

BASISCHES VERHALTEN VON EPOXYDEN UND VERWENDUNG  
ZUR EINFACHEN DARSTELLUNG VON CARBENEN

F. Nerdel und J. Buddrus

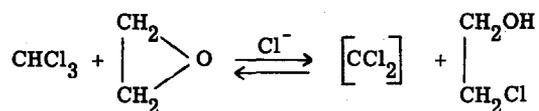
Technische Universität Berlin

Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

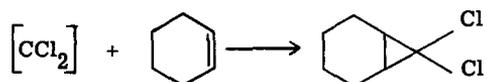
(Received 30 July 1965)

Im Jahre 1954 beobachteten W. von E. Doering und A. K. Hoffmann (1) die Bildung von Halogencarbenen aus Haloformen und Kaliumtertiärbutylat. Diese Base erwies sich als sehr geeignet, da sie zu den stärksten zählt, darüber hinaus in geringerem Maße als andere mit gebildetem Halogencarben reagiert, so daß sich letzteres ungestört mit zugefügtem Alken zu den bekannten Dihalogen cyclopropanen umsetzen kann. Mit sterisch weniger gehinderten Basen wie Isopropylat und Äthylat erhält man demzufolge kleinere Ausbeuten an Dihalogen cyclopropanen und mehr Folgeprodukte aus der Reaktion  $C(Hal)_2$  plus Alkoholat, welche CO, Orthoester und Alken darstellen (2). 50 proz. wäßrige KOH liefert fast ausschließlich Hydrolyseprodukte des Chloroforms neben nur 0,5 % Dichlornorcaran (mit K-tert.-Butylat 59 %) (1).

Es überraschte nun festzustellen, daß Epoxyde, also neutrale Verbindungen, Halogenwasserstoff aus Haloformen abspalten, sofern ein Katalysator, z. B. Halogen-Anionen, anwesend ist:



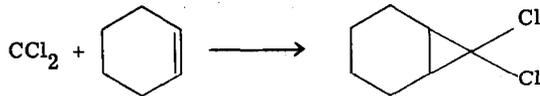
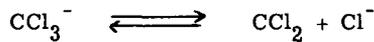
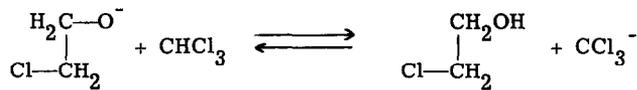
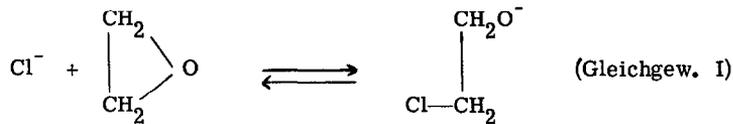
Das intermediär gebildete Carben reagiert in glatter Reaktion mit zugefügtem Alken:



Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Die Reaktion ist einfach durchführbar. Man erhitzt äquimolekulare Mengen Haloform und Alken mit der äqui- bis doppelmolaren Menge Epoxyd und einer Spatelspitze Halogenid, z. B. Tetraäthylammoniumbromid, auf 150° (5 Stunden) im Einschlußrohr oder Autoklaven und isoliert das Reaktionsprodukt durch direkte Destillation des Ansatzes: Cyclohexen liefert 79 % 7,7-Dichlornorcaran, Kp. 13 76 - 78°.

Die Bildung des Carbens verläuft reversibel: Erhitzt man die zuvor angegebenen Ausgangsverbindungen unter Weglassen des Alkens, so tritt keine (Neben-)Reaktion ein, die Ausgangsmaterialien (z. B.  $\text{CHCl}_3$  und Äthylenoxyd) lassen sich weitgehend wiedergewinnen. Diese Beobachtung

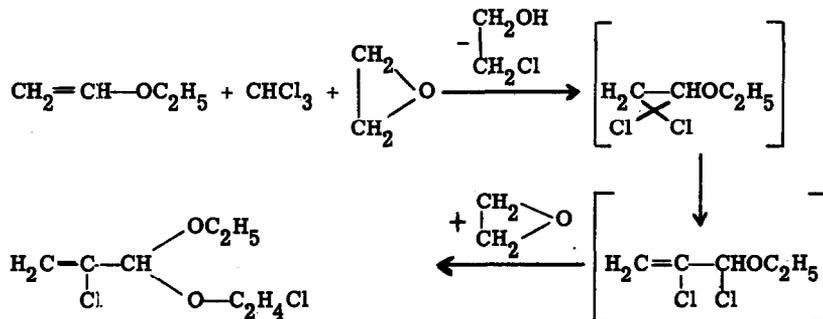
zusammen mit den von J. N. Brönsted, M. Kilpatrick und M. Kilpatrick (3) durchgeführten kinetischen Untersuchungen, wonach Epoxydringe von neutralen Anionen geöffnet werden und basischen Charakter annehmen (Gleichgewicht I), veranlaßt uns, folgenden Mechanismus für die Bildung von Dihalogenocyclopropanen anzunehmen:



Es ist erstaunlich, daß das neutrale Epoxyd in Anwesenheit eines neutralen Katalysators wie eine starke Base reagiert und Carbene bzw. deren Folgeprodukte in Ausbeuten liefert, wie sie mit herkömmlichen starken Basen erzielt werden.

Durch die Reversibilität unterscheidet sich diese Darstellungsmethode von Carbenen von den bisher bekannten, bei denen der Carbenspender auch in Abwesenheit von Alken verbraucht wird (3).

Verwendet man einen Vinyläther als Acceptor, so entsteht nicht die erwartete Cyclopropanverbindung als Endprodukt. Letztere isomerisiert und addiert ein Molekül Epoxyd, z. B.:



So liefert Vinyläthyläther  $\alpha$ -Chloracroleinäthyl-( $\beta$ -chloräthyl)-acetal, Kp.  $13^\circ$ , 66 %.

Wir werden weitere Alkene und andere Verbindungsklassen mit nach dieser Methode dargestellten Halogencarbenen umsetzen und darüber später berichten.

#### Literatur

1. W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).
2. J. Hine, A. D. Ketley und K. Tanabe, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1398 (1960).
3. J. N. Brönsted, M. Kilpatrick und M. Kilpatrick, J. Amer. chem. Soc. **51**, 439 (1929).