylammoniumhalogenid (etwa 0.5 g $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ auf 0.2 mol Äthylenoxid) hinzugefügt. Man erhitzt 5 h auf 100–150°C (s. Tab. 1). Das gebildete Alken kann durch direkte Destillation isoliert werden. Falls es in der Nähe des gleichzeitig gebildeten Halogenalkohols siedet, wird dieser zuvor durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt.

Vinylchlorid

a) *Mit Äthylenoxid*: Das Reaktionsgemisch wird durch Eintauchen in ein Wasserbad von 20°C destilliert. Die Vorlage besteht aus einem mit Eiswasser gekühlten Kolben, in dem sich vorwiegend überschüss. Äthylenoxid sammelt, und einer sich daran anschließenden, mit flüssiger Luft gekühlten Falle, in der das Vinylchlorid kondensiert. Ausb. 61%, Reinheit 90% (10% Äthylenoxid). Zwischen 80 und 90°C gehen nicht umgesetztes 1,2-Dichloräthan, zwischen 35 und 40°C/15 Torr Äthylenchlorhydrin (52%) über. Bromierung von Vinylchlorid bei 0°C: 1,2-Dibrom-1-chloräthan, Sdp. 162°C.

b) *Mit Propylenoxid*: Ausb. 16% (steigt nicht durch längeres Erhitzen), Reinheit 95%. Chlorpropanole (16%), Sdp.₁₄ 36°C (1-Chlor-2-propanol und 2-Chlor-1-propanol im Verhältnis 74:26 laut gaschromatographischem Vergleich mit bekanntem Gemisch¹⁵⁾).

c) *Mit Isobutenoxid*: Neben Vinylchlorid isoliert man 1-Chlor-2-methyl-2-propanol, Sdp.₁₅ 42–44°C (gaschromatographischer Vergleich mit bekannter Probe¹⁶⁾).

¹⁴⁾ D. J. Lloyd und A. J. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 637.

¹⁵⁾ C. A. Stewart und C. A. van der Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1259 (1954).

¹⁶⁾ A. Michael und V. L. Leighton, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **39**, 2157 (1906).

Vinylbromid: Die bis 50°C siedende Fraktion des Reaktionsgemisches wird zweimal mit dem halben Vol. Eiswasser ausgeschüttelt, mit CaCl₂ getrocknet und erneut destilliert, wobei Vinylbromid (63%, Reinheit 95%), Sdp. 16°C, übergeht. Die oberhalb 50°C übergehende Fraktion liefert 1,2-Dibromäthan (5% der eingesetzten Menge), Sdp. 30°C/15 Torr, und 2-Bromäthanol (70%), Sdp. 48–49°C/15 Torr.

Isobuten: Bei der Destillation des Ansatzes wird wie bei der Darstellung von Vinylchlorid mit Äthylenoxid verfahren. In der Falle sammelt sich Isobuten an (54%). Zwischen 31 und 38°C/14 Torr geht ein 5:1-Gemisch über, dessen Hauptkomponente Äthylenchlorhydrin (79%) darstellt. Es läßt sich durch dreimaliges Ausschütteln mit dem gleichen Vol. Wasser entfernen, wobei *tert*-Butyl(2-chloräthyl)äther¹⁷⁾ zurückbleibt.

Trichloräthylen: Aus dem Reaktionsgemisch siedet Trichloräthylen (92%, Reinheit 95%) bei 87°C. Beim Sdp. 35°C/14 Torr geht Äthylenchlorhydrin über.

1-Bromcyclohexen: Die Destillation liefert eine Fraktion vom Sdp. 35–60°C/15 Torr, die zweimal mit Wasser gewaschen und mit CaCl₂ getrocknet 1-Bromcyclohexen (21%), Sdp. 48°C/13 Torr, ergibt.

NMR (CCl₄) bei 60 MHz: τ 4.06 (1 olefin. H) m; 7.5–8.8 (8) m.

1-Chlor-2-methyl-2-propanol aus den isomeren Isobutenchlorhydrinen

a) Bei 150°C: 2 g Isomerengemisch, das nach Michael und Leighton¹⁸⁾ hergestellt wurde und die von Smith und Skyle¹⁹⁾ angegebene Zusammensetzung besaß, 0,5 g Isobutenoxid und 100 mg (C₂H₅)₄NBr werden 5 h auf 150°C erhitzt. Die Fraktion vom Siedepunkt 130 bis 135°C besteht laut Gaschromatogramm aus einer Substanz, die sich durch Vergleich mit einer authent. Probe^{16,18)} als 1-Chlor-2-methyl-2-propanol erweist.

b) Bei Raumtemp.: Es ergibt sich keine Veränderung des Isomerengemisches.

Reinigung bzw. Herstellung von Verbindungen für die kinetische Messung

Äthylenoxid wurde zur Entfernung von Polymeren und Wasser zweimal über CaH₂-Pulver umkondensiert. Von der bei 10,5°C siedenden Verbindung wurde zum Abwiegen ein bestimmtes Volumen in einen Meßkolben von Raumtemp. eingefüllt und auf der Waage solange belassen, bis durch Verdampfen das gewünschte Gewicht erreicht war. Propylenoxid, Buten-1,2-oxid und Isobutenoxid wurden ebenfalls über CaH₂-Pulver fraktioniert. Propylenoxid: Sdp. 34,5–35,0°C, $\geq 99,5\%$ (Trennsäule β,β' -Oxydipropionitril). Buten-1,2-oxid: Sdp. 60–61°C, $\sim 98,5\%$ (Apiezon). Isobutenoxid: Sdp. 51–52°C, $\sim 98,0\%$ (Apiezon). Epichlorhydrin (4) wurde über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert, Sdp. 116–117°C, $\geq 99,0\%$ (β,β' -Oxydipropionitril). 1,1,2,2-Tetrachloräthan wurde als 96proz. Handelsprodukt (2–3% C₂HCl₅, 1% C₂Cl₄ (Apiezon)), chromatographiert über Aluminiumoxid, Akt.-Stufe I, eingesetzt. Es zeigte gleiches kinetisches Verhalten wie ein durch Spaltrohrkolonnen-Destillation (Rücklaufverhältnis 1:50, 40 theor. Böden) angereichertes Präparat (Reinheit 98,5%, $\sim 1\%$ C₂HCl₅ (Apiezon)). 1,2-Dichloräthan und symm.-Tetrachlor-[D₂]äthan (Uvasole der Fa. Merck) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Tetra-*n*-butylammoniumchlorid, techn. Fa. Fluka, wurde 2 mal aus CHCl₃ durch Ätherzusatz umgefällt und zeigte nach 48stdg. Trocknen über P₄O₁₀ bei Raumtemp. unter 1 Torr einen Schmp. von 65–66°C.

¹⁷⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, D.B.P. 906453 (15. 3. 1954) [C. A. **52**, 10154h (1958)].

¹⁸⁾ A. Michael und V. L. Leighton, Ber. Deut. Chem. Ges. **39**, 2789 (1906).

¹⁹⁾ L. Smith und S. Skyle, Acta Chem. Scand. **5**, 1415 (1951).

3,3,3-Trichlor-1,2-epoxypropan wurde nach l. c.^{20, 21, 22}) dargestellt. Reinheit $\sim 98\%$ (Apiezon). NMR (CDCl_3): τ 6.17 (1 α -H), J 2.2 + 3.6 Hz, dd; 6.80 (1 β -H, *cis* zu α -H), J 3.6 + 4.8 Hz, dd; 6.99 (1 β -H, *trans* zu α -H), J 4.8 + 2.2 Hz, dd. — MS (für Chlorisotop ^{35}Cl angegeben): M^+ *m/e* 160 (5%); C_2HCl_3 130 (100%); $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$ 125 (76%); CCl_3 117 (88%); C_2HCl_2 95 (65%).

3,3,3-Trifluor-1,2-epoxypropan erhielten wir nach l. c.^{23, 24}), Reinheit 98.5% (Trikräsylophosphat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 7.10 (2) m; 6.60 (1) m. — MS: M^+ *m/e* 112 (100%).

2,3-Dichlor-1,1-dideuterio-1-propanol wurde aus dem entsprechenden Ester mit LiAlD_4 in Anlehnung an die Reduktion von α -Chlorpropionsäure-methylester mit LiAlH_4 nach der *inversen Methode*²⁵) dargestellt. 37.5 g (0.22 mol) 2,3-Dichlorpropionsäure-äthylester und 5.00 g (0.118 mol) LiAlD_4 lieferten 25.2 g (87%) 2,3-Dichlor-1,1-dideuterio-1-propanol, Sdp. $56^\circ\text{C}/4$ Torr, Reinheit nach Destillation über eine Spaltrohrkolonne 98.5% (Carbowax 20M). NMR (CDCl_3): ABM-System wie Asparaginsäure²⁶); τ -Werte sind Mittelpunkte der Multipletts. τ 5.82 (1), J 5.5 Hz, t (mit Halbwertsbreiten von 3 Hz); 6.17 (1), J 5.8 Hz, d; 6.19 (1), J 7.5 Hz, d.

3-Chlor-1,1-dideuterio-1,2-epoxypropan (**1**): 13.1 g (0.1 mol) 2,3-Dichlor-1,1-dideuterio-1-propanol werden in 100 ml Äther gelöst, mit 33 ml 40proz. Kalilauge unterschichtet und 1 h bei Raumtemp. so heftig gerührt, daß eine Emulsion entsteht. Die äther. Phase wird anschließend mit Na_2SO_4 getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand destilliert. Zwischen 115 und 117°C gehen 6.10 g (64%) Produkt über, Reinheit 98.5% (β, β' -Oxydipropionitril). NMR (DMSO-d_6): näherungsweise ABX-System; τ -Werte sind Mittelpunkte der Multipletts. τ 6.10 (1H an C-3), J 4.0 + 11.8 Hz, dd; 6.47 (1H an C-3), J 6.0 + 11.8 Hz, dd; 6.79 (1H an C-2), J 4.0 + 6.0 Hz, dd. — MS (Vergleich von 3-Chlor-1,2-epoxy-[1,1- D_2]propan und 3-Chlor-1,2-epoxypropan; für Chlorisotop ^{35}Cl angegeben):

M^+ — D_2 *m/e* 94 (1%); $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 62 (16%); $\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_2\text{O}$ 59 (100%); CH_2Cl 49 (10%).

M^+ — H_2 *m/e* 92 (1%); $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 62 (18%); $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ 57 (100%); CH_2Cl 49 (19%).

Kinetische Messungen

Isomerisierung 1 \rightleftharpoons 2: Man füllt ein NMR-Röhrchen mit einer 0.546 M Lösung von ($\text{n-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{NCl}$ in **1** und verfolgt die Entstehung von **2** an Hand der Integration der CH_2 -Signale bei $\tau = 7.0 - 7.5$ (Summe der Integrale von **1** und **2** gleich 100). Nach einer Einlaufzeit erweist sich die Temp. im Probenraum als konstant $43.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Die Höhe des Integrals gibt die Konz. von **2** nach folgender Formel an: $[\mathbf{2}] = \frac{h_t}{h_\infty} \cdot \frac{c_0}{2}$, h_t = Höhe des Integrals zur Zeit t ; h_∞ = Höhe des Integrals nach ca. 8stdg. Erwärmen des Probenröhrchens auf 100°C ; c_0 = Konz. von reinem Epichlorhydrin = 12.74 mol/l.

Verfolgung der Dehydrohalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachloräthan mit verschiedenen Epoxiden

a) *Nach pseudoerster Ordnung* (Salzkonz. konstant). Man löst 556.0 mg ($\text{n-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{NCl}$ (0.400 mol/l) und ein Epoxid (0.5–0.6 mol/l) auf 5 ml *symm.*-Tetrachloräthan und füllt

²⁰) F. Schlotterbeck, Ber. Deut. Chem. Ges. **42**, 2561 (1909).

²¹) H. Meerwein, Th. Bersin und W. Burneleit, Ber. Deut. Chem. Ges. **62**, 1006 (1929).

²²) G. Dittus, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 415, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

²³) E. T. McBee und Th. M. Burton, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3022 (1952).

²⁴) E. Abderhalden und E. Eichwald, Ber. Deut. Chem. Ges. **51**, 1308 (1918).

²⁵) E. L. Eliel, C. Herrmann und J. T. Traxler, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1193 (1956).

²⁶) High Resolution NMR-Spectra Catalog, Varian Associates, Nr. 410, Pao Alto, California 1962.

die Lösung in eine IR-Küvette (NaCl-Fenster; d 0.5 mm), deren Temperaturkonstanz durch einen Thermostaten auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ gewährleistet ist. Die Reaktionstemp. wird durch ein Thermoelement direkt in der Küvette bestimmt. Der Fortgang der Umsetzung wird an der Intensitätszunahme der C=C-Valenzschwingung des entstehenden Trichloräthylen bei 1584 cm^{-1} verfolgt und an Hand einer Eichkurve quantitativ ausgewertet. Zur Ermittlung dieser Eichkurve wurde Trichloräthylen in Tetrachloräthan gelöst, welches 0.400 M an $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ ist.

Nach Beendigung der kinetischen Messungen wurde das Verhältnis der aus  entstandenen isomeren Chlorhydrine gaschromatographisch ermittelt. R — C₂H₅: 60:40 (sek.: prim. Alkohol), CH₃: 86:14, CH₂Cl: 99:1, CCl₃ und CF₃: nur sek. Alkohol nachweisbar. Zur Ermittlung des kinetischen Isotopeneffektes wurde Tetrachloräthan durch seine Deuterioverbindung ersetzt.

b) *Nach pseudonullter Ordnung* (Salzkonz. und Epoxid-Konz. konstant). Man stellt eine Lösung von bekannter Konz. des Chlorids in Epichlorhydrin her, fügt etwas CHCl₂ — CHCl₂ hinzu und verfolgt die Bildung von Trichloräthylen wie oben in Abhängigkeit von α) der Salzkonz., β) der Temperatur (es wurde bei 6 Temp. zwischen 25°C und 71°C gemessen) und γ) der zugefügten 1,3-Dichlor-2-propanol-Konz. Ergebnisse in Abbild. 6, 2 und 4.

Verfolgung der Dehydrohalogenierung von Pentachloräthan mit Epichlorhydrin: Nach pseudonullter Ordnung (Salzkonz. und Epoxid-Konz. konstant). Da die C=C-Valenzschwingung des C₂Cl₄ aus Symmetriegründen IR-inaktiv ist, wurde NMR-spektroskopisch an Hand der Integralabnahme des C₂HCl₃-Signals (τ 3.9) gemessen. Dazu füllt man 81.1 mg Pentachloräthan (0.400 mol/l) und 17.70 mg $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ (0.064 mol/l) mit Epichlorhydrin im NMR-Probenröhrchen auf 1 ml auf und beginnt sofort mit dem Meßvorgang.

Verfolgung der Dehydrohalogenierung von 1,2-Dichloräthan mit Epichlorhydrin: Nach pseudoerster Ordnung (Salzkonz. und Epoxid-Konz. konstant). Man löst 835.7 mg $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ (0.615 mol/l) und 63.74 mg C₂H₄Cl₂ (0.129 mol/l) auf 5 ml Epichlorhydrin (12.62 mol/l) und verfolgt die Bildung von CH₂—CHCl an Hand einer Intensitäts-Eichung der IR-Bande bei 1605 cm^{-1} . Reaktionstemp. $71.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Kinetischer Isotopeneffekt bei der Dehydrochlorierung von 1,2-Dichloräthan: 481.3 mg C₂H₄Cl₂ (4.86 mol), 496.1 mg C₂D₄Cl₂²⁷⁾ (4.82 mol), 26.77 mg Epichlorhydrin (0.288 mol) und 199.2 mg Tetrabutylammoniumchlorid (0.716 mol) werden bei Raumtemp. gemischt und anschließend auf 71.0°C erhitzt. Die Reaktion wird nach $1\frac{1}{2}$ h abgebrochen und die Lösung in einen Gaschromatographen (Säule: Apiezon M) eingegeben, der mit einem Massenspektrographen verbunden ist. Der Vinylchlorid-Peak wird an 5 Stellen massenspektroskopisch untersucht und das Intensitätsverhältnis^{28, 29)} $\frac{I_{62}}{I_{65}}$ sowie $\frac{I_{64}}{I_{65}}$ bestimmt. Die Mittelung dieser 10 Zahlenwerte ergibt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \geq 3.6$ bei 71.0°C . (Die obere Grenze liegt bei ca. 4.2, vgl. l.c.²⁹⁾.)

²⁷⁾ Isotopenreinheit 99 Atom-%; bezogen von der Fa. Sharp & Dohme, München.

²⁸⁾ W. H. Saunders, Surv. Progr. Chem. 3, 123 (1966).

²⁹⁾ Zusammenfassungen über massenspektroskopische Analyse von Isotopengemischen: a) K. Biemann, „Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications“, S. 209, McGraw-Hill Comp., New York 1962; W. Benz, „Massenspektrometrie organischer Verbindungen“, Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main, 1969.