

ANWENDUNGEN DER PHASEN-TRANSFER-KATALYSE 1.:
EINE NEUE VARIANTE DER DICHLORCARBEN-ERZEUGUNG

Eckehard V. Dehmlow

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, Germany

(Received in Germany 12 November 1975; received in UK for publication 1 December 1975)

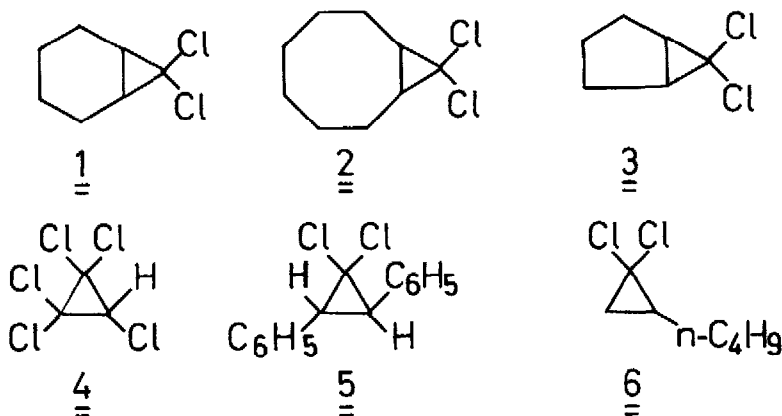
Umsetzungen organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln mit Reagentien, die in fester Form oder in Wasser gelöst vorliegen, können durch Phasentransfer-Katalysatoren ermöglicht bzw. stark beschleunigt werden¹⁾. Derartige Verfahren bringen gegenüber konventionellen Vorschriften häufig Einsparungen an teuren absoluten oder aprotischen Lösungsmitteln, Reaktions- und Aufarbeitungszeit mit sich.

Zur Erzeugung von Dihalogencarbenen unter neutralen Bedingungen dienen vornehmlich die thermische Zersetzung von Phenyl-quecksilber-trihalogenmethyl²⁾ oder von Natrium-trihalogenacetat³⁾ bei etwa 80⁰. Während die Quecksilberverbindungen kostspielig, relativ schwierig herstellbar und toxisch sind, benötigt das letztgenannte Verfahren teures wasserfreies Dimethoxyäthan als Lösungsmittel. Wir berichten nun, dass die phasentransfer-katalysierte Version dieses Prozesses möglich ist und

- (1) entweder in Chloroform oder ohne zusätzliches Lösungsmittel ausgeführt werden kann, und dass
- (2) die Temperatur - wenn erforderlich - bis auf etwa 50⁰C gesenkt werden kann.

Die Darstellung der Dichlorcarbenaddukte 1 bis 6 gelang durch Kochen von fein gepulvertem Natriumtrichloracetat mit dem entsprechenden Olefin in Substanz oder in Chloroform gelöst in Gegenwart von 5-10 Molprozent Tetra-n-heptylammoniumbromid, "Tricapryl-methylammoniumchlorid"⁴⁾, Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBA). Letzte Verbindung erwies sich als weniger geeignet⁵⁾. Es wurde jeweils bis zum Abklingen der Kohlendioxidentwicklung (bei 80⁰C ca. 8-12 Std.) erhitzt. Die vom alten, nicht katalysierten Verfahren bekannte Dunkelfärbung der Reaktionsmischung durch Seitenreaktionen

trat auch hier auf. Versuche, diese "Fest-Flüssig"-Phasentransfer-Katalyse in die üblichere "Flüssig-Flüssig"-Technik umzuwandeln, waren erfolglos. Selbst sehr lange Kochzeiten mit dem sehr lipophilen Tetra-n-heptyl-Ammoniumsalz erbrachten nur minimale Ausbeuten, wenn eine konzentriert wässrige Natriumtrichloracetatlösung vorlag.



Die Bildung von $\underline{\underline{6}}$ und $\underline{\underline{3}}$ erfolgte beim Rückflusskochen mit den entsprechenden Olefinen bei 63° bzw. 44°C. Das damit demonstrierte schonendere Verfahren kann bei empfindlichen Verbindungen von präparativer Bedeutung sein: So wird bei konventioneller Natriumtrichloracetatumsatzung in Dimethoxyäthan $\underline{\underline{3}}$ stets im Gemisch mit seinem Umlagerungsprodukt 1,6-Dichlor-1-cyclohexen erhalten⁶⁾. - Setzte man Cycloocten ohne Verdünnung in Chloroform in die Dichlorcarbenreaktion ein, so trat überwiegend Verharzung ein.

Bei der Bildung von $\underline{\underline{4}}$ wurde das schon von Tobey und West⁷⁾ bei der üblichen Umsetzung beobachtete "beissende Gas" als Nebenprodukt bemerkt. Dieses gab Anlass zu leichten Verpuffungen, wenn es nicht durch CO₂ oder Stickstoff verdünnt direkt in den Abzug geleitet wurde. Wir und andere konnten früher zeigen, dass das - in diesem Falle als Zwischenprodukt bei der Decarboxylierung auftretende - CCl₃⁻ chlorhaltige Substanzen dechlorierend unter Bildung von CCl₄ und Cl⁻ angreift^{8,9)}. Dementsprechend entsteht hier aus Trichloräthylen

neben 4 Monochloracetylen.

Eine Ausbeutemaximierung und systematische Untersuchung der Reaktionsvariablen ist geplant. Vorläufige Ergebnisse zeigen das von anderen Dichlorcarbenadditionen bekannte Bild, dass die Ausbeuten bei elektronenarmen und sterisch gehinderten Olefinen deutlich niedriger liegen: 1 : 57% (Ausbeute, Umsetzung in Chloroform), 2 : 73% (Umsetzung in Chloroform), 3 : 16% (Umsetzung in Substanz), 4 : 9% (Umsetzung in Chloroform), 5 : 7% (Umsetzung in Chloroform), 6 : 7,5% (Umsetzung in Substanz).

Das neue Verfahren ist geeignet, Dichlorcarben in Chloroform unter neutralen Bedingungen zu erzeugen. Ein Vergleich mit der phasentransferkatalytischen Erzeugung von CCl_2 aus Chloroform und Natronlauge ist in Vorbereitung, um die mechanistischen Besonderheiten^{10,11)} dieser, wohl heute wichtigsten¹⁾ Dichlorcarbenerzeugungsmethode näher zu studieren. Für basenempfindliche Substanzen und solche, die im Chloroform/NaOH/Katalysator-System nicht reagieren - wie Trichloräthylen -, empfiehlt sich der vorliegende Prozess. Es sei darauf hingewiesen, dass Natriumtrichloracetat ein preiswertes, in grosstechnischen Mengen als Pflanzenschutzmittel erzeugtes Produkt ist.

Für die Förderung dieser Arbeit dankt der Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Das verwendete Natriumtrichloracetat ist ein Geschenk der Farbwerke Hoechst A. G., Werk Gersthofen, denen ebenfalls gedankt sei.

Anmerkungen und Literaturstellen

- 1) Übersicht: E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 86. 187 (1974), *Angew. Chem intern. Edit.* 13. 170 (1974), *Chem. Technol.* 1975. 210
- 2) Übersicht: D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* 5. 65 (1972)
- 3) W. M. Wagner, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 229, W. M. Wagner, H. Kloosterziel und S. van der Ven, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80. 740 (1961)
- 4) ="Aliquat 336" (Gemisch der C₈-C₁₀-Reste, vorherrschend C₈) der Fa. Fluka A. G., Buchs, Schweiz
- 5) geplante Staatsexamensarbeit J. Schmidt, T. U. Berlin 1975
- 6) E. Bergman, *J. Organ. Chem.* 28. 2210 (1963)
- 7) S. W. Tobey und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.* 88. 2478 (1966)
- 8) E. V. Dehmlow und G. Höfle, *Chem. Ber.* 107. 2760 (1974)
- 9) W. M. Wagner, H. Kloosterziel und A. F. Bickel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 81. 925, 933 (1962); W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. van der Ven und A. F. Bickel, *ibid.* 81. 947 (1962), H. Khalaf, *Tetrah. Letters* 1971. 4229
- 10) M. Makosza, *Pure and Applied Chem.*, im Druck
- 11) A. W. Herriott und D. Picker, *J. Amer. Chem. Soc.* 97. 2345 (1975), insbesondere Fussnote 28.