

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 23¹⁾

Notiz über Bromiodcarben und zugehörige Halogenaustauschprozesse

Eckehard V. Dehmlow* und Witold Broda

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 14. Mai 1982

Applications of Phase Transfer Catalysis, 23¹⁾

Note on Bromiodocarbene and on Pertinent Halogen Exchange Processes

A rapid halogen exchange between HCBBr_3 , HCBBr_2I , HCBBrI_2 , and HClI_3 occurred in the presence of conc. sodium hydroxide and a quaternary ammonium salt. Trapping experiments with various alkenes gave cyclopropane derivatives only in 3 cases. Depending on the nucleophilicity of the alkene and the haloform, different proportions of CBr_2 , CBrI , and ClI_2 adducts were obtained. The most nucleophilic acceptor trapped those carbenes preferentially that were formed by elimination of iodide.

Bromiodcarben ist als einziges der Dihalogencarbene weitgehend unbekannt geblieben. Wir interessierten uns für Erzeugung und Abfangen dieses Zwischenproduktes um zu prüfen, ob die von uns bei der Bromchlorcarbenerzeugung^{2,3)} beobachteten Austauscheffekte auch hier auftreten würden.

Tab. 1. Halogenaustausch bei gemischten Bromiodhaloformen unter Phasentransfer-Katalyse (Bedingungen: 0.01 mol Haloform, in 20 ml Methylenchlorid mit $5 \cdot 10^{-4}$ mol TEBA und 10 ml 50proz. Natronlauge bei Raumtemp. gerührt)

Ausgangs- verbindung	Zeit [h]	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (%)*)			
		HCBBr_3	HCBBr_2I	HCBBrI_2	HClI_3
HCBBr_2I	0.5	15	54	26	4
	1	51	33	13	2
	1.5	49	35	13	2
	4	50	31	12	2
	30	64	29	6	Spuren
HCBBrI_2	0.5	4	29	33	33
	1	9	28	37	26
	1.5	4	31	38	26
	4	10	32	40	18
	30	12	31	37	20

*) CH_2Cl_2 -gelöster Anteil. Daneben treten steigende Mengen eines unlöslichen Polymeren auf.

Die Darstellung von Bromdiiodmethan und Dibromiodmethan erfolgte durch Bromierung von Iodoform⁴⁾. Beide Verbindungen sind in Lösung sehr instabil und als Feststoffe – besonders an Licht – nur begrenzt haltbar.

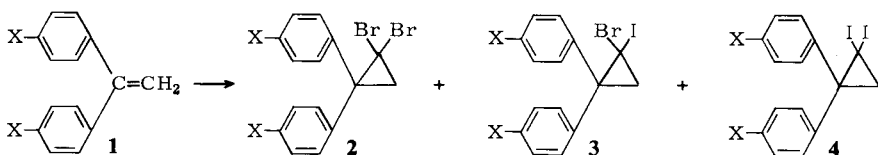
Zur Untersuchung der Halogenaustauschprozesse unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse wurden die Haloforme jeweils in Methylenchloridlösung mit 50proz. wäßriger Natronlauge und katalytischen Mengen Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) behandelt. Tab. 1 gibt die Zusammensetzungen der Reaktionsgemische wieder.

Man erkennt, daß sehr schnelle Austauschprozesse ablaufen. Trotzdem wird kein echtes Gleichgewicht eingestellt, weil zunehmend die Bildung schwarzer Schmierer, Polymerisation zu $XY_2C-[CXY]_n-H$ (vgl. Lit.⁵⁾), eintritt.

In weiteren Versuchsreihen wurde der Austausch zwischen zugesetztem Fremdhalogenuid und reinem Bromoform bzw. Iodoform in Gegenwart von Natronlauge und katalytischen Mengen TEBA untersucht. Es zeigte sich, daß Bromoform partiell in Dibromiodmethan umwandelbar war (jedoch nicht weiter) und daß Iodoform unverändert blieb. Vermutlich wird das Maß des Austausches durch die geringe Löslichkeit der Halogenide in Natronlauge begrenzt.

Wurden äquimolare Mengen Bromoform und Iodoform in CH_2Cl_2 mit 50proz. Natronlauge in TEBA-Gegenwart gerührt, so bestand das Gemisch nach 30 min bei Raumtemp. etwa zu je 10% aus $HCBBr_3$ und $HClI_3$ und je 40% aus $HCBBr_2I$ und $HCBBrI_2$ (Gewichtsmenge des Produktgemisches $\approx 90\%$ der Ausgangsmenge, Rest hydrolysiert und verharzt)*).

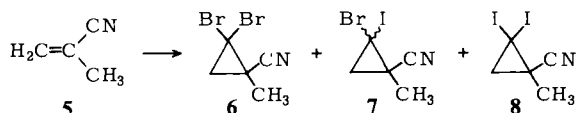
Zu Carbenabfangversuchen wurden die 1,1-Diarylethene **1a** und **1b** sowohl mit Dibromiodmethan als auch mit Bromdiiodmethan umgesetzt (15–17 h, Raumtemp.):



Ausgangs-Alken haloform	X	rel. Zusammensetzung des Cyclopropangemisches
$HCBBr_2I$	1a	H 81% 2a , 19% 3a , Spuren 4a
$HCBBrI_2$	1a	H 36% 2a , 64% 3a , Spuren 4a
$HCBBr_2I$	1b	Cl 31% 2b , 27% 3b , 42% 4b
$HCBBrI_2$	1b	Cl 34% 2b , 30% 3b , 36% 4b

Ganz wie das von den Diiodcyclopropanen bekannt ist⁶⁾, waren die Verbindungen **3** an Licht und Luft relativ instabil. Sie konnten nur mit Schwierigkeit rein erhalten werden. Versuchte Umsetzungen mit folgenden weiteren Olefinen führten zu komplexen Zersetzungsgemischen, aus denen keine reinen Dihalogencyclopropane isoliert werden konnten: Styrol, α -Methylstyrol, Stilben, 2-Methyl-3-phenylpropen, 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-3-phenyl-2-buten, 2-Methyl-1,1-diphenylpropen, *p*-Methoxy-, *p*-Methyl- und *p*-Chlor-benzalfluoren, 1,1-Bis(4-dimethylamino-phenyl)ethen, Benzalanilin und sein *p,p'*-Dichlorderivat. Aus Methacrylnitril **5** dagegen waren die Produkte **6–8** erhältlich:

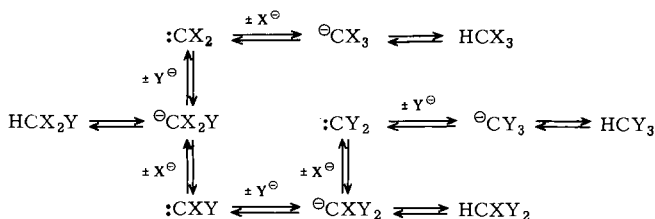
*) Zusatz bei der Korrektur (3.8.82): Wie wir unterdessen gefunden haben, lagert sich ein Gemisch von $HCCl_3$ und $HClI_3$ unter denselben Bedingungen (allerdings langsamer und in geringerem Maße) partiell in $HCCl_2I$ und $HCClI_2$ um.



Unabhängig vom verwendeten Haloform (Dibromiodmethan oder Bromdiiodmethan) wurde in diesem Fall ein Gemisch fast gleicher Zusammensetzung von ca. 1/3 **6**, 1/3 **7** und 1/3 **8** erhalten*).

Nach den klassischen Arbeiten von *Hine* und Mitarbeitern⁷⁾ über die Hydrolyse von Haloformen verlaufen Halogenaustauschprozesse über intermediäre Carbene. Dabei zeigt der Fluchtgruppencharakter in Dioxan/Wasser (homogene Lösung) folgende Abstufung $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl}$.

In unserem Fall gilt folgendes Schema:



Die große Zahl konkurrierender Gleichgewichts- und Carbenabfangsreaktionen sowie die erwähnte Zersetzung sowohl der Iodhaloforme wie auch der Iodcyclopropane macht eine nähere Analyse unmöglich. Immerhin scheint zumindest beim nucleophilen Alken (**1a**) effektiv (d. h. im Zusammenspiel der beteiligten Konstanten) die Iodidabspaltung gegenüber der Bromidabspaltung aus HCB_2I und HCB_2I_2 begünstigt zu sein. Das hängt vermutlich mit der geringeren Solvatisierung der Halogenide unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse⁸⁾ verglichen mit dem von *Hine* verwendeten Medium zusammen.

Die Förderung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* wird dankbar anerkannt.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Varian MAT-311. Gaschromatographie: mit einem Gerät 4200 der Firma Carlo Erba an einer Glassäule (3 m, 3% OV-17 auf Chromosorb) bzw. auf dem Carlo Erba Gerät „Fractovap“ mit einer 2-m-Säule (SE-30) und FID-Detektion. NMR-Spektren: in CCl_4 mit Varian EM 360 A bzw. Bruker WP-80, innerer Standard TMS. Schmelzpunkte, mit dem Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt, sind nicht korrigiert. Analyse der Stoffgemische bei den Haloformen und **2–4** durch NMR-Spektroskopie, bei **6–8** durch Gaschromatographie. NMR von **2a**: $\delta = 2.47$, von **4a**: $\delta = 2.67$.

Bromdiiodmethan, Schmp. 80°C , wurde nach *Auger*⁴⁾ dargestellt. NMR: $\delta = 5.67$.

Dibromiodmethan: 0.1 mol Iodoform (39.4 g) in 100 ml CCl_4 wurden teilweise mit 0.22 mol Brom in 50 ml CCl_4 versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das ausgeschiedene Iod abgesaugt und mit CCl_4 nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden mit 5proz. NaHSO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet, und das Lösungsmittel abgezo-

*) Eine Anlagerung von CX_3^\ominus an die Doppelbindung von **5** tritt – wie schon bei :CBr_2 beobachtet (vgl. Lit.²⁾) – nicht auf.

gen. Das Rohprodukt (20 g) enthielt noch etwa 20% HCBBr_3 , das durch Abdestillieren i. Vak. und Umkristallisieren (Petrolether, Sdp. 50–80°C) entfernt wurde. Schmp. 20–22°C, Lit.-Schmp. 22.5°C⁴⁾. – NMR: $\delta = 6.3$.

Allgemeine Vorschrift zu den Abfangreaktionen: 0.1 mol Alken wurden mit 0.03 mol Haloform und 0.4 g TEBA in 50 ml Methylchlorid und 60 ml 50proz. Natronlauge 17 h gerührt. Sodann wurde in Wasser gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und nach Einengen zur Bestimmung der Zusammensetzung vermessen. Oftmals wiederholte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (bei **2a–4a**), präparative GC (bei **6–8**) oder Al_2O_3 -Dickschichtchromatographie mit Petrolether (50–70°C) (bei **2b–4b**) lieferte die reinen Dihalogenocyclopropane.

1-Brom-1-iod-2,2-diphenylcyclopropan (3a): Schmp. 160–161°C; Ausb. 18%; NMR: $\delta = 2.60$; MS: $m/e = 319$ ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 273/271 ($\text{M} - \text{I}$), 192 ($\text{M} - \text{Br} - \text{I}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrI}$ (399.1) Ber. C 38.46 H 2.14 Gef. C 38.28 H 1.99

1,1-Dibrom-2,2-bis(4-chlorphenyl)cyclopropan (2b): Schmp. 135–138°C; Ausb. 47%; NMR: $\delta = 2.43$; MS: $m/e = 418$ (M^+ bez. auf ^{35}Cl u. ^{79}Br), 383 ($\text{M} - \text{Cl}$), 339 ($\text{M} - \text{Br}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_2$ (420.9) Ber. C 34.95 H 1.94 Gef. C 35.02 H 2.06

1-Brom-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-iodcyclopropan (3b): Schmp. 140°C; Ausb. 3%; NMR: $\delta = 2.42$, d ($J = 7.6$), 2.54, d ($J = 7.6$), je 1H; MS: $m/e = 466$ (M^+ bez. auf ^{79}Br und ^{35}Cl), 386 ($\text{M} - \text{HBr}$), 338 ($\text{M} - \text{HI}$), 304 ($\text{M} - \text{Cl}_2 - \text{I}$), 258 ($\text{M} - \text{HI} - \text{HBr}$), 224 ($\text{M} - \text{HI} - \text{Br} - \text{Cl}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrCl}_2\text{I}$ (467.9) Ber. C 38.50 H 2.15 Gef. C 38.28 H 1.99

1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-diiodcyclopropan (4b): Schmp. 150°C; Ausb. 10%; NMR: $\delta = 2.59$; MS: $m/e = 514$ (M^+ bez. auf ^{35}Cl), 387 ($\text{M} - \text{I}$), 260 ($\text{M} - \text{I}_2$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{I}_2$ (514.9) Ber. C 42.75 H 2.38 Gef. C 42.66 H 2.51

2-Brom-2-iod-1-methyl-1-cyclopropancarbonitril (7) (Stereoisomerengemisch): Schmp. 47°C; Ausb. 11%; NMR: $\delta = 1.65$ u. 1.70 (s; 3H), 1.7–2.2 (m; 2H); MS: $m/e = 285$ (M^+ bez. auf ^{79}Br), 270 ($\text{M} - \text{CH}_3$), 218 (CBrI), 206 ($\text{M} - \text{Br}$), 158 ($\text{M} - \text{I}$).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{BrIN}$ (285.9) Ber. C 20.98 H 1.75 N 4.90 Gef. C 21.15 H 1.82 N 5.12

2,2-Diiod-1-methyl-1-cyclopropancarbonitril (8): Schmp. 82–83°C; Ausb. 24%; NMR: $\delta = 1.6$ (s; 3H), 1.92 (d, $J = 8.1$ H), 2.4 (d, $J = 8.1$ H); MS: $m/e = 333$ (M^+), 318 ($\text{M} - \text{CH}_3$), 266 (Cl_2), 206 ($\text{M} - \text{I}$, Base peak).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{I}_2\text{N}$ (332.9) Ber. C 18.01 H 1.50 N 4.20 Gef. C 18.18 H 1.43 N 4.22

¹⁾ 22. Mittel.: E. V. Dehmlow, Z. Naturforsch., Teil B **37** (1982), im Druck.

²⁾ E. V. Dehmlow, M. Lissel und J. Heider, Tetrahedron **33**, 363 (1977).

³⁾ E. V. Dehmlow und M. Slopianka, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1465.

⁴⁾ V. Auger, C. R. Acad. Sci. **146**, 1037 (1908) [Chem. Zentralbl. **79** II, 30 (1908)].

⁵⁾ E. V. Dehmlow und M. Lissel, Chem. Ber. **111**, 3873 (1978).

⁶⁾ R. Mathias und P. Weyerstahl, Angew. Chem. **86**, 42 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 134 (1974); Dissertation R. Mathias, Techn. Univ. Berlin 1977.

⁷⁾ J. Hine und F. P. Prosser, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4284 (1958), und frühere Arbeiten.

⁸⁾ Übersicht: E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1980.