

Preliminary communication

ANWENDUNGEN DER PHASENTRANSFER-KATALYSE

**XXXII*. TRIMETHYLSILYL-TRICHLORACETAT: EIN NEUES
 AUSGANGSMATERIAL FÜR DICHLORCARBEN**

ECKEHARD V. DEHMLOW* und WILLI LEFFERS

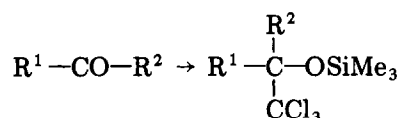
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstr., D-4800 Bielefeld 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. März 1985)

Summary

Reflux of trimethylsilyl trichloroacetate and an alkene with the addition of a phase transfer catalyst (4 mol.%) and solid, dry potassium fluoride in an inert nonpolar solvent (toluene, chloroform, or dichloromethane) leads to dichlorocarbene adducts. This is a non-basic mild method, which can easily be carried out.

In einer soeben erschienenen Arbeit dient Trimethylsilyl-trichloroacetat (I) als Reagens zur Verwandlung von Carbonylverbindungen in die Trimethylsilylether von Trichlormethylcarbinolen, wobei Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 katalysieren [2]:

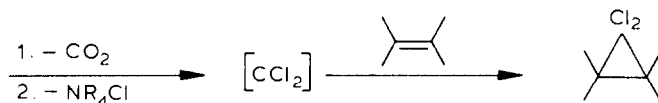
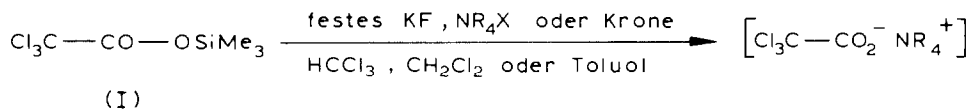


Diese Veröffentlichung veranlasst uns, vorläufige Ergebnisse zur ebenfalls phasentransfer-katalysierten (PTC) [3] Dichlorcarben-Bildung aus I vorzustellen.

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, dass Dichlorcarbenaddukte an Alkene erhalten werden, wenn Chloroformlösungen der Olefine mit festem Natriumtrichloroacetat in Gegenwart von TEBA oder Aliquat 336 [4] als PT-Katalysatoren umgesetzt werden [5]. Wir stellen nun fest, dass eine attraktive Alternative auf der durch Fluoridionen ausgelösten Spaltung des Silylesters (I) mit anschliessen-

*XXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.


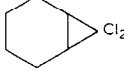



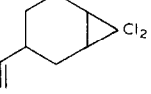
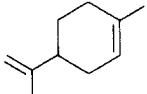
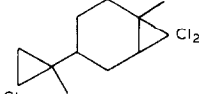
der Decarboxylierung beruht. Dazu muss eine gewisse Konzentration des Fluorids in der organischen Phase durch einen Kronenether oder einen quartären Ammoniumsalzkatalysator eingestellt werden:



Trimethylsilyl-trichloracetat (I) ist leicht zugänglich [6], und die Umsetzung erfolgt einfach durch Kochen von I, Alken und trockenem Kaliumfluorid mit 4 mol.% Katalysator in Methylenechlorid, Chloroform oder Toluol. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der noch nicht optimierten Umsetzungen von gleichmolaren Mengen Alken und I. Zur Erzielung höherer Ausbeuten kann die Menge des preiswerten I erhöht werden.

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON TRIMETHYLSILYL-TRICHLORACETAT MIT ALKENEN

Alken	Produkt	Katalysator	KF	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)
		—	+	HCCl ₃	61	21	0
		NBu ₄ I	—	HCCl ₃	61	21	0
		NBu ₄ Cl	—	HCCl ₃	61	21	0
		NBu ₄ Cl	+	HCCl ₃	61	21	32
		NBu ₄ I	+	HCCl ₃	61	21	42
		NBu ₄ I	+	CH ₂ Cl ₂	40	40	58
		18-Krone-6	+	HCCl ₃	61	21	52
		Dibenzo-18-krone-6	+	HCCl ₃	61	21	3
		NBu ₄ I	+	Toluol	110	16	22
		NBu ₄ I	+	CH ₂ Cl ₂	40	40	59
		NBu ₄ I	+	CH ₂ Cl ₂	40	40	53
		NBu ₄ I	+	CH ₂ Cl ₂	40	40	70 (Gesamtumsatz)

Vergleicht man das Verfahren mit anderen Dichlorcarbenerzeugungen, so bietet es folgende, gelegentlich erwünschte Vorteile:

- (a) Gegenüber den basischen Prozessen der CCl_2 -Generierung: milde, neutrale Bedingungen,
- (b) Gegenüber Phenylquecksilber-trihalogenmethyl-Verbindungen: leichte Herstellbarkeit des Reagens,
- (c) Gegenüber dem aus I darstellbaren neuen Reagens Trimethyl(trichlor-methyl)silan [7]: die Einsparung einer Synthesestufe,
- (d) Gegenüber der einfachen Decarboxylierung von Natriumtrichloracetat in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators [5]: leichtere Rührbarkeit, kein Verbacken, offenbar weniger Schwarzfärbung und Harzbildung.

Es muss noch festgestellt werden, welche Reaktionsbedingungen und welcher Katalysator am geeignetsten sind. Wichtig ist jedenfalls, dass die Reaktion ohne Fluorid und ohne PTC nicht läuft und dass das CCl_2 nicht aus dem Chloroform stammt. Ungeklärt ist noch, warum Tetrabutylammoniumiodid trotz des grossen Lipophilie-Unterschiedes I^-/F^- (vgl. [3]) ein guter, Dibenzo-18-krone-6 ein schlechter Katalysator ist.

Experimentelles

I wurde nach Ref. 6 dargestellt. Kaliumfluorid wurde fein zerrieben und bei $120^\circ\text{C}/0.1$ Torr getrocknet. Alle Produkte sind literaturbekannt und wurden mit authentischen Proben NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch verglichen. 0.05 mol Alken, 0.05 mol I, 0.1 mol KF und 0.002 mol Katalysator wurden in 20 ml Lösungsmittel unter Stickstoff während der angegebenen Zeit am Rückfluss erhitzt, anschliessend filtriert und gaschromatographisch an einer OV 101-Säule analysiert.

Dank. Die Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 XXI. Mitteilung: E.V. Dehmlow und E. Kunesch, *Synthesis*, (1985) 320.
- 2 J.M. Renga und P.-C. Wang, *Tetrahedron Lett.*, (1985) 1175.
- 3 Übersicht: E.V. Dehmlow und S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 2nd rev. edit., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach.
- 4 TEBA: Benzyltriethylammoniumchlorid, Aliquat 336 = technisches Methyl-trioctylammoniumchlorid.
- 5 E.V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 91; E.V. Dehmlow und T. Remmler, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 72; (M) (1977) 766.
- 6 H.H. Hergott und G. Simchen, *Synthesis*, (1980) 626.
- 7 R.F. Cunico und B.B. Chou, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) C45.