

Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen, III¹⁾

Dehydrohalogenierung von Phosphoniumhalogeniden durch Epoxide

Teil 2: Kinetik und Mechanismus

Joachim Buddrus* und Wolfgang Kimpenhaus

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

Eingegangen am 27. Dezember 1973

Die Dehydrohalogenierung geeigneter Phosphoniumhalogenide durch Epoxide verläuft nach zwei Mechanismen, wie IR- und NMR-spektroskopische Geschwindigkeitsmessungen zeigen. Schwach C–H-acide Phosphoniumhalogenide wie **1-X** oder **2-X** werden durch das intermediär gebildete, substituierte 2-Halogenäthanolat-Ion (z. B. **5**) deprotoniert. Stark C–H-acide Phosphoniumsalze wie **9-X** werden schneller deprotoniert, als sich das substituierte 2-Halogenäthanolat-Ion überhaupt bilden kann. Als Protonenakzeptoren kommen hier der Sauerstoff des Epoxids oder das Halogenid-Ion in Frage, da andere Protonenakzeptoren in der Lösung nicht vorhanden sind. Eine Entscheidung durch Geschwindigkeitsmessungen gelang bisher nicht. Diese Messungen zeigen aber, daß wahrscheinlich der assoziierte Anteil des stark C–H-aciden Salzes deprotoniert wird und nicht der dissoziierte: Die Deprotonierung wird durch gleichionigen Zusatz beschleunigt und durch fremdionigen Zusatz verlangsamt. Phosphoniumsalze mittlerer Acidität werden erwartungsgemäß nach beiden Mechanismen deprotoniert (Tab. 4). — Kinetische Isotopeneffekte (1.0 bis 2.0, Tab. 2), Konkurrenzversuche mit dem partiell deuterierten Epoxid **6** (Tab. 3) und Einfluß von Substituenten am Epoxidring (Abb. 4) erhärten die vorgeschlagenen Reaktionsabläufe.

Basic Behavior of Epoxides in the Presence of Halide Ions, III¹⁾

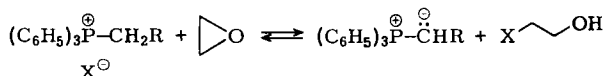
Dehydrohalogenation of Phosphonium Halides by Epoxides

Part 2: Kinetics and Mechanism

Dehydrohalogenation of suitable phosphonium halides by epoxides proceeds by two mechanistic paths as shown by rate measurements with the aid of i. r. and n. m. r. spectroscopy. Weakly acidic phosphonium halides like **1-X** or **2-X** are deprotonated by intermediately formed 2-haloethoxide ions (e. g. **5**). Strongly acidic phosphonium salts like **9-X** are deprotonated more rapidly than 2-haloethoxide ions can form at all. Here the proton is believed to be abstracted either by the oxygen of the epoxide or by the halide ion, other proton acceptors being absent. A decision by rate measurements could not be achieved. However these measurements indicate that the associated part of the acidic phosphonium salt is deprotonated as shown by the influence of added salts, which accelerate (common ion) or retard (foreign salt). As expected phosphonium salts of medium acidity are deprotonated by both mechanisms (table 4). — The proposed mechanisms are in accordance with the observed kinetic isotope effects (1.0 to 2.0, table 2), with competition experiments using the partially deuterated epoxide **6** (table 3), and with the observed influence of substituents at the epoxide ring (fig. 4).

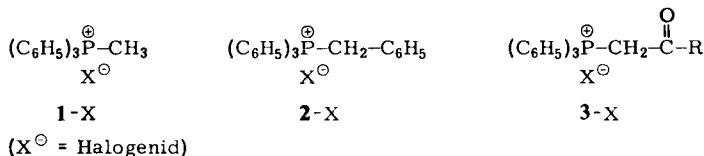
¹⁾ II. Mitteil.: J. Buddrus, Chem. Ber. 107, 2050 (1974), vorstehend.

Epoxide dehydrohalogenieren geeignete Phosphoniumhalogenide zu Yliden¹⁾.



In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Frage zu beantworten, durch welche Base das Phosphoniumkation deprotoniert wird. Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit ist kürzlich in einer Zusammenfassung erschienen²⁾.

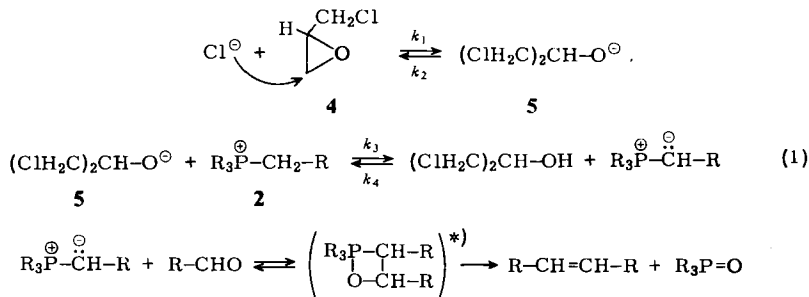
Man kann quartäre Phosphoniumsalze, die in α -Stellung zum Phosphor einen Wasserstoff besitzen, je nach Acidität dieses Wasserstoffs in 3 Gruppen einteilen: in schwach C-H-acide Salze vom Typ 1-X, in mäßig C-H-acide Salze vom Typ 2-X und in stark C-H-acide Salze vom Typ 3-X.



Es wird zunächst die Dehydrohalogenierung des mäßig C-H-aciden Salzes 2-X beschrieben, da hier der reaktionskinetische Vorgang einfach ist. Danach folgt die Beschreibung der Dehydrohalogenierung von 1-X. Die Reaktionskinetik dieser Reaktion ist komplizierter, wenn auch der Reaktionsmechanismus dem der Reaktion von 2-X ähnelt. Abschließend wird die Dehydrohalogenierung der stärker C-H-aciden Salze vom Typ 3-X ($R = C_6H_4-NO_2(-p)$; OC_2H_5 ; CH_3) behandelt, die nach einem anderen Mechanismus abläuft.

Dehydrochlorierung des mäßig C-H-aciden Salzes Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (2-Cl)

Die Dehydrochlorierung von 2-Cl mit Chlormethyloxiran (Epichlorhydrin) erfolgt bis zu einem Gleichgewicht hin, das ganz auf der Seite von Salz und Epoxid liegt. Man erkennt das an der Farbe der Gleichgewichtsmischung, welche hellgelb und nicht tief orangerot (das ist die Farbe des entsprechenden Ylids bei größerer Konzentration) aussieht. Fügt man Benzaldehyd hinzu, so wird das Ylid momentan abgefangen, und es tritt die Reaktionsfolge gemäß Gl. (1) ein ($R = C_6H_5$).



* Nach neueren Untersuchungen soll die Wittig-Reaktion allein über die Zwischenstufe des Oxaphosphetans verlaufen: *P. Frøyen*, Acta Chem. Scand. **26**, 2163 (1972); *E. Vedejs* und *K. A. J. Snoble*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5778 (1953).

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

Die Geschwindigkeit der Deprotonierung wird an Hand der Zunahme entweder der Alkoholkonzentration (IR-spektroskopisch bei 3482 cm^{-1}) oder der Stilbenkonzentration (NMR-spektroskopisch durch Integration des Signals $\tau = 3.4\text{ ppm}$) gemessen. Beide Methoden führen zu dem gleichen Ergebnis. Abb. 1 zeigt die Abnahme der Konzentration von 2-Cl, ermittelt aus der Zunahme der Konzentration von Stilben nach $+d[\text{Stilben}] = -d[2\text{-Cl}]$.

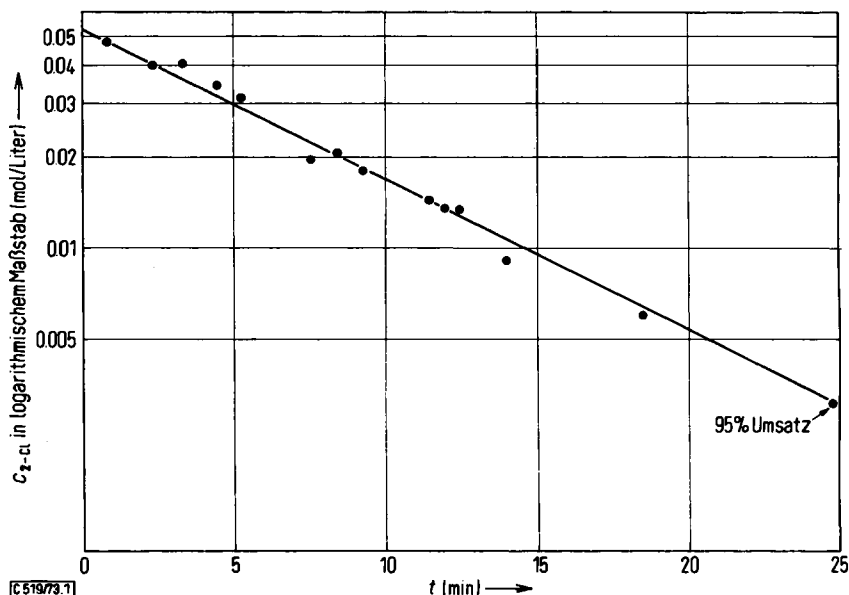


Abb. 1. Deprotonierung von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid gemäß der Reaktionsfolge (1) und der Geschwindigkeitsgleichung (2); Reaktionspartner und Lösungsmittel Chlormethyloxiran; $T = 43.5^\circ\text{C}$

Der Geschwindigkeitsverlauf in Chlormethyloxiran (als Reaktionspartner und Lösungsmittel) ist überraschend einfach, nämlich bezüglich des Salzes *erster* Ordnung (s. Abb. 1) und bezüglich des Aldehyds *nullter* Ordnung*). Die Ordnung bezüglich des Epoxids kann nicht direkt ermittelt werden, da das Epoxid auch Lösungsmittel ist. Der folgende Vergleich der k -Werte zeigt aber indirekt, daß die Ordnung bezüglich des Epoxids ebenfalls *eins* ist. Der k -Wert bei 43.5°C beträgt $9.8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Liter}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ und ist fast genau so groß wie der k -Wert der Dehydrohalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachloräthan unter sonst gleichen Bedingungen (Tab. 1). Offensichtlich ist in beiden Reaktionen der langsamste Schritt der gleiche. Im Falle der Dehydrohalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachloräthan ist die Bildung des Alkoholats 5 der langsamste Schritt. Folglich muß auch im Falle der Deprotonierung des Phosphoniumkations 2 die Bildung des Alkoholats 5 der langsamste Schritt sein. Dieses Alkoholat deprotoniert anschließend in einer schnellen Reaktion hier das Phosphonium-Kation 2, dort das

*) Auch die Ordnung bezüglich p -Chlorbenzaldehyd ist null.

1,1,2,2-Tetrachloräthan. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet deshalb folgendermaßen:

$$\frac{+ d[\text{Stilben}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Cl}^\ominus] [\text{Chlormethyloxiran}] \quad (2)$$

$[\text{Cl}^\ominus]$ ist dem Wert nach identisch mit $[\text{2-Cl}]$ und bedeutet die Chlorid-Ionenkonzentration laut Einwaage, d. h. freie Chlorid-Ionen und Chlorid-Ionen im Ionenpaar. Hinweise auf eine unterschiedliche Reaktivität dieser beiden Spezies fanden wir auch hier nicht³⁾.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Dehydrochlorierung von Chloralkanen und 2-Cl. Reaktionspartner und Lösungsmittel: Chlormethyloxiran. $T = 43.5^\circ\text{C}$

C-H-Säure	$k_1 \cdot 10^3$ (Liter · mol ⁻¹ · min ⁻¹)
$\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$	$10.65^{\text{a)}} \pm 0.15$
$\text{CHCl}_2 - \text{CCl}_3$	$9.9^{\text{a)}} \pm 0.7$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^\ominus$	$9.8^{\text{b)}} \pm 0.4$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^\ominus$	$8.9^{\text{c)}} \pm 0.7$

a) Zuvor mit k_d bezeichnet: J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. 106, 1648 (1973).

b) IR-spektroskopisch bestimmt an Hand der Zunahme der Intensität der OH-Bande von 1,3-Dichlor-2-propanol bei 3482 cm^{-1} .

c) NMR-spektroskopisch erhalten durch Integration des Signals der olefinischen Stilbenprotonen bei $\tau = 3.4 \text{ ppm}$.

Ebenso wie der Benzaldehyd geht auch die Konzentration des zu deprotonierenden Kations **2** nicht in die Geschwindigkeitsgleichung (2) ein: Führt man die Reaktion statt mit 2-Cl mit der partiell deuterierten Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus - \text{CD}_2 - \text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^\ominus$ durch, so beobachtet man praktisch keinen kinetischen Isotopeneffekt; $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.1 \pm 0.1$ (Tab. 2).

Tab. 2. Kinetische Isotopeneffekte $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ bei der Dehydrohalogenierung einiger Phosphoniumsalze

Phosphoniumsalz (R = C ₆ H ₅)	Epoxid	Temp. (°C)	$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}}$
$[\text{R}_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_3]\text{Cl}^\ominus$	Chlormethyloxiran	71	$2.0 \pm 0.3^{\text{a)}}$
$[\text{R}_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2\text{R}]\text{Cl}^\ominus$	Chlormethyloxiran	43.5	1.1 ± 0.1
$[\text{R}_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{J}^\ominus$	Oxiran	34.9	$1.0 \pm 0.1^{\text{a)}}$
$[\text{R}_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{COCH}_3]\text{Br}^\ominus$	Oxiran	34.9	$1.4 \pm 0.1^{\text{a)}}$
$[\text{R}_3\text{P} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 - (p)]\text{J}^\ominus$	Oxiran	34.9	$1.7 \pm 0.1^{\text{a, b)}}$

a) Verhältnis der Anfangssteigungen der Konzentration-Zeit-Kurve.

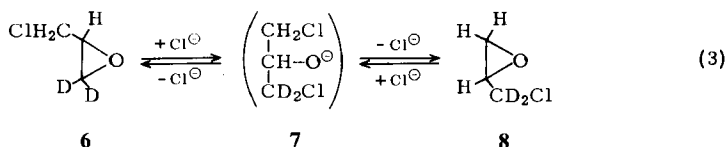
b) Wert nach Methode entsprechend^{a)} erhalten. Dabei wurden Kurve A (Abb. 2) und die Kurve herangezogen, die man bei der Deprotonierung der entsprechenden deuterierten Verbindung registriert.

Die übrigen Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (1) können nicht bestimmt werden, da die entsprechenden Reaktionen *nach* dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgen. Daß die Reaktion des Benzylidientriphenylphosphorans mit Benzaldehyd

³⁾ Lit. s. Fußnote^{a)} in Tab. 1.

rasch eintritt, zeigt bereits eine qualitative Untersuchung von Hauser et al.⁴⁾, wonach sich Ylid und Benzaldehyd schon nach 5 min bei 10°C zum größten Teil in Stilben und Triphenylphosphinoxid umgewandelt haben⁵⁾. Lediglich eine Relation zwischen k_3 und k_2 läßt sich angeben, und zwar aufgrund eines Konkurrenzexperiments, das wir schon bei der Untersuchung der Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen mit Erfolg herangezogen haben³⁾.

Dazu führt man die Reaktionsfolge gemäß Gl. (1) nicht mit Chlormethyloxiran, sondern mit der dideuterierten Verbindung **6** durch. Die Rückreaktion entsprechend k_2 macht sich dann in der Isomerisierung **6** → **8** bemerkbar.



Die kernresonanzspektroskopische Verfolgung zeigt nun, daß sich 11 Moleküle der Verbindung **8** gebildet haben, wenn 78 Moleküle Stilben (*cis*- und *trans*-Isomeres) entstanden sind (Tab. 3).

Tab. 3. Konkurrenzversuche: Prozentsatz der Alkoholat-Ionen **7** (bzw. **5**), die als Protonenakzeptor wirken

Protoneaspender (R = C ₆ H ₅)	Prozentsatz (in %)
[R ₃ P [⊕] -CH ₃]Cl [⊖]	4 a)
[R ₃ P [⊕] -CH ₂ R]Cl [⊖]	78 a)
[R ₃ P [⊕] -CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅]Cl [⊖]	ca. 100
CHCl ₂ -CHCl ₂	ca. 100 b)
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	2 b)

a) Der Prozentsatz ist von der Phosphoniumsalzkonzentration abhängig, da in die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion entsprechend k_3 die Konzentration des Salzes eingeht. Deshalb gelten die Zahlen nur für die im experimentellen Teil angegebenen Salzkonzentrationen, außerdem für den vollständigen Umsatz des Salzes.

b) Siehe I. c.³⁾.

Das bedeutet: Der größte Teil der Alkoholat-Ionen **7** deprotoniert unmittelbar nach seiner Entstehung das Kation **2**, und nur ein kleiner Teil von **7** kehrt „unverrichteter Dinge“ in die Ausgangsstoffe zurück (dabei wandeln sich je 11 Moleküle *) in **6** und **8** um). k_3 muß demnach größer als k_2 sein, welchen Wert auch immer k_4 besitzt.

Die Bildung von **5** verläuft folglich reversibel. Daß man dennoch die einfache Geschwindigkeitsbeziehung (2) beobachtet, beruht offensichtlich darauf, daß die

4) C. F. Hauser, T. W. Brooks, M. L. Miles, R. A. Raymond und G. B. Butler, J. Org. Chem. **28**, 372 (1963).

5) Zusammenfassung reaktionskinetischer Untersuchungen der Wittig-Reaktion in A. W. Johnson, Ylid Chemistry, S. 152, Academic Press, New York 1966.

*) **7** wandelt sich nur dann zu genau gleichen Teilen in **6** und **8** um, wenn kein sekundärer Isotopeneffekt eintritt. Die früher durchgeführte kinetische Untersuchung der Isomerisierung **6** → **8** zeigte³⁾, daß der sekundäre kinetische Isotopeneffekt — sofern überhaupt vorhanden — klein ist.

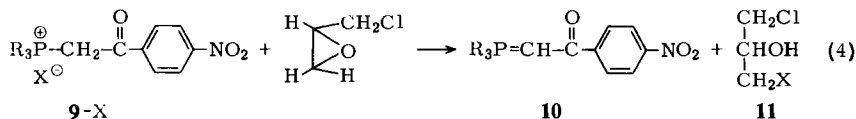
Reaktion entsprechend k_3 viel schneller verläuft als die Rückreaktion entsprechend k_2 . Diese Rückreaktion vermindert lediglich den gemessenen k -Wert. Wie man Tab. 1 entnimmt, liegen die k -Werte der reversiblen Dehydrochlorierung von 2-Cl etwa 10% unter denen der irreversiblen Dehydrochlorierung von Tetrachloräthan.

Dehydrochlorierung des schwach C—H-aciden Salzes Methyltriphenylphosphoniumchlorid (1-Cl)

Die Geschwindigkeit der Dehydrohalogenierung von 1-Cl wird ebenfalls in Chlormethyloxiran als Reaktionspartner und Lösungsmittel und mit Benzaldehyd als Ylid-Abfänger verfolgt. Dazu bestimmt man die Zunahme der Styrolkonzentration NMR-spektroskopisch. Von der so erhaltenen Konzentrations-Zeit-Kurve läßt sich zwar keine einfache mathematische Gleichung angeben, aber man kann an ihr die Halbwertszeit ablesen. Sie ist etwa 250mal größer als die Reaktion gemäß Gl. (1), obwohl die gewählten Konzentrationen der Reaktionspartner deutlich höher liegen als die der Reaktion gemäß Gl. (1) (siehe Experimenteller Teil). Offensichtlich ist hier nicht mehr die Bildung des Alkoholats **5** geschwindigkeitsbestimmend, sondern ein Folgeschritt. Dabei könnte es sich um die Deprotonierung handeln, entsprechend k_3 in Reaktionsfolge (1): Der kinetische Isotopeneffekt, ermittelt nach der Methode der Anfangssteigung, beträgt ca. 2 (Tab. 2). Auch das Konkurrenzexperiment (Tab. 3) zeigt, daß der überwiegende Prozentsatz der Alkoholat-Ionen **7** (bzw. **5**) wieder in die Ausgangsstoffe zurückkehrt (Reaktion entsprechend k_2) und nicht das Salz 1-Cl deprotoniert.

Dehydrohalogenierung des stark C—H-aciden Salzes (*p*-Nitrophenacyl)triphenylphosphoniumhalogenid (9-X)

Wir wählten das Salz 9-X, da es zu den besonders C—H-aciden Phosphoniumsalzen⁶⁾ zählt. Der pK_a -Wert in wäßrigem Alkohol beträgt 4.2⁷⁾ und ist damit dem von Essigsäure ($pK_a = 4.8$ in Wasser) ähnlich. Die Deprotonierung zum Ylid gemäß Gl. (4) ($R = C_6H_5$) in Acetonitril verläuft mit Chlormethyloxiran und anderen Epoxiden



rasch und quantitativ. Eine Rückreaktion zwischen **10** und dem ohnehin nur schwach sauren Alkohol **11** (pK_a ca. 13⁸⁾) sollte nicht eintreten und läßt sich IR-spektroskopisch auch nicht feststellen.

Einfluß der Konzentrationen der Reaktionspartner auf die Geschwindigkeit

Zur Bestimmung der Ordnung der Reaktionspartner wird die Reaktion gemäß Gl. (4) in Acetonitril bei großem Epoxidüberschuß durchgeführt. Man verfolgt den

6) T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, E. I. Matrosov und M. I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. **42**, 1470 (1972) [C. A. **77**, 114506 q (1972)].

7) S. Fliszar, R. F. Hudson und G. Salvadori, Helv. Chim. Acta **46**, 1580 (1963).

8) Abgeschätzt nach Daten von J. M. Birchall und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1959**, 3653.

Fortgang der Reaktion IR-spektroskopisch anhand der Intensitätsabnahme der Carbonylbande von **9-Br** bei 1695 cm^{-1} . Trägt man die Konzentrationsabnahme des Salzes **9-Br** zunächst willkürlich in logarithmischem Maßstab gegen die Zeit auf, so ergibt sich die Kurve A in Abb. 2.

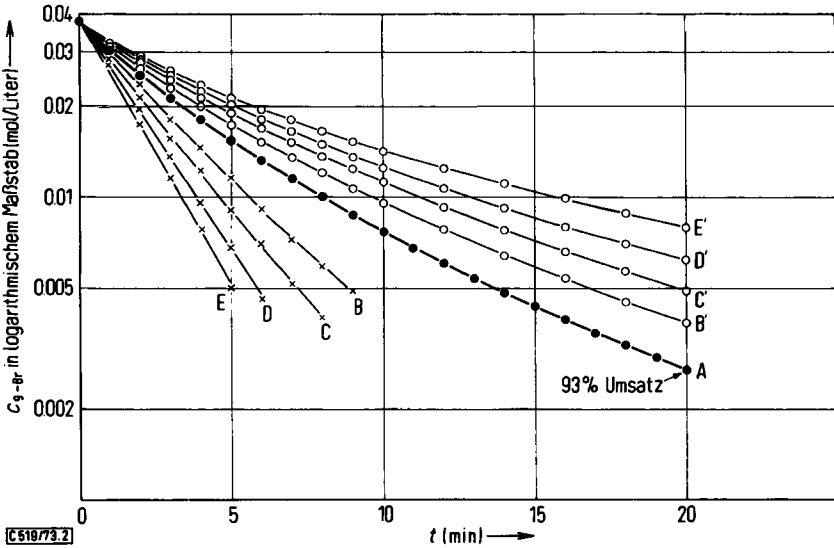


Abb. 2. Dehydrobromierung von (*p*-Nitrophenacyl)triphenylphosphoniumbromid durch Chlormethoxyiran ($c = 4.0\text{ mol}\cdot\text{Liter}^{-1}$) in Acetonitril bei 34.9°C . Verlauf gemessen ohne zusätzliches Salz (Kurve A), mit Tetrabutylammoniumperchlorat (Kurven B' bis E') und mit Tetrabutylammoniumbromid (Kurven B bis E). Ammoniumsalzkonzentration bei B und B' 0.0265, bei C und C' 0.0529, bei D und D' 0.0794, bei E und E' 0.132 $\text{mol}\cdot\text{Liter}^{-1}$

Die Anfangssteigung der Kurve A ist proportional zur Epoxidkonzentration. Das bedeutet⁹⁾: die Ordnung bezüglich des Epoxids beträgt eins. Die Ordnung bezüglich des Salzes **9-Br** geht aus der Kurve A nicht augenscheinlich hervor. Es wird angenommen, daß die Abweichung von einer Geraden darauf zurückzuführen ist, daß nur der *assoziierte* Anteil der Salzkonzentration, d. h. $c(1-\alpha)$, die Geschwindigkeit bestimmt. Es sollte dann die Geschwindigkeitsgleichung (5) bzw. bei großem Epoxidüberschuß (6) gelten.

$$-\frac{dc}{dt} = k[\text{Epoxid}]c(1-\alpha) \quad (5)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_{\psi}c(1-\alpha) \quad (6)$$

c = Konzentration von **9-Br** gemäß Einwaage, α = Dissoziationsgrad.

⁹⁾ Zur Methode der Anfangsgeschwindigkeiten siehe K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Kap. I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

Zur Prüfung wird Gl. (6) zunächst integriert:

$$\frac{K}{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K} - \ln(\sqrt{K^2 + 4Kc} - K) = C + \frac{k_d}{2} t$$

$$Y = C + \frac{k_d}{2} t \quad (7)$$

$$K = \text{Dissoziationskonstante} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)}; C = \text{Integrationskonstante} = Y_{(c=c_0)},$$

c_0 = Anfangskonzentration von 9-Br.

Die Funktion der Konzentration, nämlich Y , wird dann gegen die Zeit aufgetragen. Verwendet man für K den Wert $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$, so erhält man eine lineare Beziehung. Die Annahme, daß der assoziierte Anteil die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, erscheint demnach gerechtfertigt.

Zur unabhängigen experimentellen Ermittlung von K wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von 9-Br in Acetonitril gemessen und nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz K näherungsweise¹⁰⁻¹²⁾ zu $12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ bestimmt. Besser als dieser Wert erfüllt allerdings der Wert $K = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ die geforderte Linearität zwischen Y und t . Den zuletzt genannten Wert erhält man bei Variation von K bis zur minimalen Fehlerquadratsumme der Meßpunkte Y_i , bezogen auf die Gerade gemäß Gl. (7)¹³⁾.

Die Vorstellung, daß der assoziierte Anteil die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, wird auch durch den Einfluß erhärtet, den Tetrabutylammoniumbromid (12-Br) als gleichioniger Zusatz ausübt. Größere Mengen sollten nach dem Massenwirkungs-



gesetz die Dissoziation des Phosphoniumbromids 9-Br weitgehend zurückdrängen ($\alpha \rightarrow 0$) und zur Geschwindigkeitsbeziehung (8) führen.

$$-\frac{dc}{dt} = k_d c \quad (8)$$

Läßt man die Reaktion gemäß Gl. (4) in Gegenwart von 12-Br ablaufen, so beobachtet man eine Beschleunigung (Kurven B bis E in Abb. 2), die sich einem Grenzwert nähern sollte (Kurve A in Abb. 3). Gleichzeitig geht die Konzentrations-Zeit-Kurve bei logarithmischer Auftragung der Konzentration in eine Gerade über (D und E in Abb. 2), wie es Gl. (8) fordert. Dadurch wird erneut die Annahme gestützt, nur der assoziierte Anteil gehe in die Geschwindigkeitsgleichung ein.

¹⁰⁾ J. Barthel, Angew. Chem. **80**, 253 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 260 (1968) (Zusammenfassung).

¹¹⁾ D. F. Evans, C. Zawoyski und R. L. Kay, J. Phys. Chem. **69**, 3878 (1965).

¹²⁾ Chr. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, Kap. 2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.

¹³⁾ Zur Rechenmethode vgl. R. Zurmühl, Praktische Mathematik, Kap. 21, Springer Verlag, Berlin 1965.

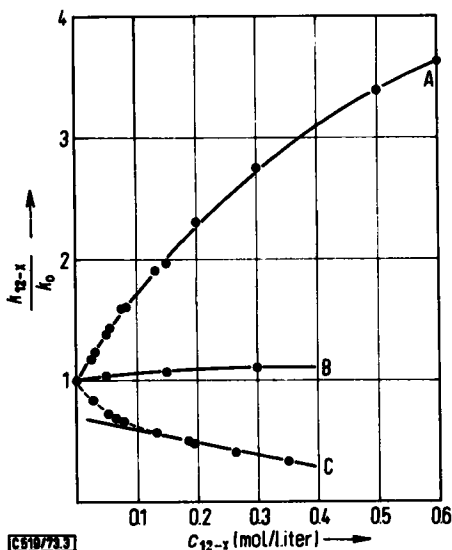


Abb. 3. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_{12-x}}{k_0}$ in Abhängigkeit von verschiedenen Fremdsalzen und Lösungsmitteln bei der Dehydrobromierung von (*p*-Nitrophenacyl)-triphenylphosphoniumbromid mit Chlormethyloxiran ($c = 4.00 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$). $T = 34.9^\circ\text{C}$. A: **12**-Bromid in Acetonitril; B: **12**-Bromid in Chloroform; C: **12**-Perchlorat in Acetonitril. (k_0 = Geschwindigkeitskonstante ohne Fremdsalz; im Lösungsmittel Acetonitril ist k_0 identisch mit k_ψ . k_{12-x} = Geschwindigkeitskonstante in Gegenwart des Fremdsalzes **12-X**)

Um sicher zu gehen, daß es sich hier tatsächlich um einen Massenwirkungseffekt (sekundärer Salzeffekt) und nicht um einen Effekt herrührend von veränderten Aktivitätskoeffizienten handelt (primärer Salzeffekt), wurde auch ein Salz hinzugefügt, dessen Kation und Anion sich von **9-Br** unterscheiden: Tetrabutylammoniumperchlorat (**12-ClO₄**). Die Reaktion wird jetzt verlangsamt (B' bis E' in Abb. 2 und C in Abb. 3), wie man es bei einer Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen erwartet¹⁴⁾. Daraus geht hervor, daß die Beschleunigung durch **12**-Bromid hauptsächlich ein Massenwirkungseffekt ist.

Außerdem legt die Form der Kurve C in Abb. 3 nahe, daß der assoziierte und nicht der dissoziierte Anteil von **9-Br** die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Bei größerer Konzentration an **12-ClO₄** beobachtet man zunächst die erwartete lineare Beziehung¹⁴⁾:

$$k_{12-\text{ClO}_4}/k_0 = 1 - a[\text{12-ClO}_4]$$

$$a = \text{Konstante}$$

Bei sehr kleiner Konzentration ($[\text{12-ClO}_4] \ll [\text{9-Br}]$) gilt dagegen die Beziehung nicht mehr, man beobachtet hier eine starke Abnahme des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Konzentration an **12-ClO₄**. Einen ähnlichen Effekt beschreiben bereits *Fainberg* und *Winstein*¹⁵⁾ bei der Acetolyse einiger

¹⁴⁾ I. c. ⁹⁾, Kapitel 5.

¹⁵⁾ A. H. *Fainberg* und S. *Winstein*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2767 (1956).

Tosylate. Er kommt dadurch zustande, daß das Perchlorat-Ion die Stelle des Halogenid-Ions im assoziierten Anteil einnimmt und diesen dadurch deaktiviert.

Auch die Verfolgung der Reaktion in Chloroform weist darauf hin, daß der assoziierte Anteil des Salzes **9-Br** an der Reaktion beteiligt ist. Zum einen erfolgt hierin der Geschwindigkeitsverlauf näherungsweise nach Gl. (8), da das Salz in Chloroform praktisch vollständig assoziiert ist¹⁰). Zum anderen hat das Fremdsalz **12-Br** kaum einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (B in Abb. 3), wiederum wegen der schon vorhandenen weitgehenden Assoziation.

Denkbar wäre auch, daß statt des assoziierten Anteils des Phosphoniumsalzes der dissoziierte Anteil (Konzentration des Kations und Anions je αc) die Geschwindigkeit bestimmt.

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot [\text{Epoxid}] \cdot \alpha c \cdot \alpha c$$

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot K \cdot [\text{Epoxid}] \cdot c(1-\alpha) \quad (9)$$

Zwar führt die Integration von Gl. (9) ebenfalls zu Gl. (7) und damit zu einer Gleichung, die die beobachtete Konzentrations-Zeit-Beziehung richtig wiedergibt. Jedoch spricht die oben diskutierte Form der Kurve C in Abb. 3 dagegen, daß der dissoziierte Anteil der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend ist.

Ebenso denkbar wäre, daß die reaktionsfähigen dissoziierten Halogenid-Ionen (Konz. αc) mit allen Phosphonium-Ionen (dissoziierter Anteil αc ; assoziierter Anteil $c(1-\alpha)$) in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eingehen.

$$-\frac{dc}{dt} = k[\text{Epoxid}] \alpha c [\alpha c + c(1-\alpha)]$$

$$-\frac{dc}{dt} = k [\text{Epoxid}] \cdot \alpha c^2 \quad (10)$$

Gegen die Anwendbarkeit von Gl. (10) spricht die Tatsache, daß deren integrierte Form

$$\frac{2}{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K} + \frac{1}{K} \ln \frac{K(K + \sqrt{K^2 + 4Kc})}{2(\sqrt{K^2 + 4Kc} - K)} = kt + C$$

$$Y' = kt + C \quad (11)$$

nicht die geforderte Linearität zwischen Y' und t gemäß Gl. (11) liefert, welchen K -Wert man auch einsetzt.

Einfluß der Halogenide

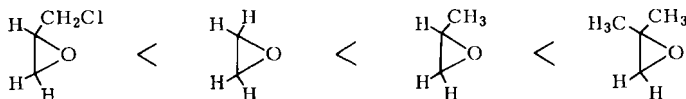
Die Geschwindigkeit, mit welcher das Salz **9-X** dehydrohalogeniert wird, ist geringfügig vom Halogenid X^\ominus abhängig. Man beobachtet eine Abnahme der Anfangssteigung (z. B. der Kurve A in Abb. 2) und damit eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 5% in folgender Reihenfolge:



Das Chlorid reagiert demnach am langsamsten, obwohl hier der assoziierte Anteil am größten ist, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen.

Einfluß von Substituenten am Oxiranring auf die Geschwindigkeit

Dazu wurde die Reaktion gemäß Gl. (4) nicht nur mit Chlormethyloxiran, sondern auch mit anderen Epoxiden durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in folgender Reihenfolge zu:



Danach verlangsamt der Chlormethylrest als Elektronenakzeptor die Dehydrobromierung, während der Methylrest als Elektronendonator diese beschleunigt. Es ist bemerkenswert, daß sich dieser Effekt umkehrt, wenn man statt 9-Br weniger C-H-acide Phosphoniumsalze dehydrohalogeniert. Diese Umkehrung der Reihenfolge demonstriert Abb. 4. So verläuft die Dehydrobromierung des sauren 9-Br ($pK_a = 4.2$) mit Chlormethyloxiran am langsamsten, während das weniger saure 13-Br ($pK_a = 8.8$) mit Chlormethyloxiran am schnellsten reagiert.

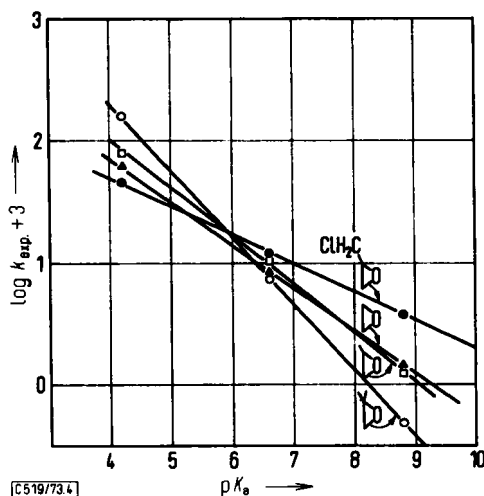
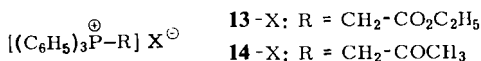


Abb. 4. Beziehung zwischen der C-H-Acidität⁷⁾ der Phosphoniumsalze 9-Br ($pK_a = 4.2$), 14-Br ($pK_a = 6.6$) und 13-Br ($pK_a = 8.8$) und den Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} der Dehydrobromierung mit verschiedenen Epoxiden. Bestimmung von k_{exp} nach Gl. (14). [Epoxid] = $4.13 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$. [Phosphoniumsalz] = $0.035 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$. Lösungsmittel Acetonitril. $T = 34.9^\circ\text{C}$

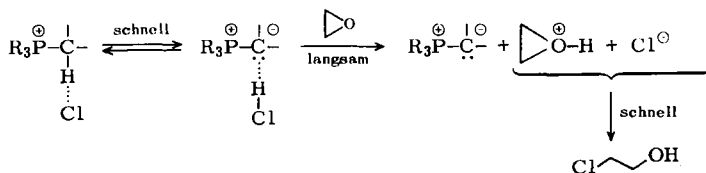
Interpretation

Wie eingangs dargelegt, wird *Benzyl*-triphenylphosphoniumchlorid (2-Cl) so schnell deprotoniert, wie sich das Alkoholat-Ion 5 bilden kann. (*p*-Nitrophenacyl)triphenylphosphoniumchlorid (9-Cl) wird etwa 20 mal schneller deprotoniert (Tab. 4). Das schließt den Alkoholat-Mechanismus aus, da die Deprotonierung durch das Alkoholat-Ion 5 nicht schneller verlaufen kann als die Bildung des Alkoholat-Ions 5.

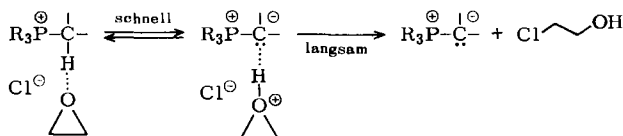
Als Protonenakzeptor kommen nur noch das Halogenid-Ion oder der Sauerstoff des Epoxidringes infrage, da andere Protonenakzeptoren in der Lösung nicht vorhanden sind. Beide sind zwar schwache Basen, aber die Deprotonierung des beträchtlich sauren Salzes 9-X erfordert ohnehin nur eine schwache Base, wie der rasche H/D-Austausch in Deuteriumoxid (ohne zusätzliche Base) zeigt¹⁶. In beiden Fällen sollte die protonierte Form des Epoxidringes geöffnet werden (im folgenden mit „Mechanismus unter sauren Bedingungen“ bezeichnet). Das wird durch Geschwindigkeitsmessungen bestätigt, wonach Chlormethyloxiran langsamer als Oxiran und letzteres langsamer als Methyloxiran reagiert¹⁷⁻¹⁹.

Der kinetische Isotopeneffekt bei der Deprotonierung von 9-J beträgt 1.7 (Tab. 2). Solche kleinen Effekte führt man entweder auf einen unsymmetrischen Übergangszustand²⁰ oder auf intermediäre Komplexe zurück, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden²¹. Unsere kinetischen Untersuchungen können am ehesten mit dem Auftreten solcher Komplexe gedeutet werden. Wir schlagen zwei Mechanismen vor.

Mechanismus 1: Das Halogenid-Ion deprotoniert das Phosphonium-Ion 9 in einer schnellen reversiblen Reaktion^{22a}). Hinweise auf Wasserstoffbrücken in kristallinen Phosphoniumhalogeniden liefern IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen anderer Autoren^{22b, 23}). Dieser Komplex reagiert mit dem Epoxid langsam und praktisch irreversibel zum Ylid.



Mechanismus 2: Es erfolgt schnell reversible Deprotonierung durch das Epoxid, dessen protonierte Form anschließend im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch das Ionenpaar-Halogenid geöffnet wird.



¹⁶) M. Schlosser, Chem. Ber. **97**, 3219 (1964).

¹⁷) Zusammenfassung: R. E. Parker und N. S. Isaacs, Chem. Rev. **59**, 737 (1959).

¹⁸) J. G. Pritchard und F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2667 (1956).

¹⁹) J. K. Addy und R. E. Parker, J. Chem. Soc. **1965**, 645.

²⁰) W. H. Saunders, Survey Progress Chem. **3**, 109 (1966).

²¹) D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, S. 28, Academic Press, London 1965; H. M. Walsborsky und J. M. Motes, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2445 (1970); H. F. Koch, D. B. Dahlberg, A. G. Toczko und R. L. Solsky, ebenda **95**, 2029 (1973).

²²) ^{22a}) In einigen Fällen gelingt es, die Basizität des Halogenid-Ions zur Deprotonierung von Phosphoniumkationen präparativ auszunutzen: G. P. Schiemenz, J. Becker und J. Stöckigt, Chem. Ber. **103**, 2077 (1970). — ^{22b}) G. Aksnes und J. Songstad, Acta Chem. Scand. **18**, 655 (1964).

²³) L. B. Senyavina, V. I. Sheichenko, Yu. N. Sheinker, A. V. Dombrovskii, M. I. Shevchuk, L. U. Barsukov und L. D. Bergel'son, Zh. Obshch. Khim. **37**, 499 (1967) [C. A. **67**, 16491 e (1967)].

Die höhere Reaktivität des assoziierten Anteils des Phosphoniumsalzes gegenüber dem dissoziierten beruht wahrscheinlich auf einem Entropieeffekt: zwei der drei Reaktionspartner sind bereits in unmittelbarer Nähe zueinander.

Die Beobachtung, daß unter den Halogenid-Ionen das am stärksten basische Chlorid-Ion am langsamsten reagiert, spricht allerdings gegen die Halogenide als wirksame Basen. Darum sollte allein dem epoxidischen Sauerstoff die Rolle des Protonenakzeptors zufallen.

Deprotonierung weiterer Salze vom Typ 3-X

Phosphoniumsalze, deren Acidität größer als die von 2-X aber kleiner als die von 9-X ist, sollten sowohl nach dem Alkoholat-Mechanismus als auch nach dem „Mechanismus unter sauren Bedingungen“ reagieren. Diese Annahme wird durch reaktionskinetische Untersuchungen an den Salzen 13-X und 14-X bestätigt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} , ermittelt aus der Anfangssteigung der Dehydrochlorierung mit Chlormethyloxiran unter gleichen Bedingungen (Gl. (14)), liegen zwischen denen

$$-\frac{dc}{dt} = k[\text{Epoxid}](1-\alpha)c + k_1 \cdot [\text{Epoxid}]c$$

$$-\frac{d\ln c}{dt} \cdot \frac{1}{[\text{Epoxid}]} = k(1-\alpha) + k_1 = k_{\text{exp}}. \quad (14)$$

von 2-X und 9-X (Tab. 4). Zieht man von diesen k_{exp} -Werten den k_1 -Wert (siehe Gl. (1) oder (2)) ab, so erhält man zunächst $k(1-\alpha)$ und daraus den Prozentsatz des Phosphoniumsalzes, das nach dem „Mechanismus unter sauren Bedingungen“ rea-

Tab. 4. Prozentsatz Phosphoniumsalz, das nach dem „Mechanismus unter sauren Bedingungen“ reagiert. Epoxid und Lösungsmittel: Chlormethyloxiran.
[Phosphoniumsalz] = 0.035 mol · Liter⁻¹, T = 43.5°C

R in $\text{[(C}_6\text{H}_5)_3\text{P-R]Cl}^\ominus$	pK _a ⁶⁾	$k_{\text{exp}} \cdot 10^3$ (Liter · mol ⁻¹ · min ⁻¹)	$(k_{\text{exp}} - k_1) \cdot 10^3$ (Liter · mol ⁻¹ · min ⁻¹)	$\frac{k_{\text{exp}} - k_1}{k_{\text{exp}}} \cdot 100$ (%)
CH ₂ -C ₆ H ₅	2-Cl >11	9.8	0	0
CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	13-Cl 8.8	17	7.2	42
CH ₂ -COCH ₃	14-Cl 6.6	45	35.2	78
CH ₂ -CO-C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	9-Cl 4.2	≥200	≥190	>95

giert. Dieser Prozentsatz ist übrigens von der Konzentration abhängig, da diese den Dissoziationsgrad und damit den zeitlichen Umsatz ($-dc/dt$) nach dem „Mechanismus unter sauren Bedingungen“ bestimmt. Der Tab. 4 entnimmt man, daß dieser Prozentsatz mit zunehmender Acidität des Phosphoniumsalzes steigt.

Schlußbemerkung

Der Verlauf der Deprotonierung verschiedener Phosphoniumsalze durch Epoxide erscheint plausibel. Schwach C-H-acide Phosphoniumsalze werden nur durch das stark basische Alkoholat-Ion deprotoniert, gebildet aus Epoxid und Halogenid-Ion. Stark C-H-acide Phosphoniumsalze werden dagegen bereits vom eigenen Halogenid-

Ion oder vom Sauerstoff des Epoxidringes deprotoniert und nicht vom Alkoholat-Ion, das sich erst bilden muß. Eine Entscheidung zugunsten Halogenid-Ion oder Epoxid als Base gelang bisher noch nicht.

Die Verfasser danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, Düsseldorf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Reinigung bzw. Herstellung von Verbindungen für die kinetischen Messungen

Zur Reinigung bzw. Darstellung der Oxirane siehe l. c.³⁾. *Chloroform*: chromatographiert an basischem Al_2O_3 (Akt.-St. I). *Acetonitril*: chromatographiert an saurem Al_2O_3 (Akt.-St. I), danach an bas. Al_2O_3 (Akt.-St. I); destilliert über Calciumhydrid²⁴⁾.

Tetrabutylammoniumbromid (12-Br) (Fa. Fluka) und *-perchlorat* (12- ClO_4) (Fa. Eastman) getrocknet über P_4O_{10} bei ca. 1 Torr.

Methyltriphenylphosphoniumchlorid (1-Cl): Aus Methylchlorid und Triphenylphosphin in Benzol bei 100°C und 12 h. Schmp. 217–220°C (aus Dichlormethan durch Tetrachlormethanzusatz). Trocknung bei 120°C/1 Torr, 2 d. [α -D₃]-1-Chlorid nach Lit.¹⁶⁾.

Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (2-Cl) nach Lit.²⁵⁾; Trocknung bei 80°C/1 Torr, 2 d. [α -D₂]-2-Cl nach Lit.¹⁶⁾.

(*p*-Nitrophenacyl)triphenylphosphoniumhalogenide (9-X). *Chlorid*: Man leitet Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von 10¹⁾ in Benzol bis zur Entfärbung⁶⁾. Ausfallendes 9-Cl wird durch Dekantieren vom Lösungsmittel abgetrennt, in chromatographiertem Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von Essigester (chromatographiert über basischem Al_2O_3 , Akt.-St. I) auskristallisiert. Trocknung über P_4O_{10} bei 30°C/1 Torr (2d) liefert Kristalle, Schmp. 144–148°C. *Bromid*: nach Lit.²⁶⁾, Trocknung wie bei Chlorid. *Jodid*: nach Lit.¹⁾; [α -D₂]-9-Jodid aus 9-J durch Umkristallisieren in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$; Deuteriumgehalt lt. NMR 90%. Trocknung der Jodide wie bei Chlorid.

(Äthoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoniumhalogenide (13-X). *Chlorid*: nach Lit.^{27a)}, *Bromid*: nach Lit.^{1,27b)}, Trocknung bei 50°C/1 Torr, 2 d. *Jodid*: Man löst das Chlorid in wenig Wasser und versetzt die heiße Lösung mit einer siedenden wäßr. KJ-Lösung. Das ausfallende Jodid wird über P_4O_{10} im Exsiccator getrocknet. Zers. bei 175°C (aus Dichlormethan durch Zugabe von Essigester).

[C₂₂H₂₂O₂P]J (475.9) Ber. C 55.50 H 4.63 J 26.73 Gef. C 55.10 H 4.59 J 26.74

[α -D₂]-13-Jodid wie vorstehendes Jodid, jedoch mit D₂O. Die organischen Lösungsmittel werden über bas. Al_2O_3 , Akt.-St. I, gereinigt. NMR (CDCl_3)¹⁶⁾: d 4.86 ($J = 14$ Hz) (rel. Intensität 5); q 6.0 (7) (rel. Intensität 95). Deuterierungsgrad 95%.

Acetyltriphenylphosphoniumhalogenide (14-X). *Chlorid*: nach Lit.²⁷⁾. *Bromid*: nach Lit.²⁸⁾. [α -D₂]-14-Bromid: nach Lit.¹⁶⁾. Trocknung von 14-X: 50°C/1 Torr, 2 d.

²⁴⁾ J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. McGuire und G. R. Padmanabham, Anal. Chem. **34**, 1141 (1962).

²⁵⁾ A. Michaelis und H. von Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 (1885).

²⁶⁾ H. Depoorter, J. Nys und A. van Dormael, Bull. Soc. Chim. Belges **73**, 921 (1964).

²⁷⁾ ^{27a)} W. J. Considine, J. Org. Chem. **27**, 647 (1963). — ^{27b)} G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955).

²⁸⁾ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).

Einwirkung von Alkoholen und Essigsäure auf Ylide

a) Auf (*p*-Nitrophenacyliden)triphenylphosphoran¹⁾ (10): Man löst 42.5 mg 10 in 259 mg (20fache molare Menge) 1,3-Dichlor-2-propanol, füllt mit Acetonitril auf 5 ml auf und untersucht die Lösung IR-spektroskopisch. Dabei beobachtet man, daß die Carbonylbande des Ylids bei 1600 cm⁻¹ von genau gleicher Intensität ist, wie die des Ylids in einer entsprechenden, alkoholfreien Lösung. Der Vergleich zeigt zusätzlich kein Auftreten einer Salzbande im Bereich um 1700 cm⁻¹.

b) Auf (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran: Man löst das Ylid mit der 20fachen molaren Menge Trifluoräthanol in Acetonitril und vergleicht die Intensität der Carbonylbande des Ylids, hier bei 1620 cm⁻¹, mit der einer gleichkonzentrierten aber alkoholfreien Lösung des Ylids in Acetonitril. Auch in diesem Fall beobachtet man keinen Unterschied.

Erst eine Mischung des Ylids mit der zweifachen molaren Menge Essigsäure in Acetonitril ergibt einen deutlichen Intensitätsschwund der Carbonylbande des Ylids.

Leitfähigkeitsmessungen

Das Phosphoniumsalz wird in einem 85:15-Gemisch (v/v) Acetonitril und Tetrahydrofuran (über Calciumhydrid destilliert) gelöst. Diese Mischung besitzt etwa den gleichen ϵ -Wert wie die im kinetischen Experiment verwendeten 4 M Lösungen der Epoxide in Acetonitril. Man bestimmt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration (Bereich 0.001 bis 0.03 mol · Liter⁻¹). K wird graphisch nach

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K \cdot \Lambda_{\infty}^2} c \cdot \Lambda + \frac{1}{\Lambda_{\infty}}$$

ermittelt.

Konkurrenzversuche

Man füllt in ein NMR-Röhrchen 567.2 mg 1-Chlor-3,3-dideuterio-2,3-epoxypropan³⁾ (6) (6.00 mmol) und 159.2 mg Benzaldehyd (1.50 mmol) und löst darin die weiter unten angegebenen Mengen an Phosphoniumsalz. Die Lösung wird in einem Wasserbad bei 43.5°C solange erhitzt, bis sich das Verhältnis der Signalfächen nicht mehr ändert. Der Anteil A der Alkoholat-Ionen 7, die als Protonenakzeptor wirken, beträgt in Prozent ausgedrückt

$$A = \frac{a}{a + 2b} \cdot 100,$$

wobei a die Fläche zweier olefinischer Signale des gebildeten Alkens und b die Fläche der von der CH₂-Gruppe herrührenden Signale des gebildeten 1-Chlor-1,1-dideuterio-2,3-epoxypropan (8) bei $\tau = 7.0-7.5$ bedeuten.

1-Cl: 69.8 mg (0.223 mmol); Reaktionsdauer ca. 4000 min; Bestimmung der Fläche der CH₂-Signale des Styrols bei $\tau = 4-5$ ppm.

2-Cl: 389 mg (1.00 mmol); 180 min; Fläche des Signals des olefinischen Protons bei $\tau = 3.3$ (*cis*-Isomeres) wird mit 100/78 multipliziert zwecks Einbeziehung des *trans*-Isomeren (*cis:trans* = 78:22 laut GC).

13-Cl: 385 mg (1.00 mmol); 90 min; Fläche des Protonensignals an C-2 des *trans*-3-Phenylpropensäure-äthylesters wird mit $2 \cdot \frac{100}{91}$ multipliziert (*cis:trans* = 91:9). Ergebnisse in Tab. 3.

Kinetische Messungen

Verfolgung der Dehydrochlorierung von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (2-Cl)

a) *NMR-spektroskopisch mit trans-1,2-Dichloräthen als Standard*: Man wiegt in ein 5-ml-Meßkölbchen ca. 100 mg 2-Cl (0.052 mol/Liter), ca. 37 mg *trans*-1,2-Dichloräthen (0.076 mol/Liter) und 43 mg Benzaldehyd (0.081 mol/Liter) [oder 290 mg Benzaldehyd (0.54 mol/Liter) oder 330 mg *p*-Chlorbenzaldehyd (0.47 mol/Liter)] und füllt mit Chlormethyloxiran (**4**) auf, wozu man 5.82 g (12.6 mol/Liter) benötigt. Ein Teil der Lösung wird in ein NMR-Röhrchen übergeführt und die Reaktion bei der Temperatur des NMR-Probenraumes (43.5°C laut Messung mit einem NTC-Widerstand*) anhand der Signalfächen bei $\tau = 3.45$ (olefinische Protonen von *cis*-Stilben) und bei $\tau = 3.80$ (Standard) verfolgt. Die Konzentration des gebildeten *gesamten* Stilbens zur Zeit t (c_t , Stilben) beträgt:

$$F_{\infty, cis\text{-Stilben}} \triangleq c_0$$

$$F_t, cis\text{-Stilben} \triangleq c_t, \text{Stilben}$$

$$c_t, \text{Stilben} = c_0 \frac{F_t, cis\text{-Stilben}/F_t, \text{Standard}}{F_{\infty, cis\text{-Stilben}}/F_{\infty, \text{Standard}}}$$

c_0 = Konzentration von 2-Cl laut Einwaage; $F_t, cis\text{-Stilben}$ bzw. $F_{\infty, cis\text{-Stilben}}$ = Fläche des Signals bei $\tau = 3.45$ zur Zeit t bzw. ∞ (erreicht durch 8 stdg. Erhitzen auf 80°C); $F_t, \text{Standard}$ bzw. $F_{\infty, \text{Standard}}$ = Fläche des Signals bei 3.80 zur Zeit t bzw. ∞ .

Die Konzentration von 2-Cl zur Zeit t beträgt

$$c_t, 2\text{-Cl} = c_0 - c_t, \text{Stilben}$$

und ist in Abb. 1 gegen die Zeit aufgetragen.

Zur Bestimmung des kinetischen Isotopeneffektes wiegt man statt 2-Cl 0.102 g [α -D₂]-2-Cl ein und verfährt wie vorstehend.

b) *IR-spektroskopisch*: Man wiegt in ein 5-ml-Meßkölbchen 50.9 mg 2-Cl (0.0162 mol/Liter) und 77.2 mg Benzaldehyd (0.146 mol/Liter) und füllt mit **4** auf. Ein Teil der Lösung wird in eine IR-Küvette (Schichtdicke 0.5 mm; NaCl-Fenster) übergeführt, deren Temperaturkonstanz durch einen angeschlossenen Thermostaten auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ gewährleistet ist. Man ermittelt zunächst die Konzentration des gebildeten 1,3-Dichlor-2-propanols durch Messung der Intensität der OH-Valenzschwingung bei 3482 cm⁻¹ unter Zuhilfenahme einer Eichkurve (1,3-Dichlor-2-propanol in **4** gelöst) und errechnet daraus die Konzentration von 2-Cl nach

$$c_t, 2\text{-Cl} = c_0 - c_t, 1,3\text{-Dichlor-2-propanol}$$

Verfolgung der Dehydrochlorierung von Methyltriphenylphosphoniumchlorid (1-Cl)

Man wiegt in einen 5-ml-Meßkolben ca. 480 mg 1-Cl (0.30 mol/Liter) {bzw. 485 mg [α -D₃]-1-Cl (0.30 mol/Liter)} ein und löst das Salz in ca. 4.5 ml Chlormethyloxiran durch Erwärmen auf. Der wieder erkalteten Lösung fügt man ca. 400 mg Benzaldehyd (0.75 mol/Liter) zu und füllt mit Chlormethyloxiran auf 5 ml auf. Ein Teil dieser Lösung wird in einem NMR-Röhrchen durch einen Thermostaten auf $71 \pm 0.1^\circ\text{C}$ gehalten und etwa alle 60 min zur Aufnahme eines NMR-Spektrums kurz herausgenommen. Man verfolgt die Styrolbildung durch Integration der Signalfäche des Aldehydprotons bei $\tau = 0.0$ ppm und der olefinischen Methylenprotonen des Styrols bei $\tau = 4.5$ ppm (bzw. des olefinischen Methinprotons des [β -D₂]Styrols bei $\tau = 3.3$ ppm). Die Styrolkonzentration c_t, Styrol des zur Zeit t gebildeten Styrols beträgt

*) Widerstand mit negativem Temperaturkoeffizienten vom Typ Miniatur NTC Valvo
R₂₅ = 1000 Ω .

$$c_t, \text{Styrol} = c_0 \cdot \frac{F_t, \text{Styrol}}{2F_t, \text{Benzaldehyd} + F_t, \text{Styrol}}$$

und beim $[\beta\text{-D}_2]\text{Styrol}$

$$c_t, [\beta\text{-D}_2]\text{Styrol} = c_0 \cdot \frac{F_t, [\beta\text{-D}_2]\text{Styrol}}{F_t, \text{Benzaldehyd} + F_t, [\beta\text{-D}_2]\text{Styrol}}$$

c_0 = Benzaldehydkonz. gemäß Einwaage, F_t, Styrol = Fläche der olefinischen Methylenprotonen zur Zeit t ; $F_t, \text{Benzaldehyd}$ = Fläche des Aldehydprotons des Benzaldehyds zur Zeit t ; $F_t, [\beta\text{-D}_2]\text{Styrol}$ = Fläche des olefinischen Methinprotons zur Zeit t . Danach dient die Fläche $2F_t, \text{Benzaldehyd} + F_t, \text{Styrol}$ als Standard.

Verfolgung der Dehydrohalogenierung der Salze vom Typ 3-X

a) *Dehydrohalogenierung von (p-Nitrophenacyl)triphenylphosphoniumchlorid (9-Cl), Acetonyltriphenylphosphoniumchlorid (14-Cl) und (Äthoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoniumchlorid (13-Cl) in Epichlorhydrin als Lösungsmittel und Reaktionspartner*

α) 9-Cl. Man löst ca. 150 mg 9-Cl in 5 ml 4 (0.065 M Lösung) und verfolgt die Dehydrochlorierung bei 43.5°C IR-spektroskopisch an der Zunahme der Bandenintensität der OH-Schwingung des gebildeten 1,3-Dichlor-2-propanols bei 3475 cm^{-1} . Die dazu gehörenden Konzentrationen werden an einer Eichkurve (Alkohol gelöst in 4) abgelesen.

β) 14-Cl. Man löst ca. 150 mg 14-Cl in 0.30 ml CHCl_3 und füllt mit 4 auf 5 ml auf (0.085 M Lösung). Die Reaktion wird wie vorstehend verfolgt. Zur Herstellung der Eichkurve verwendet man 0.3 Volumenteile CHCl_3 und 4.7 Volumenteile 4.

γ) 13-Cl. Man löst ca. 155 mg 13-Cl in 5 ml 4 (0.080 M Lösung) und beobachtet die Ylidbande bei 1620 cm^{-1} . Zur Herstellung der Eichkurve löst man $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ²⁹⁾ in 4. Ergebnisse in Tab. 4.

b) Dehydrohalogenierung von 9-X in Acetonitril

Man füllt in ein 5-ml-Kölbchen 2.00 ml der Lösung A (4.165 g 9-Br oder 3.799 g 9-Cl oder 4.566 g 9-J in 50 ml CH_3CN), 2.00 ml der Lösung B (1 mol Epoxid aufgefüllt auf 100 ml mit CH_3CN) und 1.00 ml CH_3CN . Einen Teil dieser Mischung ($[\text{Epoxid}] = 4.00 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$, $[\text{9-X}] = 0.066 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$) überführt man in eine IR-Küvette (NaCl-Fenster, Schichtdicke 0.5 mm, $T = 34.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$) und beobachtet die Abnahme der Bandenintensität der C=O-Valenzschwingung bei 1695 cm^{-1} ab ca. 0.05 $\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$. Bei der Anfertigung der Eichgeraden sind die geringen Eigenabsorptionen des Epoxids und des entstehenden Ylids 10 bei 1695 cm^{-1} durch gesonderte Einwaagen zu berücksichtigen. Die Gesamtdurchlässigkeit³⁰⁾ ($D_{\text{ges.}}$) bei 1695 cm^{-1} beträgt:

$$D_{\text{ges.}, 1695} = D_{9\text{-Br}, 1695} \cdot D_{\text{Epoxid}, 1695} \cdot D_{10, 1695}$$

Zur Untersuchung des Einflusses von 10, 12-Br und 12-ClO₄ werden diese Verbindungen in der Lösung A gelöst. Der Einfluß von 4 wird durch Änderung der Konzentration von 4 in Lösung B bestimmt.

Ergebnisse in Abb. 2, 3 und 4 und Tab. 2.

c) Dehydrobromierung von 9-Br in Chloroform

Man verwendet Chloroform als Lösungsmittel und verfährt wie unter b). Ergebnis in Abb. 3.

d) Dehydrohalogenierung von 13-X und 14-X in Acetonitril

Man verfährt wie unter b). Ergebnisse in Abb. 4 und Tab. 2.

²⁹⁾ D. B. Denney und St. T. Ross, J. Org. Chem. 27, 998 (1962).

³⁰⁾ I. Kössler, Methoden der Infrarotspektroskopie in der chemischen Analyse, S. 88, Akad. Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G., Leipzig 1961.