

Über Katalysatoreffekte bei Umsetzungen α,β -ungesättigter Ketone und Ester mit Haloformen unter Phasenstransfer-Katalyse¹⁾

Eckehard V. Dehmlow* und Jürgen Wilkenloh

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 21. August 1989

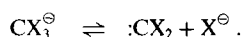
Key Words: Dihalocarbenes / Trihalomethane anions / Michael addition vs. carbene process / Phase-transfer catalyst, influence of structure

Catalyst Effects on Reactions of α,β -Unsaturated Ketones and Esters with Haloforms under Phase-Transfer Catalysis¹⁾

Reactions of acceptor-substituted alkenes with haloform/sodium hydroxide and PT-catalyst result in dihalocarbene additions competitive to Michael additions, with or without consecutive cyclization, and further reactions. Product compositions are strongly dependent on the nature of the phase-transfer catalyst: Sterically unhindered quaternary ammonium

ions and benzo-crown ethers favour processes via carbenes, large delocalized (soft) cations foster primary Michael additions. Thus, *tert*-butyl *cis*-crotonate is dichlorocyclopropanated stereospecifically with NMe_4Cl . The respective stereospecific CBr_2 conversion is successful only with PhHgCBr_3 .

Bei der Deprotonierung von Haloformen entsteht zunächst ein *nucleophiles* Anion, das mit einem *elektrophilen* Carben im Gleichgewicht steht:



Geeignete Reagentien können die eine oder die andere Spezies, eventuell auch beide, abfangen. In einer vorangegangenen Mitteilung konnten wir zeigen²⁾, daß substituierte Allylbromide mit Bromoform unter Phasentransfer-Katalyse je nach verwendetem Katalysator ganz überwiegend CBr_2 -Addition oder vorwiegend Substitution durch das Tribrommethyl-Anion eingehen können. Hier, wie auch in einer Untersuchung zum Halogenaustausch in gemischten Dihalocarbenen³⁾, ließen sich die Phasentransfer-Katalysatoren in drei Klassen einteilen:

(A) Solche, die Dihalocarbene begünstigen: Kleine, sterisch nicht abgeschirmte quartäre Ammonium-Ionen und Benzo-Kronenether.

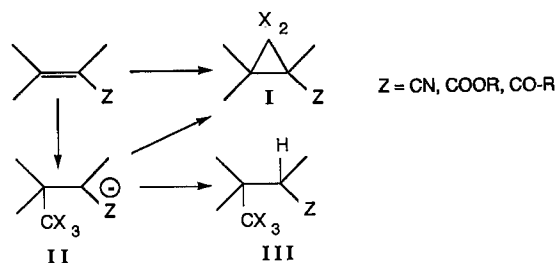
(B) Solche, die die Anionen CX_3^\ominus stabilisieren: Sterisch anspruchsvolle quartäre Ammonium-Ionen und „weiche“, große, hoch delokalisierte Kationen.

(C) Katalysatoren, die keine besondere Bevorzugung aufweisen: Typische „klassische“ Phasentransfer-Katalysatoren mit 3–4 größeren Gruppen.

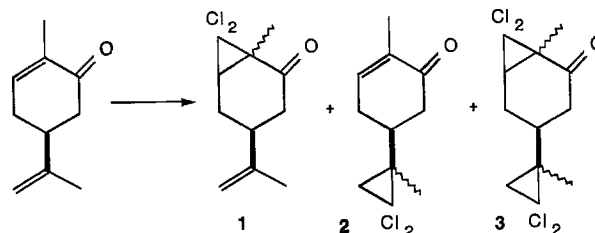
Es erschien wichtig, derartige Unterschiede an weiteren Reaktionstypen zu studieren (vgl. auch Lit.¹⁾).

α,β -ungesättigte Nitrile, Carbonylverbindungen oder Ester können prinzipiell ebenfalls mit beiden oben erwähnten Spezies reagieren, wobei die Michael-artige CX_3^\ominus -Addition wohl vorherrschen sollte. Überraschenderweise werden jedoch nach Literaturangaben (Übersicht: Lit.⁴⁾) mit den meisten Substraten Dihalocyclopropane erhalten, Michael-Addukte werden im wesentlichen nur mit Acrylonitril und Acrylsäure-methylester gefunden. Die Verhältnisse sind

dadurch unübersichtlich, daß neben der direkten Addition auch das Michael-Primäraddukt **II** zu **I** ringschließen kann.



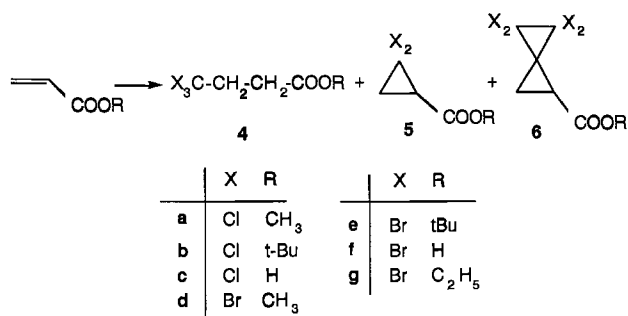
Es war zu hoffen, daß Katalysatorvariation einen Hinweis auf die Beeinflussbarkeit der beiden Reaktionswege gäbe. Setzt man (*S*)-(+)-Carvon unter standardisierten Bedingungen mit Chloroform/Natronlauge/Katalysator um, so werden die Ergebnisse der Tab. 1 erhalten.



Man kann zeigen, daß 3 sowohl aus 1 wie auch aus 2 entsteht. Die Katalysatoren vom Typ B, AsPh_4Cl und $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3)\text{Cl}$, liefern hohe Ausbeuten an 1 und kein 2^{5,6)}, während die beiden Katalysatoren vom Typ A (Cetrimid und Benzo-15-krone-5) immerhin geringe Mengen des Carbenaddukts an die nicht-konjugierte Doppelbindung geben. Ebenso verhält sich TEBA (Katalysator-Typ C). Da ein elektrophiler Angriff an der Isopropenylgruppe sehr stark

Tab. 1. Umsetzungen von (*S*)-(+)-Carvon mit Chloroform/50proz. Natronlauge/Katalysator (jeweils 20 mmol, 40 mmol, 100 mmol, 0.2 mmol, 15 h bei Raumtemp. gerührt)

Katalysator	% 1	% 2	% 3	% Gesamtausbeute
PhCH ₂ NEt ₃ Cl	46	9	26	81
C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Cl	37	13	40	90
(Ph ₃ P=N=PPh ₃)Cl	65	0	29	94
AsPh ₄ Cl	70	0	22	92
Benzo-15-krone-5	31	8	9	48



begünstigt ist, wird die Bildung von **1** über ein Zwischenprodukt vom Typ **II** sehr wahrscheinlich.

Bei der Umsetzung von Methylacrylat mit Chloroform/TEBA/Natronlauge hatten wir ursprünglich nur 4,4-Trichlorbuttersäure-methylester (**4a**) erhalten^{7,8}, wohingegen Jończyk und Mitarbeiter aus *tert*-Butylacrylat mit dem gleichen Katalysator **4b**, **5b** und **6b** und mit Tetramethylammoniumbromid nur **5b** beobachteten^{9,10}.

Eine Wiederholung mit mehreren Katalysatoren liefert die Resultate der Tab. 2 (für Chloroform) und 3 (für Bromoform). Die Verbindungen **4f** und **4g** gehen auf Hydrolyse bzw. auf Umesterung mit dem in Bromoform als Stabilisator enthaltenen Ethanol zurück. Die Entstehung der Spiro-Verbindungen vom Typ **6** wurde von uns vor Jahren zuerst beobachtet und mechanistisch aufgeklärt⁸.

Man erkennt aus den Tabellen, daß die Reaktionen des Methylacrylats mit beiden Haloformen nicht besonders ef-

fizient sind und allein mit den „harten“ Katalysatoren vom Typ A geringe Mengen des Dichlorcyclopropan liefern. Im Gegensatz dazu gibt der *tert*-Butylester relativ hohe Gesamtausbeuten und starke Unterschiede in der Produktgemisch-Zusammensetzung in Abhängigkeit von den Katalysatoren. Besonders bemerkenswert ist dabei die CCl₂-Reihe mit den Katalysatoren des Typs A, NMe₄Cl, Benzo-Krone und Cetrimid: Die beiden ersten geben nur Cyclopropan **5b**, der letzte Katalysator aber auch etwas **4b** und **6b**. Für die Entstehung dieser beiden Substanzen ist CCl₃[⊖] eindeutig notwendig, wogegen **5b** sowohl durch direkte Addition wie auch durch Reaktion über ein Zwischenprodukt **II** erklärt werden könnte.

Um näheren Aufschluß über die Beziehung zwischen den offenkettigen Verbindungen **4** und den Cyclopropanen **5** zu erhalten, wurde **4e** unter den Reaktionsbedingungen mit NMe₄Cl oder AsPh₄Cl als Katalysatoren erneut eingesetzt.

Tab. 2. Umsetzungen von Acrylsäureestern mit Chloroform/50proz. Natronlauge/Katalysator (jeweils 22 mmol, 150 mmol, 580 mmol, 0.12 mmol in 10 ml Dichlormethan, 4 h bei 40°C gerührt)

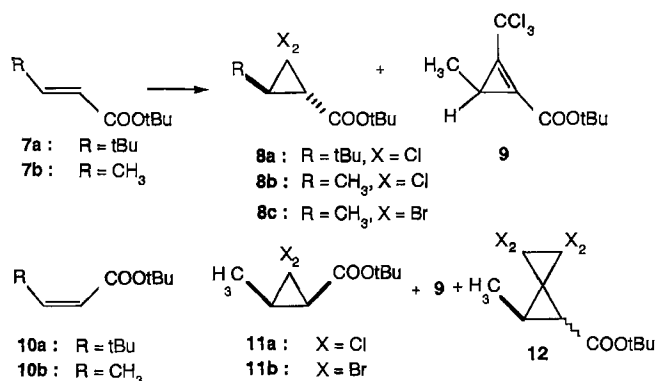
Katalysator	Ester	Produkte	Gesamtausb. (%)
NMe ₄ Cl	Methyl <i>tert</i> -Butyl	3% 4a 2% 5a 33% 5b	5 33
TEBA	Methyl <i>tert</i> -Butyl	17% 4a 9% 4b 25% 5b 7% 6b	21 41
Cetrimid	Methyl <i>tert</i> -Butyl	17% 4a 5% 4b 33% 5b 3% 6b	19 41
AsPh ₄ Cl	Methyl <i>tert</i> -Butyl	6% 4a 19% 4b 22% 4c 17% 5b 12% 6b	28 48
Benzo-15-krone-5	Methyl <i>tert</i> -Butyl	3% 4a 3% 5a 17% 5b	6 17

Tab. 3. Umsetzungen von Acrylsäureestern mit Bromoform/50proz. Natronlauge/Katalysator unter den Bedingungen der Tab. 2

Katalysator	Ester	Produkte	Gesamtausb. (%)
NMe ₄ Cl	Methyl <i>tert</i> -Butyl	14% 4d 6% 4e 2% 4g 5% 5e	16 11
TEBA	Methyl <i>tert</i> -Butyl	11% 4d 35% 4e 2% 4f 2% 4g 17% 5e	15 52
Cetrimid	Methyl <i>tert</i> -Butyl	21% 4d 23% 4e 1% 4f 3% 4g 13% 5e	25 36
AsPh ₄ Cl	Methyl <i>tert</i> -Butyl	6% 4d 56% 4e 2% 4f 6% 4g 36% 5e	14 92
Benzo-15-krone-5	Methyl <i>tert</i> -Butyl	10% 4d 42% 4e 4% 4g 14% 5e	14 56

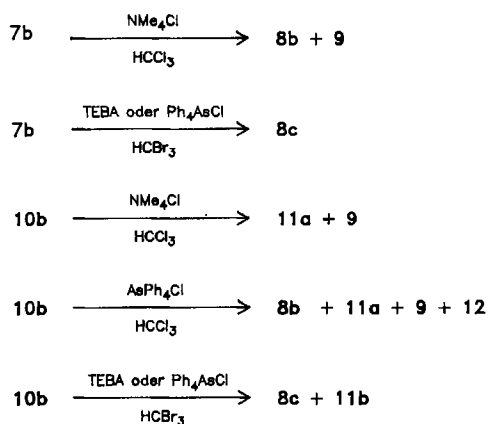
Weder diese Versuche noch Umsetzungen mit LDA oder NaH in THF führten zur Cyclisierung. Ähnliches war von uns schon früher bei 2-Methyl-4,4,4-trichlorbutyronitril beobachtet worden⁷. Dementsprechend können die Verbindungen **5** nicht aus den einmal entstandenen **4** hervorgehen. Vielmehr muß der intramolekulare Ringschluß der Zwischenprodukte **II** (soweit diese eine Rolle spielen) vorteilhaft mit der Protonierung der **II** konkurrieren.

Eine eindeutige Entscheidung über das Auftreten von Zwischenprodukten **II** sollte durch stereochemische Befunde möglich sein, da die Carbenaddition bekanntermaßen stereospezifisch erfolgt. Wir haben daher die *trans*- und *cis*-Ester **7a,b** und **10a,b** hergestellt und eingesetzt. Unter den Reaktionsbedingungen tritt keine *cis/trans*-Isomerisierung der Substrate ein. **7a** gibt problemlos **8a**, läßt sich aber – wohl wegen zu großer sterischer Hinderung – nicht mit Bromoform zur Reaktion bringen. **10a** ist gegenüber beiden Haloformen inert.



Aus dem *trans*-Crotonester **7b** erhält man mit Chloroform/Natronlauge/Tetramethylammoniumchlorid **8b** und **9**. Das letztere entsteht, wie von uns früher im einzelnen untersucht⁸, aus **8b** durch HCl-Eliminierung, anschließende CCl_3^- -Addition und nochmalige HCl-Abspaltung. Verbindungen dieser Art sind früher postulierte, hier aber erstmalig isolierte Zwischenprodukte der Spiropentan-Bildung (**6** bzw. **12**).

Der *cis*-Crotonester **10b** führt mit dem Tetramethylammonium-Katalysator zu einem Gemisch von **11a** und **9**, es erfolgt also stereospezifische Addition, offenbar über das



Dichlorcarben. Verwendet man dagegen bei **10b** Tetraphenylarsoniumchlorid als Katalysator, so entstehen in *nicht*-stereospezifischer Reaktion **8b**, **11a** und viel Spiropentan **12**, ebenfalls als (nicht getrenntes) Stereoisomerengemisch.

Bei Bromoform-Umsetzungen liefert (*trans*) **7b** mit den Katalysatoren TEBA oder Tetraphenylarsoniumchlorid nur (*trans*) **8c**, wohingegen (*cis*) **10b** mit beiden Katalysatoren zu einem Gemisch von (*trans*) **8c** und (*cis*) **11b** führt. Die an sich wünschenswerte Verwendung von Tetramethylammoniumchlorid als Katalysator erbringt bei **7b** und **10b** praktisch keinen Umsatz. Daß die Dibromcarbenaddition im Prinzip möglich und stereospezifisch ist, zeigt der folgende Versuch: bei Umsetzung von (*cis*) **10b** mit dem Seyferth-Reagenz Phenyl(tribrommethyl)quecksilber wird reines (*cis*) **11b** erhalten.

Die hier mitgeteilten Befunde zeigen, daß ein starker Einfluß des Katalysators auf die Zusammensetzung des Produktgemisches auftritt. Mechanistisch besonders wichtig sind die Chloroform-Versuche mit (*cis*) **10b**, bei denen mit dem Katalysator Typ A (Tetramethylammoniumchlorid) eine stereospezifische Addition zu (*cis*) **11a** erfolgt, wohingegen der Katalysator Typ B (Tetraphenylarsoniumchlorid) eine nicht-stereospezifische Bildung von (*trans*) **8b** neben (*cis*) **11a** bewirkt. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß mit dem Typ-A-Katalysator wirklich Dichlorcarben gebildet und abgefangen wird, was mit den früheren Beobachtungen^{2,3} aber auch mit den Ergebnissen der Addition an *tert*-Butylacrylat gut zusammen paßt. Der Typ-B-Katalysator begünstigt offenbar eine Michael-Addition mit Ringschluß (**II** \rightarrow **I**). Prinzipiell ist zwar auch eine stereospezifische Gesamtumsetzung über den Michael-Additionsweg denkbar, wenn die Drehung um die Einfachbindung langsamer als der Ringschluß verläuft. Das würde aber die unterschiedlichen Ergebnisse mit den beiden Katalysatoren nur durch komplexe Zusatzannahmen erklären: Wäre **II** das Zwischenprodukt in allen Fällen, so müßte die Rotationsgeschwindigkeit um die Einfachbindung ihrerseits katalysatorabhängig sein. Weiterhin wäre dann schwer zu erklären, warum bei den Acrylat-Versuchen mit NMe_4Cl nur Cyclopropan **5b** gefunden wird, aber z.B. mit AsPh_4Cl eine relativ hohe Menge des Protonierungsproduktes **4b** auftritt. Ein immer vorhandenes Zwischenprodukt **II** sollte in beiden Fällen gleiche Endprodukte liefern.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden:

(1) Die Bildung von Dihalogencyclopropanen aus Akzeptor-substituierten Alkenen kann auf zwei unabhängigen Wegen erfolgen, durch direkte stereospezifische Dihalogencarbenaddition und durch Michael-Addition von CX_2^\ominus zum Zwischenprodukttyp **II** und anschließenden Ringschluß. Im letzten Fall wird keine Stereospezifität beobachtet.

(2) Die beiden Reaktionswege werden durch den verwendeten Phasentransfer-Katalysator in z. T. starkem Maße gesteuert, wobei deutliche Unterschiede zwischen Chloroform- und Bromoform-Umsetzungen auftreten.

(3) Bei Chloroform/Dichlorcarben wird durch Katalysatoren vom Typ A (kleine, sterisch wenig gehinderte quartäre Ammoniumgruppe, Benzokronenether) die Carbenrichtung begünstigt. Die Michael-artige Reaktionsweise wird durch

große und stark delokalisierte Katalysatoren (Typ B, z. B. Tetraphenylarsonium) gefördert.

(4) Bei Bromoform/Dibromcarben sind ebenfalls starke Katalysatoreinflüsse auf das entstehende Produktgemisch vorhanden, jedoch konnte bei den verwendeten Substraten keine ausschließliche Dibromcarbenaddition beobachtet werden.

Diese Ergebnisse lassen es wünschenswert erscheinen, auch die Selektivität der CBr_2 (und CCl_2)-Additionen an „normale“ Alkene unter Phasentransfer-Katalyse zu überprüfen, um die Frage einer carbenoiden Reaktionsweise unter einem neuen Gesichtswinkel anzugehen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* in dankenswerter Weise gefördert.

Experimenteller Teil

Die Mehrzahl der erhaltenen Verbindungen ist literaturbekannt. Die Ergebnisse der Tabellen 1–3 wurden durch gaschromatographische Analyse (Fracto Vap 4200 der Fa. Carlo Erba, 3-m-Säule, OV 17) mit Hilfe von Eichkurven unter Verwendung interner Standards erhalten. Als solche dienten Fluoren bei den Versuchen der Tab. 1, Dichlor- bzw. Dibromnortocaran und Diphenylmethan bei den Versuchen der Tab. 2.

Umsetzung von Acrylsäure-tert-butylester mit Bromoform: 3.2 g (25 mmol) des Esters, 13 ml (150 mmol) HCBBr_3 , 0.13 mmol Katalysator und 30 ml (580 mmol) 50proz. NaOH werden 4 h bei 40°C gerührt. Man gießt in Wasser, extrahiert mit Dichlormethan und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 . Ein Aliquot der organischen Phase wird mit Diphenylmethan als internem Standard gaschromatographisch analysiert. Destillation einer Anzahl vereinigter Ansätze liefert nacheinander:

3,3,3-Tribrombuttersäure-tert-butylester (4e): Sdp. 70–73°C/0.03 Torr, Schmp. 50–51°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.45$ (s, 9H), 2.40–2.90 (m, 2H), 3.00–3.50 (m, 2H).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$ (380.9) Ber. C 25.22 H 3.44 Gef. C 25.00 H 3.37

2,2-Dibromcyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (5e): Sdp. 42–45°C/0.03 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.49$ (s, 9H), 1.70–2.15 (m, 2H), 2.20–2.60 (m, 1H).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (300.0) Ber. C 32.03 H 4.03 Gef. C 32.18 H 4.11

tert-Butyl-cis-4,4-dimethyl-2-pentenoat (10a): Aus der Säure¹¹⁾, Sdp. 80–85°C/15 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.19$ (s, 9H), 5.56 (d, 1H, $J = 13.0$ Hz), 5.86 (d, 1H, $J = 13.0$ Hz).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.60 H 11.01

tert-Butyl-trans-crotonat (7b): Sdp. 49°C/15 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.48$ (s, 9H), 1.84 (dd, 3H, $J = 1.7$ und 6.9 Hz), 5.85 (dq, 1H, $J = 1.7$ und 15.5 Hz), 6.87 (dq, 1H, $J = 6.9$ und 15.5 Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.65 H 9.93

tert-Butyl-cis-crotonat (10b): Sdp. 60–65°C/15 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.49$ (s, 9H), 2.09 (dd, 3H, $J = 1.7$ und 7.0 Hz), 5.69 (dq, 1H, $J = 1.7$ und 11.4 Hz), 6.23 (dq, 1H, $J = 7$ und 11.4 Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.57 H 9.93

trans-3-tert-Butyl-2,2-dichlorcyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (8a): Entsprechend der o.a. Vorschrift mit Chloroform und NMe_4Cl , Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether, 9% Ausbeute. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.00 (d, 1H, $J = 9.5$ Hz), 2.32 (d, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (267.2) Ber. C 53.94 H 7.54 Gef. C 53.67 H 7.29

trans-2,2-Dichlor-3-methylcyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (8b): Aus der Umsetzung von **7b** mit Chloroform, NMe_4Cl als Katalysator, 4 h Reaktionszeit, Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (50–75°C); ca. 10% Ausbeute. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.31$ (d, 3H, $J = 6.2$ Hz), 1.46 (s, 9H), 1.97 (d, 1H, $J = 8.0$), 2.07–2.16 (m, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (225.1) Ber. C 48.02 H 6.27 Gef. C 48.09 H 6.20

3-Methyl-2-(trichlormethyl)-1-cyclopropen-1-carbonsäure-tert-butylester (9): Als Nebenprodukt der Chromatographie von **8b**. Wird die Reaktionszeit auf 72 h ausgedehnt, so wird praktisch nur **9** neben unverändertem **7b** gefunden. Sdp. 60–65°C/0.03 Torr. 60% Ausb. im 72-h-Ansatz. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.39$ (d, 3H, $J = 6.8$ Hz), 1.52 (s, 9H), 3.57 (q, 1H, $J = 6.8$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.3, 28.0, 55.5, 83.1, 84.5, 135.7, 138.2, 159.4$. — MS (CI): $m/z = 271$ ($\text{M}^+ + 1$, bezogen auf ^{35}Cl).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2$ (271.6) Ber. C 44.22 H 4.82 Gef. C 44.07 H 4.92

cis-2,2-Dichlor-3-methylcyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (11a): Aus **10b** mit Chloroform und NMe_4Cl als Katalysator, 6% Ausbeute neben geringen, chromatographisch abgetrennten Mengen **9**. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.40$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz), 1.48 (s, 9H), 1.97–2.03 (m, 1H), 2.36 (d, 1H, $J = 11$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (225.1) Ber. C 48.02 H 6.27 Gef. C 47.65 H 6.35

Mit AsPh_4Cl erhält man nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ein Gemisch von **8b** und **11a** (ca. 1:8), **9** und **12** (cis/trans-Isomengemisch) im Verhältnis von etwa 1:8:4:40.

cis/trans-2-Methyl-4,4,5,5-tetrachlorspiro[2.2]pentan-1-carbonsäure-tert-butylester (12): Als Destillationsrückstand der oben erwähnten Umsetzungen. **12** zeigte im GC-MS zwei Substanzen mit gleichen MS-Spektren. MS (CI): $m/z = 319, 321, 323, 325, 327$ ($\text{M}^+ + 1, 4$ Cl); 263, 265, 267, 269, 271 ($\text{M}^+ + 1 - \text{C}_4\text{H}_8, 4$ Cl); 227, 229, 231 ($\text{M}^+ + 1 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{HCl}, 3$ Cl).

trans-2,2-Dibrom-3-methylcyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (8c): Aus **7b** mit TEBA als Katalysator, Sdp. 65–70°C/0.01 Torr, 34% Ausbeute. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.33$ (d, 3H, $J = 5.8$ Hz), 1.50 (s, 9H), 1.98–2.07 (m, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (314.0) Ber. C 34.42 H 4.49 Gef. C 34.55 H 4.45

cis-2,2-Dibrom-3-methylcyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (11b): 2.0 g (14 mmol) **10b** und 7.4 g (14 mmol) PhHgCBr_3 werden in 50 ml trockenem Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird vom ausgefallenen PhHgBr filtriert. Lösungsmittel und Edukt werden i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wird in ein Kugelrohr destilliert. Sdp. 65–70°C/0.01 Torr, Ausb. 1.3 g (30%). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.38$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz), 1.48 (s, 9H), 2.0–2.1 (m, 1H), 2.45 (d, 1H, $J = 12$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (314.0) Ber. C 34.42 H 4.49 Gef. C 34.55 H 4.45

Umsetzung von cis-Crotonsäure-tert-butylester (10b) mit Bromoform: Bei Verwendung von TEBA als Katalysator und 4 h Reaktionszeit werden 47% eines 8:1-Gemisches von **8c** und **10b** erhalten. Mit AsPh_4Cl als Katalysator entstehen 16% eines etwa 1:1-Gemisches derselben Substanzen.

CAS-Registry-Nummern

4a: 19376-57-9 / **4b:** 119060-48-9 / **4c:** 2345-32-6 / **4d:** 62160-37-6 / **4e:** 123439-50-9 / **4f:** 71249-01-9 / **4g:** 62160-36-5 / **5a:** 3591-47-7 / **5b:** 119060-47-8 / **5e:** 123439-51-0 / **6b:** 119060-44-5 / **7a:** 123439-48-5 / **7b:** 623-43-8 / **8a:** 123463-18-3 / **8b:** 123439-52-1 / **8c:** 123439-57-6 / **9:** 123439-53-2 / **10a:** 123439-49-6 / **10b:** 73981-49-4 / **11a:** 123439-54-3 / **11b:** 123439-55-4 / *cis-12:* 123439-56-5 / *trans-12:* 123439-58-7 / TEBA: 56-37-1 / CHBr_3 : 75-25-2 / CHCl_3 : 67-66-3 / NMe_4Cl : 75-57-0 / AsPh_4Cl : 507-28-8 / $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$: 96-33-3 /

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2t\text{Bu}$: 1663-39-4 / PhHgCBr_3 : 3294-60-8 / Cetrimid:
8044-71-1 / Benzo-15-krone-5: 14098-44-3

- ¹⁾ Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 51; – 50. Mitteilung: E. V. Dehmlow, S. Schrader, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- ²⁾ E. V. Dehmlow, J. Wilkenloh, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, im Druck.
- ³⁾ E. V. Dehmlow, J. Stütten, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 187.
- ⁴⁾ E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel 1983.

- ⁵⁾ Mit Bromoform wird sogar ausschließlich das 1-analoge Produkt erhalten: M. S. Baird, S. R. Baxton, P. Sadler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 1379.
- ⁶⁾ Baird und Mitarbeiter⁵⁾ berichten, daß mit TEBA unter ähnlichen Bedingungen nur 1 und mit Cetrimid in Gegenwart von vier Äquivalenten Chloroform 50% 2 neben wenig 1 entstehen sollen. Wir können diese Ergebnisse nicht reproduzieren.
- ⁷⁾ E. V. Dehmlow, *Liebigs Ann. Chem.* **758** (1972) 148.
- ⁸⁾ E. V. Dehmlow, G. Höfle, *Chem. Ber.* **207** (1974) 2760.
- ⁹⁾ M. Fedoryński, A. Jończyk, ESOC-Konferenz, Jerusalem, 1987, poster P-20.
- ¹⁰⁾ M. Fedoryński, A. Dybowska, A. Jończyk, *Synthesis* **1988**, 549.
- ¹¹⁾ C. Rappe, R. Adestrom, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 383.

[265/89]