

Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen, V¹⁾

Zur Bildung von *gem*-Dihalogenocyclopropanen aus Halogenoformen und Epoxiden – Hinweis auf ein Chlordifluormethanid-Ion

Wolfgang Kimpenhaus²⁾ und Joachim Buddrus*

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie,
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

Eingegangen am 3. November 1975

2-Halogenalkanolat-Ionen, gebildet aus Epoxiden und Halogenid-Ionen (Gl. (1)), katalysieren den H-D-Austausch zwischen den Halogenoformen CHXY_2 ($\text{X,Y} = \text{Cl, F}$) und CDBr_3 , wie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen (Gl. (5) und Tab. 2). Die Beobachtung, daß auch ein H-D-Austausch zwischen CHClF_2 und CDBr_3 stattfindet, deutet auf die Existenz des kurzlebigen Carbanions Chlordifluormethanid hin. Das daraus gebildete Difluorcarben reagiert mit 2,3-Dimethyl-2-buten umso schneller zur Cyclopropanverbindung, je höher die Alkenkonzentration ist. Diese Abhängigkeit zeigt, daß Difluorcarben Parallelreaktionen eingeht: 1. mit dem Alken, 2. mit Chlorid-Ionen (nachgewiesen durch Austausch von ³⁵Cl gegen ³⁷Cl in Chlordifluormethan, Gl. (10)) und 3. mit weiteren nucleophilen Verbindungen (Kurve B in Abb. 1).

Basic Behavior of Epoxides in the Presence of Halide Ions, V¹⁾

On the Formation of *gem*-Dihalogenocyclopropanes from Haloforms and Epoxides – Indication for a Chlorodifluoromethanide Ion

2-Halogenoalkoxide ions, formed from epoxides and halide ions, catalyse the H-D exchange between haloforms CHXY_2 ($\text{X,Y} = \text{Cl, F}$) and CDBr_3 , as shown by ¹H n.m.r. spectroscopy (eq. (5) and tab. 2). The observation that the H-D exchange takes place even with CHClF_2 and CDBr_3 indicates the existence of the short-living carbanion chlorodifluoromethanide. The emerging difluorocarbene reacts with 2,3-dimethyl-2-butene, the rate of this reaction being increased by increasing alkene concentration. This dependence shows that difluorocarbene enters parallel reactions: 1. with the alkene, 2. with chloride ions (proved by displacement of ³⁵Cl against ³⁷Cl in chlorodifluoromethane, eq. (10)), and 3. with some other nucleophilic compounds (curve B in fig. 1).

In früheren Arbeiten^{3,4)} und in der vorstehenden¹⁾ haben wir gezeigt, daß Dihalogen-carbene aus Halogenoformen erzeugt werden können, sofern Epoxide und Halogenid-

¹⁾ IV. Mitteil.: M. Kamel, W. Kimpenhaus und J. Buddrus, Chem. Ber. 109, 2351 (1976), vorstehend.

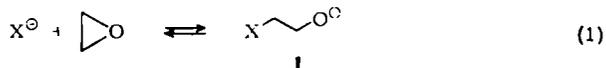
²⁾ Teil der Dissertation von W. Kimpenhaus, Univ. Dortmund 1974; Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl.

³⁾ J. Buddrus und F. Nerdel, D. B. P. 1 198 355 (1963) [Chem. Zentralbl. 137, 18–2333 (1966)].

⁴⁾ F. Nerdel und J. Buddrus, Tetrahedron Lett. 1965, 3585.

Ionen vorhanden sind. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, Fragen zu beantworten, die den Ablauf dieser Reaktion betreffen.

1. Wird das Halogenoform durch das Halogenid-Ion⁵⁻⁷⁾, das Epoxidmolekül oder das Alkanolat-Ion I [Gl. (1)] deprotoniert?



2. Führt die Deprotonierung des Halogenoforms Chlordifluormethan zunächst zum Carbanion CClF_2^{\ominus} und daraus zum Difluorcarben (Gl. (2) und (3)) oder *synchron* zum Difluorcarben (Gl. (4)), wie es nach *Hine et al.*⁸⁾ in wäßrigem Alkali geschieht?



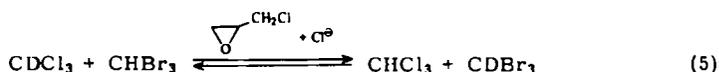
3. Weshalb erfolgt die Bildung von Dihalogencyclopropanen aus Halogenoformen und Epoxiden vergleichsweise langsam (mehrständiges Erhitzen auf 50–150°C), während die Bildung von Dihalogencyclopropanen aus Halogenoformen und herkömmlichen Basen (Alkanolaten) vergleichsweise schnell verläuft (in einigen Minuten bei 0°C)?

4. Warum kommt die Reaktion zum Stillstand (typische Ausbeuten 50–80%), obwohl noch Ausgangsverbindungen vorhanden sind?

Zur Beantwortung dieser Fragen führten wir die im folgenden beschriebenen Isotopenaustauschexperimente (Wasserstoff gegen Deuterium; ³⁵Chlor gegen ³⁷Chlor) und kinetische Messungen durch.

Untersuchung des H-D-Austausches zwischen Halogenoformen

Löst man äquimolare Mengen deuteriertes Chloroform und Bromoform in (Chlormethyl)oxiran, welches Tetra-*n*-butylammoniumchlorid enthält, so tritt ein H-D-Austausch ein. Die NMR-spektroskopische Verfolgung zeigt, daß sich hierbei ein 1 : 1-Gleichgewicht einstellt (Gl. (5)).



Der Austausch unterbleibt, wenn man nur (Chlormethyl)oxiran oder nur Tetra-*n*-butylammoniumchlorid verwendet (Tab. 1, Nr. 2 und 3) oder wenn man zwar dieses Salz einsetzt, statt (Chlormethyl)oxiran aber *p*-Dioxan wählt (Tab. 1, Nr. 4), obwohl letzteres basischer⁹⁾ als ersteres ist. Offensichtlich wird der H-D-Austausch allein durch

⁵⁾ J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. 106, 1648 (1973).

⁶⁾ J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. 107, 2062 (1974).

⁷⁾ Zusammenfassung: J. Buddrus, Angew. Chem. 84, 1173 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 1041 (1972).

⁸⁾ J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der Organischen Chemie, II. Aufl., Kap. XXIV, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

⁹⁾ R. J. Gitter in S. Patai, The Chemistry of the Ether Linkage, Kap. IX, S. 373, Interscience, New York, 1967.

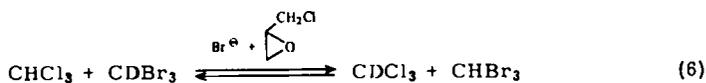
Alkanolat-Ionen entsprechend 1 katalysiert. Mit 2,2-Dimethyloxiran verläuft der Austausch erwartungsgemäß langsamer (Tab. 1, Nr. 5), da Alkylsubstituenten im Vergleich zum Chlormethyl-Substituenten die nucleophile Ringöffnung erschweren⁵⁾.

Tab. 1. H-D-Austausch zwischen deuteriertem Chloroform und Bromoform (je 4.1 mmol) durch Epoxide und Tetra-n-butylammoniumchlorid gemäß Gl. (5). $T = 43.5^\circ\text{C}$

Nr.	Epoxid bzw. Dioxan	(mmol)	(n-C ₄ H ₉) ₄ NCl (mmol)	Zeit (min)	gebildete Menge CHCl ₃ (Mol-%) ^{a)}
1		6.4	0.35	20	40
2		6.4	0.00	60	0
3	—	0.0	0.35	60	0
4		6.4	0.35	60	0
5		6.4	0.35	30	19

a) $\frac{m_{\text{CHCl}_3}}{m_{\text{CHCl}_3} + m_{\text{CHBr}_3}} \cdot 100$; 50 Mol-% CHCl₃ entsprechen einem 1 : 1-Gleichgewicht (Gl. (5)).

Um den H-D-Austausch quantitativ zu erfassen, wurde dieser zwischen den Halogenoformen CHCl₃, CHCl₂F bzw. CHClF₂ als Wasserstoff-Spender und CDBr₃ als Deuterium-Spender untersucht. Als Katalysator dienen (Chlormethyl)oxiran und Tetra-n-butylammoniumbromid, welches sich leichter reinigen läßt als das entsprechende Chlorid. Die NMR-spektroskopisch ermittelte Konzentrationsabnahme des Chloroforms gemäß Gl. (6) erfolgt – bei konstanter Konzentration des Katalysators – nach



einem überraschend einfachen Geschwindigkeitsgesetz, nämlich nach Gl. (9). Diese Gleichung folgt aus Gl. (8), die für Gleichgewichtsreaktionen vom Typ Gl. (7) gilt, deren Hin- und Rückreaktion jeweils nach der zweiten Ordnung verlaufen¹⁰⁾.



In unserem Fall ist A = CHCl₃ (bzw. CHCl₂F; CHClF₂), B = CDBr₃, C = CDCl₃ (bzw. CDCl₂F; CDCF₂) und D = CHBr₃. Für [A]₀ = [B]₀, [C]₀ = [D]₀ = 0 und [C]_t = $\frac{1}{2}$ A₀ gilt Gl. (8)¹⁰⁾.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - 2[C]_t} = 2[A]_0 \cdot k \cdot t. \quad (8)$$

¹⁰⁾ K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Kap. I, S. 67, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

Aus Gl. (8) folgt für $[A]_0 = [\text{CHCl}_3]_0$ und $[C]_t = [\text{CDCl}_3]_t = [\text{CHCl}_3]_0 - [\text{CHCl}_3]_t$, die Gl. (9).

$$\ln \frac{[\text{CHCl}_3]_0}{2[\text{CHCl}_3]_t - [\text{CHCl}_3]_0} = 2[\text{CHCl}_3]_0 \cdot k \cdot t. \quad (9)$$

Trägt man den Ausdruck der linken Seite der Gl. (9) gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade.

Verringert man die Konzentration des Salzes, so verringert sich proportional dazu die H-D-Austauschgeschwindigkeit (Nr. 1–5 in Tab. 2). Die Ordnung bezüglich der Konzentration des Salzes beträgt deshalb eins oder liegt unter Berücksichtigung des Meßfehlers von $\pm 10\%$ zumindest nahe bei eins.

Tab. 2. Halbwertszeiten $\tau^{(1)}$ und Geschwindigkeitskonstanten k für den Austausch von H gegen D zwischen einigen Halogenoformen ($c_0 = 1.75 \text{ M}$) und Deuteriobromoform ($c_0 = 1.75 \text{ M}$), katalysiert durch (Chlormethyl)oxiran ($c_0 = 8.50 \text{ M}$) und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ bei 43.5°C

Nr.	Halogenoform	Konzentrationen		$\tau^{(1)}$ (min)	k	
		Halogenoform (M)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ (M)		$\left(\frac{10^2 \cdot \text{Liter}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right)$	$\left(\frac{\text{Liter}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}\right)$
1	CHCl_3	1.75	0.326	2.7	7.35	0.225
2	CHCl_3	1.75	0.236	4.1	4.85	0.205
3	CHCl_3	1.75	0.172	6.1	3.25	0.190
4	CHCl_3	1.75	0.105	8.5	2.33	0.225
5	CHCl_3	1.75	0.053	15.5	1.28	0.238
6	CHCl_2F	1.80	0.326	40	0.48	0.014
7	CHClF_2	1.81	0.326	240	0.08	0.0023

⁽¹⁾ Die Zeit τ für den halben Umsatz ergibt sich aus dem Konzentrations-Zeit-Diagramm bei der Konzentration $c_t = \frac{1}{2}(c_0 + c_\infty)$.

Die Ordnung bezüglich der Konzentration des Epoxids haben wir nicht bestimmt, da das Epoxid nicht nur als Katalysator (zusammen mit dem Salz), sondern auch als Lösungsmittel dient. Zu erwarten ist eine Ordnung von 1, wie wir sie bereits bei der Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen⁵⁾ und Phosphoniumsalzen⁶⁾ beobachtet haben.

Der Austausch gelingt außer zwischen CHCl_3 und CDBr_3 auch zwischen den Fluor enthaltenden Halogenoformen CHCl_2F und CHClF_2 einerseits und CDBr_3 andererseits. Besonders interessant erscheint der H-D-Austausch an CHClF_2 ¹¹⁾, da derselbe in wäßrigem Alkali nicht beobachtet werden konnte⁹⁾. Auch diese Austauschvorgänge verlaufen nach der Geschwindigkeitsgleichung entsprechend (9). Aus den k -Werten der Tab. 2 (Nr. 1, 6, 7) ergibt sich folgender relativer Reaktivitätsabfall:

¹¹⁾ Die Bildung von CDCIF_2 wurde nicht nur indirekt beobachtet (NMR-Registrierung von CHBr_3), sondern inzwischen auch direkt (Registrierung der Masse $52 = \text{CDF}_2^{\oplus}$).

$$\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{F} > \text{CHClF}_2 \gg \text{CHF}_3^{12)}$$

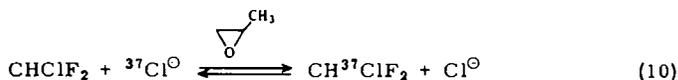
$$k_{\text{rel}}: \quad 1000 \quad 65 \quad 11$$

$$\left(k_{\text{rel}} = 1000 \cdot \frac{k_{\text{CHXY}_2}}{k_{\text{CHCl}_3}} \right)$$

Substitution des Chlors in Chlordifluormethan durch ^{37}Cl Chlor

Der vorstehend beschriebene H-D-Austausch an Chlordifluormethan legt das intermediäre Auftreten eines Chlordifluormethanid-Ions gemäß Gl. (2) nahe. Um zu prüfen, ob dieses Carbanion auch reversibel gemäß Gl. (3) zerfällt, haben wir seine Entstehung in Gegenwart von ^{37}Cl Chlorid untersucht.

Löst man Chlordifluormethan und Tetra-*n*-butylammoniumbromid in (Brommethyl)-oxiran und erhitzt die Lösung 3 Tage lang auf 40°C , so bildet sich Bromdifluormethan (^1H -NMR-spektroskopischer Nachweis). Allerdings ist die gebildete Menge gering – vgl. exp. Teil. Deshalb haben wir einen Austausch ^{35}Cl gegen ^{37}Cl in der Hoffnung untersucht, hier einen höheren Substitutionsgrad zu erreichen. Dazu wurde ein Gemisch aus Chlordifluormethan, Methyloxiran und Tetra-*n*-butylammoniumchlorid (molares Verhältnis 1 : 5 : 1) in 2 verschiedenen Ansätzen erhitzt (2 h, 60°C). Im ersten Ansatz wurde ein Chlorid verwendet, dessen Isotope die natürliche Zusammensetzung besaßen, $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3,08$, im zweiten Ansatz ein Chlorid mit der Zusammensetzung $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 0,11$. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Chlordifluormethan gaschromatographisch abgetrennt und massenspektroskopisch untersucht. Das Verhältnis der Bruchstücke der Massen 67 ($\text{CH}^{35}\text{ClF}_2$) und 69 ($\text{CH}^{37}\text{ClF}_2$) beträgt aus dem ersten Ansatz 3,00 (theoretisch 3,08) und aus dem zweiten Ansatz 1,13 (zu erwarten bei Gleichgewichtseinstellung des gesamten eingesetzten Chlors 0,74). Demnach hat ein weitgehender Chloraustausch gemäß Gl. (10) stattgefunden.



Einfluß der Konzentration von 2,3-Dimethyl-2-buten auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses, den Alkene auf die Geschwindigkeit einerseits der Abnahme von Chlordifluormethan, andererseits der Zunahme von *gem*-Difluorcyclopropan ausüben, wurde das besonders elektrophile Alken 2,3-Dimethyl-2-buten verwendet. Abnahme und Zunahme sind in getrennten Ansätzen untersucht worden.

Die Abnahme der Konzentration an Chlordifluormethan konnte NMR-spektroskopisch an Hand des Protonensignals verfolgt werden und ist in Abb. 1 (Kurve A) gezeigt. Die Tatsache, daß auch in Abwesenheit von Alken Chlordifluormethan verbraucht wird (Kurve B), zeigt, daß das Difluorcarben Nebenreaktionen eingeht.

¹²⁾ Auch zwischen CHF_3 und CDBr_3 tritt ein H-D-Austausch ein (Bildung von CHBr_3), wenn auch erst nach mehreren Wochen (Raumtemp.).

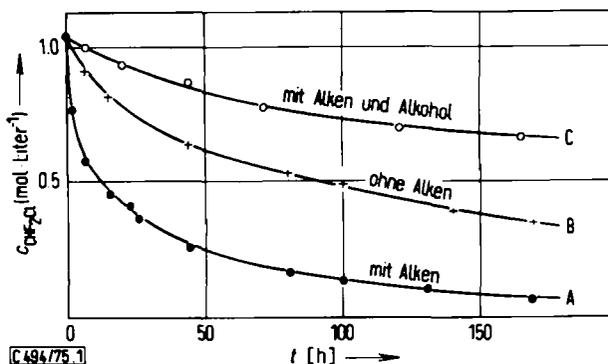


Abb. 1. Abnahme der Konzentration von Chlordifluormethan mit der Zeit. Die Lösung enthielt Chlordifluormethan, (Chlormethyl)oxiran ($c_0 = 3.70 \text{ M}$), Tetra-*n*-butylammoniumchlorid ($c_0 = 0.435 \text{ M}$) und gegebenenfalls weitere Verbindungen. Kurve A: Lösung enthielt zusätzlich 2,3-Dimethyl-2-buten ($c_0 = 1.09 \text{ M}$). Kurve B: Lösung enthielt keine zusätzlichen Verbindungen. Kurve C: Lösung enthielt zusätzlich 2,3-Dimethyl-2-buten ($c_0 = 1.09 \text{ M}$) und 1,3-Dichlor-2-propanol ($c_0 = 1.10 \text{ M}$). Reaktionstemperatur 71.0°C

Die Zunahme der Konzentration von *gem*-Difluortetramethylcyclopropan, gebildet aus Difluorcarben und 2,3-Dimethyl-2-buten, wurde NMR-spektroskopisch an Hand der Signalfächen der CH_3 -Gruppen des Cyclopropanringes in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Anfangsgeschwindigkeit steigt nun um das 1.8-fache, wenn die Anfangskonzentration des Alkens um das 3.6-fache erhöht wird. Die Ordnung bezüglich der Konzentration des Alkens liegt demnach zwischen null und eins.

Tab. 3. Geschwindigkeit der *gem*-Dihalogenocyclopropanbildung aus 2 mmol Halogenoform, 2 mmol 2,3-Dimethyl-2-buten, 10 mmol (Chlormethyl)oxiran und 0.33 mmol Tetra-*n*-butylammoniumchlorid bei 43.5°C

Nr.	Halogenoform	Umsatz ^{a)} nach 2 h	Umsatz ^{a)} nach 20 h	gebildetes <i>gem</i> -Dihalogenocyclopropan
1	CHCl_3	0.2	2.7	
2	CHCl_2F	4.4	18	
3	CHClF_2	9.0	34	

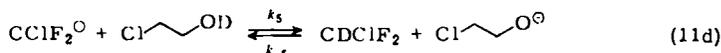
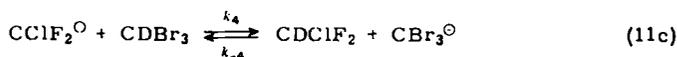
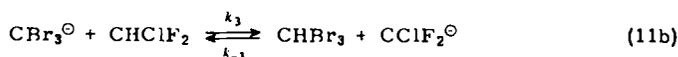
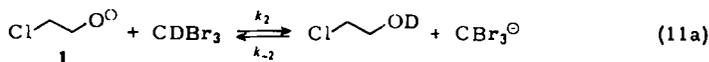
^{a)} Umsatzbestimmung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nach $U_t (\text{Mol-}\%) = \frac{F_{t,\text{Cycl}}}{F_{t,\text{Cycl}} + F_{t,\text{Alken}}} \cdot 100$ (vgl. Exp. Teil).

Einfluß des Halogens im Halogenoform auf die Bildungsgeschwindigkeit der *gem*-Dihalogenocyclopropane

Die Geschwindigkeit, mit der sich *gem*-Dihalogenotetramethylcyclopropane aus Halogenoformen, Oxiranen und 2,3-Dimethyl-2-buten bilden, hängt auch vom Halogen des Halogenoforms ab. Tab. 3 zeigt, daß die Geschwindigkeit (hier ausgedrückt im Umsatz innerhalb einer definierten Zeit) umso größer ist, je mehr Fluoratome das Halogenoform enthält: $\text{CHCl}_3 < \text{CHCl}_2\text{F} < \text{CHClF}_2$. *gem*-Difluortetramethylcyclopropan wird schon bei 43,5°C in beträchtlicher Menge gebildet (Umsatz 34%).

Interpretation

Für den H-D-Austausch zwischen Deuteriobromoform und Chlordifluormethan (bzw. Dichlorfluormethan, Trichlormethan) schlagen wir folgenden Ablauf vor:

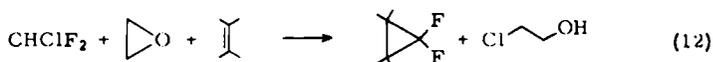
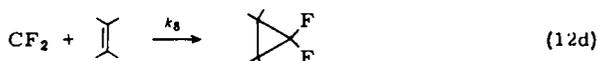
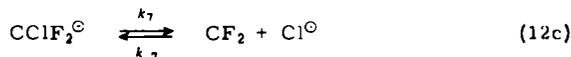
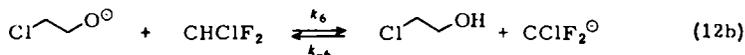
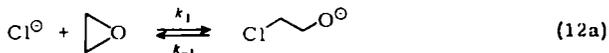


Die Deprotonierung wird allein durch das Alkanolat-Ion 1 eingeleitet (Gl. (11a)), Oxiran oder Chlorid-Ionen sind dazu nicht imstande. Es folgen H- (bzw. D-)Übertragungen zunächst zwischen dem Tribrommethanid-Ion und Chlordifluormethan (Gl. (11b)) und darauf zwischen dem Chlordifluormethanid-Ion und Deuteriobromoform bzw. 2-Chloräthan-[D]ol Gl. (11c,d). Die angegebene Reihenfolge erscheint nach den Untersuchungen von *Hine* et al.⁸⁾ gerechtfertigt, wonach der H-D-Austausch zwischen D_2O und Halogenoform CHX_3 umso schneller verläuft, je weiter unten das Halogenatom X in der 7. Hauptgruppe steht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung von CHBr_3 (bzw. CDClF_2) gemäß Reaktionsfolge (11) dürfte die Deprotonierung des Chlordifluormethans durch ein Tribrommethanid-Ion gemäß k_3 (Gl. (11b)) sein. Dies zeigt die Abnahme der Geschwindigkeit des durch Epoxid und Halogenid katalysierten H-D-Austausches entsprechend der Folge $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{F} > \text{CHClF}_2 \gg \text{CHF}_3$. Die Ordnung eins, mit welcher die Konzentration der beiden Halogenoforme in die Geschwindigkeitsbeziehung (9), die analog auch für den H-D-Austausch zwischen CHClF_2 und CDBr_3 gilt, eingehen, erscheint hiermit vereinbar. Es gelang uns nicht, umgekehrt aus der komplizierten Reaktionsfolge (11) die Geschwindigkeitsbeziehung (9) (jetzt CHClF_2 statt CHCl_3) herzuleiten.

Es ist überraschend, daß zwischen Chlordifluormethan und [D]Bromoform der H-D-Austausch tatsächlich zu beobachten ist, da derselbe nach *Hine* et al.⁸⁾ zwischen Chlordifluormethan und Deuteriumoxid nicht eintritt. Vermutlich hat das Chlordifluormethanid-Ion in einem aprotischen Lösungsmittel (wie Oxiran) eine vergleichsweise lange Lebensdauer, während es in einem protischen synchron mit seiner Entstehung zerfällt (Gl. (4)).

Zu dem gleichen Ergebnis kamen kürzlich *Burton* und *Wheaton*¹³⁾, welche zeigten, daß man das bislang unbekannte Chlordifluormethanid-Ion aus Chlordifluoressigsäuremethylester und Lithiumchlorid in Hexamethylphosphorsäuretriamid erzeugen und mit reaktiven Ketonen abfangen kann.

Für die Bildung von *gem*-Difluorcyclopropanen schlagen wir folgenden Ablauf vor, der auch für die Bildung anderer *gem*-Dihalogenocyclopropane gelten sollte:



Das Chlordifluormethanid-Ion zerfällt reversibel gemäß Gl. (12c) in Difluorcarben und Chlorid-Ion. Die Reversibilität haben wir durch die Addition von Bromid- und ³⁷Chlorid-Ionen belegt, wobei Bromdifluormethan und Chlordifluormethan entstehen. Daß Chlorid-Ionen in höherem Maße als Bromid-Ionen addiert werden, spricht für eine von X abhängige Stabilität des Carbanions $\text{CF}_2\text{X}^\ominus$. Diese ist umso größer, je weiter oben das Halogenatom in der 7. Hauptgruppe steht⁶⁾.

Hine et al.¹⁴⁾ stellten bereits fest, daß Difluorcarben, erzeugt durch Decarboxylierung von Chlordifluoressigsäure in wäßrigem Medium, weitaus schneller Fluorid-Ionen als Chlorid-Ionen addiert, wobei im ersten Fall zunächst das Trifluormethanid-Ion und daraus Fluoroform und im zweiten Fall direkt Chlordifluormethan entstehen sollen.

Die Beobachtung, daß die Konzentration von 2,3-Dimethyl-2-buten die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion beeinflusst, überrascht zunächst, da Reaktionen zwischen Dihalogenocarbenen und Alkenen bei Raumtemperatur und darüber viel schneller als diejenigen Reaktionen verlaufen, aus denen Dihalogencarben hervorgeht. So verläuft die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen (Bromdichlormethyl)phenylquecksilber und Cycloocten bei 39°C unabhängig von der Konzentration des Alkens¹⁵⁾ (langsamer Zerfall der metallorganischen Verbindung und schnelle Reaktion des Dichlorcarbens mit Cycloocten). Offensichtlich reagiert Difluorcarben, erzeugt nach der Epoxid-Methode, nicht nur mit dem Alken, sondern parallel dazu auch mit anderen

¹³⁾ D. J. Burton und G. A. Wheaton, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6787 (1974).

¹⁴⁾ J. Hine und D. C. Duffey, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1131 (1959).

¹⁵⁾ Zusammenfassung: D. Seyferth, Acc. Chem. Res. **5**, 65 (1972).

Molekülen oder Ionen. Hierzu zählen Chlorid-Ionen (das zeigt das ^{37}C Chlorisotopenexperiment) und andere nucleophile Verbindungen der Lösung (das zeigen Kurve B in Abb. 1 und die isolierten Nebenprodukte bei der Herstellung von *gem*-Difluorcyclopropanen¹⁾). Der Bruchteil der Difluorcarben-Moleküle, die sich in *gem*-Difluorcyclopropane umwandeln, beträgt nur

$$k_8 \cdot [\text{Alken}] / (k_8 \cdot [\text{Alken}] + k_{-7} \cdot [\text{Cl}^\ominus] + \sum_i k_{N_i} \cdot [N_i])$$

($[N_i]$ bedeutet die Konzentration einer bestimmten nukleophilen Verbindung) und ist somit von der Konzentration des Alkens abhängig. Bereits Köbrich et al.¹⁶⁾ stellten fest, daß die Ausbeute an *gem*-Dichlorcyclopropan mit steigender Konzentration an Alken wächst, was darauf beruht, daß Dichlorcarben (gebildet aus LiCCl_3 bei -73°C) nicht nur mit Alken, sondern auch mit LiCl reagiert.

Die Zunahme der Geschwindigkeit der *gem*-Dihalogenocyclopropanbildung in Abhängigkeit vom Halogenoform gemäß $\text{CHCl}_3 < \text{CHCl}_2\text{F} < \text{CHClF}_2$ entspricht der Zunahme der Hydrolyse dieser Halogenoforme⁸⁾ und hat vermutlich die gleichen Ursachen.

Die beträchtliche Verlangsamung des Chlordifluormethan-Verbrauchs durch zugefügten Alkohol (Kurve C in Abb. 1) ist auf eine Verringerung der Konzentration an Chlordifluormethanid-Ionen (Reaktion gemäß k_{-6}) zurückzuführen. Da bei der Bildung von *gem*-Dihalogenocyclopropanen nach der Epoxid-Methode stets mindestens äquimolare Mengen Alkohol entstehen, wird verständlich, weshalb die Reaktion unvollständig verlaufen kann.

Nach den vorstehend beschriebenen Untersuchungen möchten wir die in der Einleitung gestellten Fragen wie folgt beantworten.

1. Das Halogenoform wird durch Alkanolat-Ionen, z. B. **1**, deprotoniert.

2. Die Dehydrochlorierung des Chlordifluormethans zu Difluorcarben nach der Epoxid-Methode verläuft wahrscheinlich über das Chlordifluormethanid-Ion und nicht synchron. Damit unterscheidet sich die Dehydrochlorierung von der in wäßrigem Alkali, welche nach Hine et al.⁸⁾ synchron verläuft.

3. Die Bildung von Dihalogenocyclopropanen erfolgt vergleichsweise langsam, da a) die Konzentration des Alkanolat-Ions, z. B. **1**, sehr klein ist und b) das Dihalogencarben nicht nur mit dem Alken, sondern auch mit den Halogenid-Ionen reagiert.

4. Die Bildung von Dihalogenocyclopropanen verläuft unvollständig, da der bei der Reaktion gebildete Alkohol den Reaktionsablauf hemmt.

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

Experimenteller Teil

Reinigung und verwendete Geräte: Reinigung der Epoxide, der Tetra-*n*-butylammoniumhalogenide und des Acetonitrils vgl. Lit.⁵⁾ Tetraphenylarsoniumchlorid (Fa. Merck), 4,3% Kristallwassergehalt, konnte durch 2tägiges Trocknen über P_4O_{10} ($110^\circ\text{C}/1$ Torr) und anschließendes zweimaliges Kristallisieren aus CHCl_3 (chromatographiert über bas. Al_2O_3) durch Zusatz von

¹⁶⁾ G. Köbrich, H. Büttner und E. Wagner, *Angew. Chem.* **82**, 177 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 169 (1970).

absol. Diäthyläther wasserfrei erhalten werden. Reinigung von Chloroform und Bromoform über basischem Aluminiumoxid. Deuteriochloroform und -bromoform wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Chlordifluormethan („Frigen 22“) und Dichlordifluormethan („Frigen 21“) wurden gasförmig durch CaCl_2 getrocknet und bei -78°C kondensiert. – Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät Varian A-60-A, die massenspektroskopischen mit dem Gerät CH-7, Fa. Varian MAT.

Versuche zum H-D-Austausch zwischen Halogenoformen

Qualitative Untersuchung: In einem NMR-Röhrchen mischt man 97 mg (0.35 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid, 1.04 g (4.10 mmol) Bromoform, 482 mg (4.10 mmol) [D]Chloroform und 592 mg (Chlormethyl)oxiran oder 460 mg 2,2-Dimethyloxiran (jeweils 6.4 mmol) und stellt durch wenige Tropfen Acetonitril ein Volumen von 1.3 ml ein. Man verfolgt bei 43.5°C die Bildung von ^1H -Chloroform an Hand der Flächenzunahme des Signals bei $\delta = 7.8 \text{ ppm}^{17)}$ und die Abnahme von ^1H -Bromoform an Hand der Flächenabnahme des Signals bei $\delta = 7.3 \text{ ppm}$. Die gebildete Menge ^1H -Chloroform zur Zeit t (gemessen in Mol-%) errechnet man wie folgt:

$$m_{\text{CHCl}_3} (\text{Mol-}\%) = \frac{F_{t,\text{CHCl}_3}}{F_{t,\text{CHCl}_3} + F_{t,\text{CHBr}_3}} \cdot 100$$

m_{CHCl_3} : gebildete Menge ^1H -Chloroform in Mol-%; F_{t,CHCl_3} und F_{t,CHBr_3} : Flächen der Signale des Chloroforms und Bromoforms zur Zeit t . – Ergebnisse in Tab. 1.

Quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit vom Halogenoform und der Salzkonzentration

a) CHCl_3 : In ein NMR-Röhrchen füllt man 925 mg (10.0 mmol) (Chlormethyl)oxiran, 239 mg (2.00 mmol) Chloroform, 508 mg (2.00 mmol) Deuteriochloroform und löst darin 124 mg (0.385 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid. Das Entstehen von ^1H -Bromoform verfolgt man ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration der Signalfäche von CHCl_3 und CHBr_3 bei $\delta = 7.0$ bis $8.0 \text{ ppm}^{17)}$. Die Lösung besitzt die Temperatur des NMR-Probenraumes⁶⁾, nämlich 43.5°C . Nach Beendigung der Messung wird das Volumen der Lösung durch Auswiegen des gleichen Volumens destillierten Wassers bestimmt. Die Konzentration an ^1H -Bromoform zur Zeit t ist gegeben durch:

$$[\text{CHBr}_3]_t = \frac{m_0}{V} \cdot \frac{F_{t,\text{CHBr}_3}}{F_{t,\text{CHCl}_3} + F_{t,\text{CHBr}_3}}$$

m_0 = eingewogene Menge an CHCl_3 in mmol; V = Probenvolumen = 1.5 ml; F_{t,CHBr_3} und F_{t,CHCl_3} sind die Flächen der Signale von CHBr_3 und CHCl_3 zur Zeit t . – Ergebnisse in Tab. 2.

b) CHFCl_2 : Man verfährt wie unter a), jedoch mit 1126 mg einer Mischung aus 18.5 g (0.20 mol) (Chlormethyl)oxiran und 4.1 g (0.040 mol) CHCl_2F . Die von a) abweichende Wägemethode führt zu einer genaueren Wägung der gasförmigen Komponente und wurde bei allen folgenden Versuchen entsprechend angewandt. Das NMR-Röhrchen wird nach dem Einwiegen zugeschmolzen, damit CHFCl_2 (Sdp. $9^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$) während des Meßvorganges nicht entweicht. – Ergebnisse in Tab. 2.

c) CHF_2Cl : Man verfährt wie unter b), jedoch mit 1098 mg einer Mischung aus 18.5 g (0.20 mol) (Chlormethyl)oxiran und 3.5 g (0.040 mol) CHFCl_2 . – Ergebnisse in Tab. 2.

d) **Abhängigkeit von der Salzkonzentration:** Man verfährt wie unter a), jedoch mit 88 mg (0.273 mmol), 63.6 mg (0.197 mmol), 38.6 mg (0.120 mmol) oder 19.3 mg (0.060 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid. – Ergebnisse in Tab. 2.

¹⁷⁾ Infolge Anwesenheit von Chlorid-Ionen sind die Halogenoformsignale geringfügig zu tiefem Feld verschoben, vgl. R. D. Green und J. S. Martin, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3659 (1968).

Versuche zum Austausch des Chlors in Chlordifluormethan

a) *Austausch durch Bromid-Ionen*: In einem NMR-Röhrchen werden 685 mg (5.00 mmol) (Brommethyl)oxiran, 322 mg (1.00 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid, 288 mg (3.33 mmol) Chlordifluormethan und 510 mg (2.00 mmol) Bromoform gemischt und auf 60°C erwärmt (Thermostat). Nach 6 d zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ein Triplett, welches gegenüber dem Signal des CHF₂Cl um ca. 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Die Kopplungskonstante ²J_{FH} = 59.5 Hz identifiziert diese Substanz als CHF₂Br¹¹. Die Gleichgewichtskonzentration des CHF₂Br ([CHF₂Br]_G) beträgt 15%, bezogen auf die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Difluorhalogenmethane. Dies entspricht einer Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Br}^-]_G [\text{CHF}_2\text{Cl}]_G}{[\text{Cl}^-]_G [\text{CHF}_2\text{Br}]_G} \approx 6$$

b) *Austausch durch Chlorid-Ionen der Masse 37*

α) *Darstellung von Tetra-n-butylammonium-[³⁷Cl]chlorid*: 500 mg (8.36 mmol) Natrium-[³⁷Cl]-chlorid (bezogen von der Fa. Amersham-Buchler, Braunschweig) mit 90.36 Mol-% ³⁷Chlor werden in ca. 150 ml Wasser gelöst und mit Hilfe des Kationenaustauschers Amberlite IR-120 (Fa. Serva, Heidelberg) in [³⁷Cl]Salzsäure übergeführt. Die wäßrige Lösung neutralisiert man mit 0.1 N Tetra-n-butylammoniumhydroxid (gelöst in 2-Propanol/Methanol) gegen Phenolphthalein und engt i. Wasserstrahlvak. zur Trockne ein. Ausb. 2.32 g (> 98%).

β) *Austausch*: Man wiegt in ein kleines Röhrchen (z. B. NMR-Probenröhrchen, 5 mm Durchmesser) 27.8 mg (0.10 mmol) Tetra-n-butylammonium-[³⁷Cl]chlorid bzw. das Chlorid mit natürlicher Isotopenzusammensetzung und je 37.65 mg (0.50 mmol und 0.10 mmol) einer Mischung, hergestellt aus 29.0 g Propylenoxid und 8.65 g Chlordifluormethan, kühlt mit Trockeneis/Aceton, schmilzt ab und erwärmt 2 h auf 60°C. Danach wird das Chlordifluormethan gaschromatographisch getrennt (gepackte Säule, belegt mit Squalan) und massenspektroskopisch untersucht. MS: m/e = 88 (1.2%, CH³⁷ClF₂); 86 (1.4, CH³⁵ClF₂); 69 (8.0, CH³⁷ClF); 67 (9.0, CH³⁵ClF); 51 (100, CHF₂); 50 (5, CF₂). – Das Intensitätsverhältnis I₈₆/I₈₈ sowie I₆₇/I₆₉ ergibt sich bei 4 Messungen im Mittel zu 1.13 ± 0.04.

Einfluß der Konzentration von 2,3-Dimethyl-2-buten auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Konzentrationsabnahme von Chlordifluormethan

a) *Mit 2,3-Dimethyl-2-buten als Difluorcarbenabfänger*: Man mischt in einem NMR-Röhrchen 322 mg (1.00 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid, 130 mg (1.23 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester (als Bezugssubstanz), 210 mg (2.50 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten und 1.00 g einer Mischung aus 39.4 g (Chlormethyl)oxiran und 10.8 g Chlordifluormethan. Die Lösung enthält damit 787 mg (8.50 mmol) Epoxid und 215 mg (2.50 mmol) Halogenoform. Mit wenigen Tropfen Acetonitril wird ein Volumen von 2.3 ml eingestellt und das Röhrchen abgeschmolzen. Man mißt den Verbrauch von Chlordifluormethan an Hand der Abnahme der Fläche des Signals bei δ = 8.2 ppm relativ zum Standard bei δ = 5.0 ppm. Die Konzentration [CHClF₂]_t zur Zeit t ist gegeben durch:

$$[\text{CHClF}_2]_t = \frac{m_0}{2.3} \cdot \frac{F_{t,\text{CHClF}_2}}{F_{t,\text{Standard}}}$$

m₀ = eingewogene Menge an CHClF₂ (mmol); F_{t,CHClF₂} und F_{t,Standard} = Flächen des CHClF₂-Signals bzw. des Standardsignals von IIC(OCH₃)₃. Ergebnis in Abb. 1, Kurve A.

b) *Ohne Alken*: Man verfährt wie unter a), jedoch ohne den Zusatz von 2,3-Dimethyl-2-buten. Ergebnis in Abb. 1, Kurve B.

c) *Unter Zusatz von 1,3-Dichlor-2-propanol*: Man verfährt wie unter a), setzt jedoch 323 mg (2.50 mmol) 1,3-Dichlor-2-propanol hinzu. Ergebnis in Abb. 1, Kurve C.

Konzentrationszunahme von *gem*-Difluortetramethylcyclopropan: In einem NMR-Röhrchen werden 76.1 mg (0.18 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid, 1293 mg einer Mischung aus 11.6 g (0.125 mol) (Chlormethyl)oxiran und 1.33 g (0.015 mol) Chlordifluormethan und eine bestimmte Menge an 2,3-Dimethyl-2-buten gemischt, das Röhrchen abgeschmolzen und auf 71.0°C erwärmt. Man mißt die Zunahme von *gem*-Difluortetramethylcyclopropan und die Abnahme von 2,3-Dimethyl-2-buten aus den Flächen ihrer Methylsignale bei $\delta = 1.0$ und 1.5 ppm. Die Konzentration des Cyclopropanes zur Zeit t , $[\text{Cycl}]_t$, beträgt:

$$[\text{Cycl}]_t = \frac{m_0}{V} \cdot \frac{F_{t,\text{Cycl}}}{F_{t,\text{Alken}} + F_{t,\text{Cycl}}}$$

Mit 129 mg (1.53 mmol) Einwaage an Alken beträgt die Anfangssteigung $1.03 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter · min, mit 35.8 mg (0.426 mmol) Einwaage $0.57 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter · min.

Einfluß des Halogens im Halogenoform auf den Umsatz zu *gem*-Dihalogenocyclopropanen

Bildung von *gem*-Dihalogenetetramethylcyclopropan: In einem NMR-Röhrchen werden 2.00 mmol Chloroform (oder Dichlorfluormethan, oder Chlordifluormethan), 168 mg (2.00 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten, 925 mg (10.0 mmol) (Chlormethyl)oxiran und 91.7 mg (0.33 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumchlorid gemischt und auf 43.5°C erhitzt. Die Bildung von *gem*-Dihalogenetetramethylcyclopropan wird ^1H -NMR-spektroskopisch an Hand der Flächenzunahme der CH_3 -Signale bei $\delta = 1.2$ ppm (oder 1.05 oder 0.90 ppm) und der Flächenabnahme der CH_3 -Signale bei 1.7 ppm verfolgt. Der Umsatz U_t (gemessen in Mol-%) zur Zeit t beträgt:

$$U_t (\text{Mol. \%}) = \frac{F_{t,\text{Cycl}}}{F_{t,\text{Alken}} + F_{t,\text{Cycl}}} \cdot 100$$

$F_{t,\text{Cycl}}$ und $F_{t,\text{Alken}}$ bedeuten Flächen der Methylsignale des *gem*-Dihalogenetetramethylcyclopropanes bzw. des Alkens. Ergebnis in Tab. 3.

[494/75]