

Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen, VI<sup>1)</sup>

## Basenkatalysierter Halogenaustausch zwischen Halogenoformen

Wolfgang Kimpenhaus<sup>2)</sup> und Joachim Buddrus\*

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

Eingegangen am 1. Juli 1976

CHX<sub>3</sub> und CHY<sub>3</sub> tauschen ihre Halogenatome X und Y aus, sofern Alkanolat-Ionen in geringer Konzentration vorhanden sind (Gl. (3)); die Alkanolat-Ionen bilden sich bei der Reaktion zwischen Halogenid-Ionen und Epoxiden (Gl. (2)). Neben diesem neuartigen Austauschvorgang beobachtet man zwei bereits bekannte, nämlich den basenkatalysierten H-D-Austausch zwischen CHX<sub>3</sub> und CDY<sub>3</sub> und den Halogenaustausch zwischen CHX<sub>3</sub> und Y<sup>⊖</sup> (Halogenid-Ionen). Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch NMR-Spektroskopie lassen vermuten, daß beide Halogenaustauschvorgänge über Dihalogen-carbene verlaufen. – Der Halogenaustausch zwischen Halogenoformen gestattet die Darstellung der Halogenoforme CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>I und CHBrI<sub>2</sub>.

### Basic Behavior of Epoxides in the Presence of Halide Ions, VI<sup>1)</sup>

#### Base-catalyzed Halogen Exchange between Haloforms

CHX<sub>3</sub> and CHY<sub>3</sub> exchange their halogen atoms X and Y, if alkanolate ions are present in small concentration (equation (3)); the alkanolate ions are formed by the reaction between halide ions and epoxides (equation (2)). Besides this novel exchange phenomenon two other already known ones are observed, namely the base-catalyzed H-D exchange between CHX<sub>3</sub> and CDY<sub>3</sub>, and the exchange of halogen between CHX<sub>3</sub> and Y<sup>⊖</sup> (halide ions). Measurements of rate by n.m.r. spectroscopy indicate that those exchange phenomena involving halogen proceed *via* dihalogen-carbenes. – The exchange of halogen between haloforms permits the preparation of the haloforms CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>I, and CHBrI<sub>2</sub>.

Kürzlich führten wir Untersuchungen<sup>1)</sup> zum Ablauf der Bildung von Dihalogen-cyclopropanen aus Alken, Halogenoform, Epoxid und Halogenid<sup>3-5)</sup> durch. Dabei stießen wir auch auf Austauschvorgänge, die nur teilweise in unmittelbarem Zusammenhang mit der Dihalogen-cyclopropan-Bildung stehen und über die wir deshalb gesondert berichten.

<sup>1)</sup> V. Mittel.: W. Kimpenhaus und J. Buddrus, Chem. Ber. 109, 2370 (1976).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von W. Kimpenhaus, Univ. Dortmund 1974; neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG, D-4370 Marl.

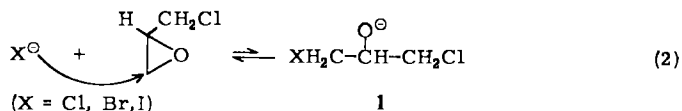
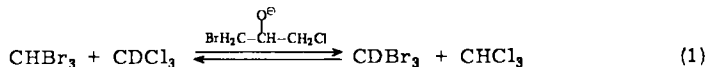
<sup>3)</sup> F. Nerdel und J. Buddrus, Tetrahedron Lett. 1965, 3585.

<sup>4)</sup> P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. 100, 1858 (1967).

<sup>5)</sup> Zusammenfassung: J. Buddrus, Angew. Chem. 84, 1173, (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 1041 (1972).

## H-D-Austausch zwischen Halogenoformen

Löst man Bromoform und Deuteriochloroform in (Chlormethyl)oxiran, welches Tetra-*n*-butylammoniumbromid enthält, so beobachtet man den Austausch von Wasserstoff und Deuterium. Hierbei stellt sich das Gleichgewicht (1) ein.



Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Messung zeigt, daß sich ein 1:1-Gleichgewicht mit der Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = 2.7 \text{ min}^{1)}$  einstellt (Anfangskonzentrationen siehe Exp. Teil).

Der Austausch unterbleibt, wenn man nur (Chlormethyl)oxiran oder nur Tetra-*n*-butylammoniumbromid verwendet. Offensichtlich sind für den Austausch die mit diesen beiden Verbindungen im Gleichgewicht befindlichen Alkanolat-Ionen **1**<sup>6)</sup> verantwortlich.

## Austausch von Halogen zwischen Halogenoformen

Nach Beendigung der Einstellung des Gleichgewichtes (1) beobachtet man ein neues anderes Gleichgewicht, das sich allerdings weitaus langsamer einstellt. Hierbei *wechseln Chlor und Brom ihre Plätze*. Aus Bromoform und Chloroform (statt Deuteriochloroform hier verwendet) bilden sich Dibromchlormethan und Bromdichlormethan.



Auch diese Reaktion ist umkehrbar. Die NMR-spektroskopische Messung der Einstellung des Gleichgewichtes (3) ist in Abb. 1 gezeigt. Daraus ergibt sich eine Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = 440 \text{ min}$  (Anfangskonzentrationen wie beim H/D-Austauschexperiment). Der Austausch gemäß Gl. (3) tritt ebenso ein, wenn man statt Tetra-*n*-butylammoniumbromid das Iodid verwendet.

Außer dem Halogenoformpaar  $\text{CHBr}_3/\text{CHCl}_3$  reagiert auch das Paar  $\text{CHBr}_3/\text{CHI}_3$  unter Halogenaustausch. Mit dieser Reaktion kann man auf einfache Weise Dibromchlormethan und Bromdichlormethan, ferner Dibromiodmethan und Bromdiiodmethan herstellen. Die Trennung der einzelnen Trihalogenmethane gelingt durch fraktionierte Destillation, die Ausbeuten liegen zwischen 20 und 30%. Dagegen konnte kein Halogenaustausch zwischen Iodoform und Chloroform, ferner zwischen Bromoform und Chlordifluormethan beobachtet werden.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Halogenid-Ionen, ferner verschiedener Epoxide auf das Gleichgewicht gemäß Gl. (3) wurden die Halogenide  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^\oplus\text{X}^\ominus$  (X = Cl, Br, I) und die Epoxide Oxiran und (Chlormethyl)oxiran herangezogen. Als Halogenoformpaar diente nicht Chloroform/Bromoform, sondern Bromoform/Iodoform, da hier der Austausch schneller verläuft.

<sup>6)</sup> J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. **106**, 1648 (1973).

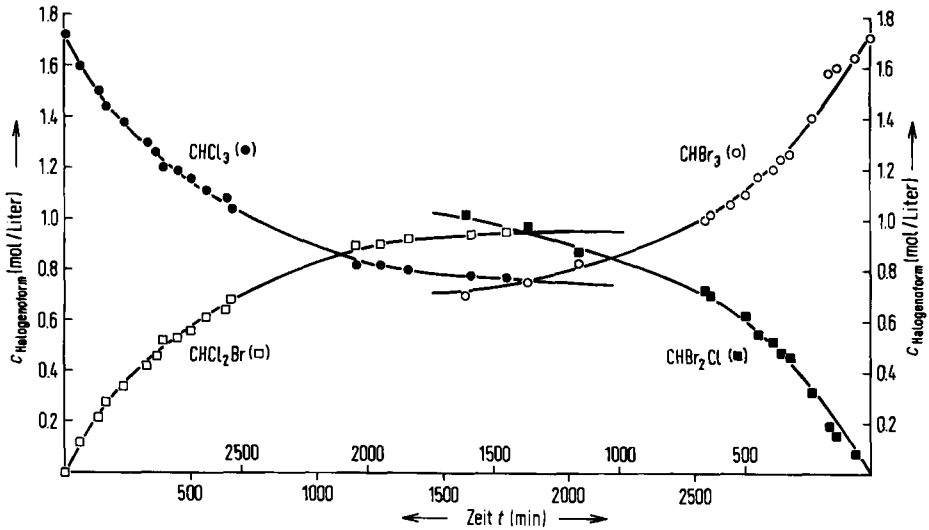


Abb. 1. Änderung der Halogenoformkonzentrationen mit der Zeit. Halogenoforme:  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$ .  $[(\text{Chlormethyl})\text{oxiran}] = 8.50 \text{ M}$ ;  $[\text{Tetra-n-butylammoniumbromid}] = 0.326 \text{ M}$ ;  $T = 43.5^\circ\text{C}$ . Zur Vermeidung der Überlagerung von Meßpunkten werden zwei Ordinatenachsen und eine doppelt beschriftete Abszissenachse verwendet. Die Zahlen oberhalb der Abszissenachse beziehen sich auf die Abnahme von  $\text{CHBr}_3$  und die Zunahme von  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  und die Zahlen unterhalb dieser Achse auf die Abnahme von  $\text{CHCl}_3$  und die Zunahme von  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ .

Tab.: Einfluß des Halogenid-Ions  $\text{X}^\ominus$  in  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^\oplus\text{X}^\ominus$  auf die Geschwindigkeit des Halogen-austausches zwischen Bromoform und Iodoform. Die Meßlösung besteht zu Anfang ( $t = 0$ ) aus je 100 mmol  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CHI}_3$ , 400 mmol Ethylenoxid und 12 mmol Halogenid.  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$

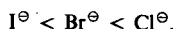
$\text{X}^\ominus$	$t$ (h)	Mol-% <sup>a)</sup> $\text{CHBr}_2\text{I}$	Mol-% <sup>a)</sup> $\text{CHBrI}_2$
$\text{I}^\ominus$	1	11.4	12.0
	4	23.8	24.2
	24	34.1	36.3
	48	34.3	36.4
$\text{Br}^\ominus$	1	25.3	24.0
	4	36.4	31.8
	24	36.8	31.5
	48	37.0	31.3
$\text{Cl}^\ominus$	1	34.0	31.1
	4	33.6	32.0
	24	33.8	32.1

$$a) \frac{n_{\text{CHBr}_2\text{I}} \text{ bzw. } \text{CHBrI}_2 \text{ (in mol)}}{n_{\text{CHBr}_3} + \text{CHBr}_2\text{I} + \text{CHBrI}_2 + \text{CHI}_3 \text{ (in mol)}} \cdot 100$$

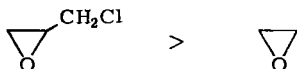
Der Einfluß von Halogenid-Ionen  $\text{X}^\ominus$  auf die Austauschgeschwindigkeit ist in der Tab. wiedergegeben. Nach genügend langer Reaktionszeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, das ungefähr bei

$$[\text{CHBr}_3]_{t \rightarrow \infty} : [\text{CHBr}_2\text{I}]_{t \rightarrow \infty} : [\text{CHBrI}_2]_{t \rightarrow \infty} : [\text{CHI}_3]_{t \rightarrow \infty} \approx 1:2:2:1$$

liegt, und zwar unabhängig vom verwendeten Halogenid  $X^{\ominus}$ . Lediglich die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, steigt mit zunehmender Nucleophilie des Halogenid-Ions<sup>7)</sup> gemäß



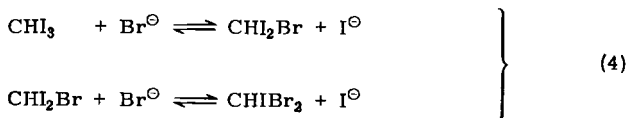
Ähnlich verhalten sich die beiden Epoxide: Sie haben keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts, wohl aber auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit (Chlormethyl)oxiran und Chlorid-Ionen als Katalysator ist der Halogenaustauschvorgang zwischen Bromoform und Iodoform bereits mit dem Lösevorgang des Iodoforms nahezu beendet!



Der Einfluß, den verschiedene Halogenide und Epoxide auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ausüben, deutet daraufhin, daß als Katalysator des Halogenaustausches Alkanolat-Ionen, z. B. **1**, verantwortlich sind<sup>6)</sup>.

### Einbau von Halogenid-Ionen in das Halogenoform

Wie vorstehend erwähnt, tauscht das Halogenoformpaar Chloroform und Iodoform kein Halogen aus. Jedoch beobachtet man in einer Lösung, die außer diesen beiden Verbindungen das Epoxid (Chlormethyl)oxiran und das Salz  $(n-C_4H_9)_4N^{\oplus}Br^{\ominus}$  enthält, einen Einbau von Bromid-Ionen in das Iodoform, wobei sich Bromdiiodmethan und Dibromiodmethan bilden (Abb. 2, Mitte).



Häufig verlaufen der Einbau von Halogenid-Ionen in ein Halogenoformmolekül (im folgenden *Einbau* genannt) und der im vorstehenden Abschnitt beschriebene Austausch von Halogen zwischen Halogenoformen (im folgenden *Austausch* genannt) gleichzeitig. Beide Vorgänge kann man NMR-spektroskopisch verfolgen, wenn ein Salz verwendet wird, dessen Halogen in den beiden Halogenoformen nicht enthalten ist. Die Ergebnisse zeigt Abb. 2. Danach erfolgt der Austausch zwischen  $CHCl_3$  und  $CHBr_3$  mit einer Geschwindigkeit, die vergleichbar mit dem Einbau der Iodid-Ionen ist, da  $CHCl_2Br$  und  $CHClBr_2$  einerseits und  $CHBr_2I$  andererseits in gleicher Menge gebildet werden (Abb. 2, oben). Zwischen  $CHCl_3$  und  $CHI_3$  beobachtet man keinen Austausch, sondern es findet nur Bromid-Ionen-Einbau gemäß Gl. (4) statt (Abb. 2, Mitte). Zwischen  $CHBr_3$  und  $CHI_3$  schließlich verläuft der Austausch viel schneller als der Chlorid-Ionen-Einbau, da nur wenig  $CHClBr_2$  gebildet wird (Abb. 2, unten).

<sup>7)</sup> Zusammenfassung: M. S. Puar, J. Chem. Educ. 47, 473 (1970).

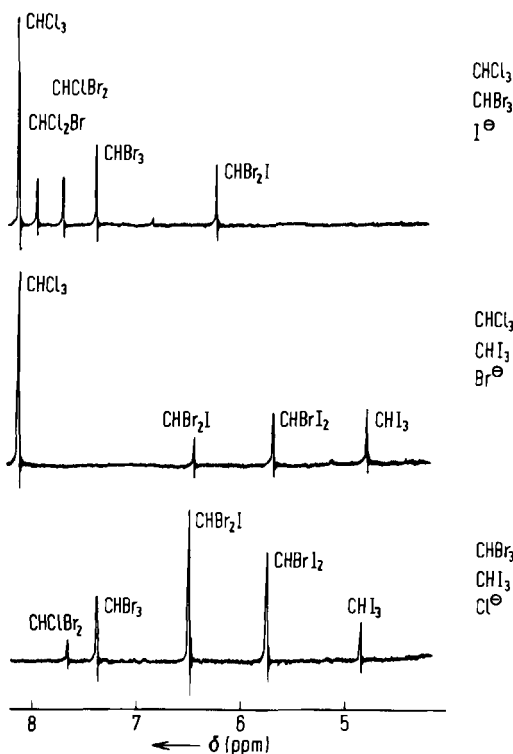


Abb. 2. NMR-Spektrum von Halogenoformgemischen, entstanden durch Halogenaustausch und Halogenid-Einbau nach 24 h bei 43,5°C. Ausgangslösung: je 10 mmol  $\text{CHX}_3^a)$ , 10 mmol  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^\oplus\text{X}^\ominus$  (X = Cl, Br, I) und 50 mmol (Chlormethyl)oxiran

<sup>a)</sup>  $\text{CHI}_3$  löst sich am leichtesten, wenn die anderen Reaktionspartner bereits gelöst sind.

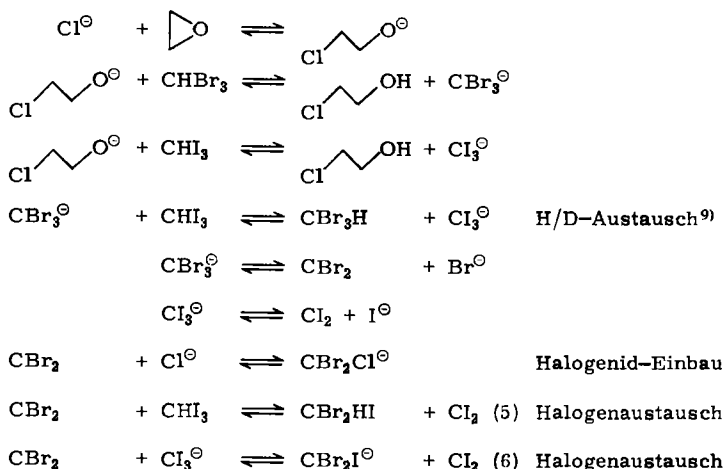
### Interpretation

Wie vorstehend beschrieben, beobachtet man zwischen zwei geeigneten Halogenoformen, die in Halogenid enthaltenden Epoxiden gelöst sind, drei Austauschvorgänge: einen H/D-Austausch, einen Austausch von Halogen zwischen den beiden Halogenoformen und einen Austausch von Halogen in Halogenoform gegen Halogenid-Ionen aus dem Salz. Wir schlagen folgenden Ablauf vor:

Nach dieser Vorstellung wird die Reaktion durch Alkanolat-Ionen eingeleitet, die sich aus Epoxiden und Halogenid-Ionen bilden<sup>6)</sup>. Diese verursachen den H/D-Austausch, der über das Trihalogenmethanid-Ion verläuft. H/D-Austauschvorgänge zwischen Halogenoformen sind zwar noch nicht beobachtet worden, überraschen aber dennoch nicht, da solche zwischen einem Halogenoform und alkalihaltigem Deuteriumoxid bekannt sind<sup>8)</sup>.

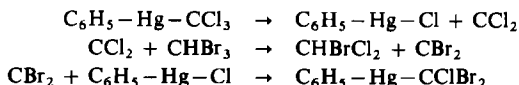
Das Trihalogenmethanid-Ion zerfällt in Dihalogenacarbon (abfangbar durch Alkene<sup>3-5)</sup>) und ein Halogenid-Ion. Umkehrung dieser Reaktion ist für den Einbau von Halogenid-

<sup>8)</sup> J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, S. 503, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1966.



Ionen in Halogenoformen verantwortlich, der bereits von *Hine et al.*<sup>10)</sup> in wäßrigem Medium beobachtet worden ist. Das Dihalogenocarbon reagiert schließlich mit Halogenoform gemäß Gl. (5), wobei der Halogenaustausch eintritt.

Die Annahme, Dihalogenocarbon reagiert mit Halogenoform gemäß Gl. (5), wird durch das folgende Experiment gestützt. Erhitzt man Phenyl(trichlormethyl)quecksilber in überschüssigem Bromoform auf 80°C, so isoliert man neben dem zu erwartenden Tetra-chlorethylen die Verbindungen Chloroform, Bromdichlormethan und Dibromchlor-methan im Verhältnis 3 : 1 : 8.



Da Phenyl(trichlormethyl)quecksilber unmittelbar in Dichlorocarbon zerfällt, ohne daß zwischenzeitlich ein Trichlormethanid-Ion auftritt<sup>11)</sup>, können folglich Carbene mit Halogenoform tatsächlich zu gemischt substituierten Trihalogenmethanen reagieren. Denkbar wäre auch ein Halogenaustausch zwischen den Halogenoformen gemäß Gl. (6). Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit sehr klein, daß zwei Reaktionspartner aufeinander treffen und reagieren, die jeweils nur in äußerst geringer Konzentration vorkommen ( $\text{CX}_2$  und  $\text{CX}_3^\ominus$ )<sup>11a)</sup>.

Weshalb ein Halogenaustausch zwischen den Halogenoformpaaren  $\text{CHCl}_3/\text{CHI}_3$  oder  $\text{CHBr}_3/\text{CHClF}_2$  nicht beobachtet wird, ist unklar. Schließlich sollen die Geschwindigkeiten der drei Austauschvorgänge mit ähnlichen Werten aus der Literatur verglichen werden. Der H/D-Austausch zwischen  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  erfolgt schnell ( $\tau_{1/2} = 2.7$  min), der Halogenaustausch zwischen diesen Halogenoformen unter gleichen Bedingungen

<sup>9)</sup> Sofern man  $\text{CDI}_3$  statt  $\text{CHI}_3$  verwendet; außerdem kann der H/D-Austausch über den Alkohol als Protonendonator erfolgen.

<sup>10)</sup> J. Hine und A. M. Dowell, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2688 (1954).

<sup>11)</sup> Zusammenfassung: D. Seyferth, Acc. Chem. Res. **5**, 65 (1972).

<sup>11a)</sup> Ligandenaustausch zwischen  $\text{Li-CBr}_3$  und  $\text{Li-CCl}_3$ ; G. Köbrich und R. H. Fischer, Chem. Ber. **101**, 3219 (1968).

dagegen langsam ( $\tau_{1/2} = 440$  min). Dieser Geschwindigkeitsunterschied ist von ähnlicher Größenordnung wie derjenige, der beim H/D-Austausch und bei der Hydrolyse von Chloroform, die über Dichlorcarben verläuft, beobachtet wurde<sup>8)</sup>. Man darf daher annehmen, daß auch der Halogenaustausch zwischen Halogenoformen über Dihalogen-carben erfolgt. Außerdem verläuft der Austausch in zwei Fällen (Abb. 2 oben und unten) mit einer Geschwindigkeit, die mit der des Einbaus vergleichbar ist. Da letzterer ebenfalls über Carbene verläuft<sup>8)</sup>, sollte auch der Austausch über Carbene verlaufen.

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

## Experimenteller Teil

Chloroform und Bromoform wurden an basischem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe I, gereinigt. Deuteriochloroform und Iodoform (beide Fa. Merck, Darmstadt) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Reinigung der Epoxide siehe Lit.<sup>6)</sup>. — NMR-Spektren: Gerät Varian A-60-A.

*Verfolgung des H-D-Austausches zwischen  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CDCl}_3$* : Beschreibung des Experiments siehe Lit.<sup>1)</sup>. Die Ausgangskonzentrationen unterscheiden sich von denen, die im Halogenaustauschexperiment zwischen  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  gewählt wurden (nachfolgende Beschreibung), höchstens um den Faktor 2.

*Verfolgung des Halogenaustausches zwischen Chloroform und Bromoform*: In einem NMR-Röhrchen wird eine Lösung aus 925 mg (10.0 mmol) (Chlormethyl)oxiran, 239 mg (2.00 mmol)  $\text{CHCl}_3$ , 506 mg (2.00 mmol)  $\text{CHBr}_3$  und 124 mg (0.383 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid bereit und auf  $43.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$  erwärmt. Man mißt die Bildung von  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  und  $\text{CHClBr}_2$  <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale bei  $\delta = 7.7$  bzw.  $\delta = 7.5$  ppm sowie gleichzeitig die Abnahme von  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  durch Integration der Signale bei  $\delta = 7.8$  bzw. 7.3 ppm.

Die Konzentration eines Halogenoformes zur Zeit  $t$  beträgt:

$$[\text{CHX}_3]_t = \frac{m_0}{V} \cdot \frac{h_t \cdot \text{CHX}_3}{\Sigma h_t}$$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $m_0$  (mmol) =  $m_{0, \text{CHCl}_3}$  (mmol) +  $m_{0, \text{CHBr}_3}$  (mmol) zur Zeit  $t = 0$ ;  $V = 1.15$  ml (Volumen der Lösung, bestimmt durch Auswiegen eines gleichen Volumens destillierten Wassers);  $h_t \cdot \text{CHX}_3$  = Höhe des Integrals des Signals herrührend von  $\text{CHX}_3$  zur Zeit  $t$ ;  $\Sigma h_t$  = Summe der Integralhöhen der Signale aller Halogenoforme zur Zeit  $t$ . Trägt man  $[\text{CHX}_3]_t$  gegen die Zeit auf, erhält man die Kurven in Abb. 1. An den Kurven liest man die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  bei der Konzentration

$$[\text{CHX}_3]_{\tau_{1/2}} = \frac{[\text{CHX}_3]_{t=0} + [\text{CHX}_3]_{t \rightarrow \infty}}{2}$$

ab.  $[\text{CHX}_3]_{t \rightarrow \infty}$  = Konzentration von  $\text{CHX}_3$  nach länger Zeit (ca. 4 d bei  $43.5^\circ\text{C}$ ). Sie beträgt 440 min. Verfolgt man die Konzentrationsänderung über die in Abb. 1 angegebene Zeit hinaus, so gelangt man zu den Gleichgewichtskonzentrationen  $[\text{CHX}_3]_{t \rightarrow \infty}$  oder  $[\text{CHXY}_2]_{t \rightarrow \infty}$ , indem man die Konzentration-Zeit-Kurven gegen  $t \rightarrow \infty$  extrapoliert.

$[\text{CHCl}_3]_{t \rightarrow \infty} = 0.6$  M;  $[\text{CHCl}_2\text{Br}]_{t \rightarrow \infty} = 1.2$  M;  $[\text{CHClBr}_2]_{t \rightarrow \infty} = 1.2$  M;  $[\text{CHBr}_3]_{t \rightarrow \infty} = 0.5$  M.

Bei den gewählten Ausgangskonzentrationen von 1.75 M (Abb. 1) ergibt sich das folgende Verhältnis:

$$[\text{CHCl}_3]_{t \rightarrow \infty} : [\text{CHCl}_2\text{Br}]_{t \rightarrow \infty} : [\text{CHClBr}_2]_{t \rightarrow \infty} : [\text{CHBr}_3]_{t \rightarrow \infty} = 1.0 : 2.0 : 2.0 : 0.8.$$

*Einfluß von Halogenid-Ionen auf die Geschwindigkeit des Halogenaustausches zwischen Bromoform und Iodoform:* In einem Kolben werden 25.3 g (100 mmol)  $\text{CHBr}_3$ , 17.6 g (400 mmol) Ethylenoxid (Oxiran) und 12 mmol Tetra-*n*-butylammonium-halogenid (Iodid, Bromid, Chlorid) gemischt, anschließend 39.3 g (100 mmol)  $\text{CHI}_3$  zugefügt. Das Gemisch wird bei  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Menge (Mol-%) der einzelnen Halogenoforme wird zu den in der Tab. angegebenen Zeiten bestimmt.

*Halogenaustausch zwischen Bromoform und Phenyl(trichlormethyl)quecksilber:* Man löst 384 mg (1.00 mmol) Phenyl(trichlormethyl)quecksilber<sup>12)</sup> in 1.17 g (4.50 mmol) Bromoform und erwärmt 15 h auf  $80^\circ\text{C}$ . Nach Filtrieren wird das Filtrat gaschromatographisch untersucht (Apiezon M + Inhibitor) und mit Hilfe authentischer Proben analysiert:  $\text{CHCl}_3$ :  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ :  $\text{CHClBr}_2 = 3:1:8$  (Flächenverhältnisse der Peaks).

### Präparative Anwendung

1. *Darstellung von Bromdichlormethan und Dibromchlormethan aus Chloroform und Bromoform:* 6.0 g (50 mmol) Chloroform, 13.0 g (50 mmol) Bromoform, 2.0 g (6.2 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid und 17.6 g (400 mmol) Ethylenoxid werden gemischt und 48 h bei ca.  $25^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Bei der Destillation durch eine Spaltrohrkolonne (40 theoret. Böden, Rücklaufverhältnis 1:50) isoliert man nach dem Verdampfen von Ethylenoxid 2.3 g Chloroform, Sdp.  $61$  bis  $62^\circ\text{C}/760$  Torr; 3.2 g Bromdichlormethan (39%<sup>13)</sup>, Sdp.  $89-94^\circ\text{C}/760$  Torr (Lit.<sup>13)</sup>  $90-91^\circ\text{C}$ ), Reinheit 94% laut GC (Apiezon M + Inhibitor),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>14)</sup>:  $\delta = 7.21$  ppm (s); 6.1 g (60%) Dibromchlormethan, Sdp.  $117-123^\circ\text{C}/760$  Torr, Reinheit 95% laut GC (Lit.<sup>14)</sup>  $122^\circ\text{C}/760$  Torr),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>15)</sup>:  $\delta = 7.0$  ppm (s). Bromoform befindet sich im Rückstand.

2. *Darstellung von Dibromiodmethan und Bromdiiodmethan aus Bromoform und Iodoform:* 39.0 g (0.15 mol) Bromoform, 35.2 g (0.80 mol) Ethylenoxid und 5.0 g (15 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid werden gemischt, anschließend werden dieser Lösung 60.0 g (0.15 mol) Iodoform zugefügt. Der Ansatz wird 24 h bei Raumtemp. verschlossen aufbewahrt und danach durch zweimalige Destillation unter Stickstoff getrennt: Zunächst wird bis zum Sdp.  $100^\circ\text{C}/1$  Torr aufgefangen und das im Destillat ausfallende  $\text{CHI}_3$  abfiltriert. Das Filtrat liefert bei der zweiten Fraktionierung (Vigreux-Kolonnen, 20 cm) 15 g Bromoform, Sdp.  $35^\circ\text{C}/1$  Torr,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) übereinstimmend mit dem einer käuflichen Probe; 17 g (38%) Dibromiodmethan, Sdp.  $50-60^\circ\text{C}/1$  Torr, Reinheit 90% (bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.45$  ppm (s), MS (70 eV):  $m/e = 302$  (14.2%), 300 (27.8%) und 298 (14.2%) (alles Molekülpeaks); 16 g (31%) Bromdiiodmethan, Sdp.  $80-85^\circ\text{C}/1$  Torr, Reinheit 96% (bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.82$  ppm (s), MS:  $m/e = 348$  (53.1%) und 346 (51.6) (beides Molekülpeaks).

<sup>12)</sup> Darstellung: M. Fedorynski und M. Makosza, J. Organomet. Chem. 51, 89 (1973).

<sup>13)</sup> Die Ausbeuten wurden hier und im folgenden unter der Annahme berechnet, daß sich die eingesetzten Halogenoforme vollständig zu den neuen Halogenoformen umsetzen.

<sup>14)</sup> R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 52<sup>nd</sup> Ed., C 367, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1971.

<sup>15)</sup> F. A. Bovey, NMR Data Tables for Organic Compounds, Vol. I, S. 3, 4, Interscience, New York 1967.