

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse ³1):

Katalysatorvergleich und mechanistische Betrachtungen zur Dichlorcarbenerzeugung aus Chloroform mit wäßriger Natronlauge

Eckehard V. Dehmlow und Manfred Lissel

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

(Received in Germany 22 March 1976; received in UK for publication 8 April 1976)

In der Literatur werden zur Dichlorcarbenerzeugung nach Makosza aus Chloroform mit wäßriger Natronlauge verschiedene Katalysatoren und Reaktionsbedingungen empfohlen, die nie streng verglichen wurden. Zudem ist der Mechanismus - im Gegensatz zu dem der phasentransferkatalytischen nucleophilen Verdrängungsreaktion ²⁻⁴⁾ - noch nicht endgültig klar ²⁻⁶⁾.

Wir haben folgende Einflußgrößen untersucht: relative Konzentrationen aller Reaktionspartner, Rührgeschwindigkeit, Temperatur, Zeit, Art und Menge des Katalysators, Art des Olefins. Während eine Einzeldiskussion der ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten werden muß, sollen hier die präparativ und mechanistisch wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt werden.

(1) Zur Ausbeutemaximierung ist die Verwendung eines dreifachen molaren Überschusses an Chloroform und eines vierfachen Überschusses an 50%iger Natronlauge gegenüber dem Olefin sowie die Verwendung von ≈ 1 Mol-% Katalysator günstig.

(2) Die Ausbeute nach einer bestimmten Reaktionszeit ist oberhalb eines Wertes von ca. 800 U/Min. unabhängig von der Rührgeschwindigkeit. Es ist gleichgültig, ob mechanisch oder magnetisch gerührt wird und welche Form das Gefäß hat. Bei Verwendung eines Vibromischers verläuft die Reaktion etwas rascher, was je doch nicht auf die intensivere Durchmischung, sondern vielmehr auf eine leichte Wärmeabgabe durch das Gerät zurückgeht ¹⁵⁾.

(3) Temperaturerhöhung bewirkt starke Reaktionsbeschleunigung. Günstig ist häufig das Rühren zunächst für einige Stunden bei Zimmertemperatur und dann 1 - 2 Stunden bei 50°; so wird die Reaktion nicht zu heftig.

(4) Bei genügend langer Reaktionszeit unterscheiden sich die meisten Katalysatoren kaum. Unter den von uns gewählten Standardbedingungen ⁷⁾ treten jedoch charakteristische Unterschiede auf, die sowohl vom Anion (Tabelle 1) wie vom Kation (Tabelle 2) abhängig sind. Der Unterschied in der Aktivität der Anionen kann

durch den Zusatz einer kleinen Menge Äthanol beseitigt werden¹⁰⁾, er geht weder den zwischen Wasser und Chloroform bestimmten Extraktionskonstanten noch den in Aceton ermittelten Dissoziationskonstanten parallel. Im Gegensatz zu den Verdrängungsreaktionen⁴⁾ sind $N(C_2H_5)_4Br$ und TEBA hier gute Katalysatoren (vgl. auch¹¹⁾), die jedoch durch Ph_4AsCl , 18-Krone-6 und ein tertiäres Amin übertroffen werden, aus dem nach Makosza, unter den Reaktionsbedingungen der Katalysator $NR_3-CHCl_2^+ Cl^-$ gebildet wird¹²⁾.

(5) Die Ammoniumsalze liegen praktisch quantitativ in der organischen Phase vor, davon aber (in CH_2Cl_2) nur zu etwa 1% in der OH-Form¹³⁾, selbst bei Gegenwart von großem NaOH-Überschuß. Makosza formuliert neuerdings den Mechanismus so, daß zunächst CCl_3^- (organisch) an der Grenzschicht durch Na^+ (wässrig) verankert vorliegt, dann aber durch den Katalysator als $NR_4^+ CCl_3^-$ in die Tiefe der organischen Phase getragen wird⁶⁾. Wir finden, daß NaOD/D₂O schon nach 5 Minuten ohne Katalysator völlig mit $HCCl_3$ äquilibriert wird. Weiterhin zeigt sich aber, daß in der organischen Phase kein stabiles $NR_4^+ CCl_3^-$ existiert: Schüttelt man die Chloroformlösung des Katalysators ohne Olefin mit Natronlauge, trennt und setzt danach erst das Olefin zu, so wird kein Cyclopropan gebildet. Diese Ergebnisse sind am besten so zu erklären, daß die Carbenfreisetzung nahe der Grenzschicht unter Beteiligung des Katalysators erfolgt. Das Olefin ist dabei notwendig, um das Carben aus dem Gleichgewicht mit dem Trichlormethylidion herauszufangen, denn ohne Olefingegenwart findet nur äußerst langsame Hydrolyse statt (Freisetzung von Chloridionen titrimetrisch verfolgt)¹⁵⁾.

Tabelle 1: Einfluß des Katalysator-Anions: Dichlornorcaranbildung unter Standardbedingungen⁷⁾ mit Tetrabutylammoniumsalzen

| | Ausbeute % | Verteilungskoeff. ⁸⁾ <u>Wasser/HCCl₃</u> | Dissoziationskonst. ⁹⁾ in <u>Aceton</u> |
|----------------------|---------------------|---|---|
| Hydrosulfat | 45,7 ¹⁰⁾ | | |
| Chlorid | 38,8 | 0,78 | $2,28 \cdot 10^{-3}$ |
| Bromid | 29,1 | 19,5 | $3,29 \cdot 10^{-3}$ |
| Jodid | 22,6 | 1023 | $6,48 \cdot 10^{-3}$ |
| Perchlorat | 13,6 ¹⁰⁾ | 3020 | $9,58 \cdot 10^{-3}$ |
| Pikrat | 36,6 | 813000 | $22,3 \cdot 10^{-3}$ |
| β-Naphthalinsulfonat | 8,6 | 2818 | |
| Benzoat | 24,5 | 2,45 | |
| p-Nitrobenzoat | 16,3 | | |

Tabelle 2: Einfluß des Katalysator-Kations: % Ausbeute an Dichlornorcaran unter Standardbedingungen⁷⁾

| Katalysator | Kat.-Menge 1mMol 0, 1mMol | | Katalysator | Kat.-Menge 1mMol 0, 1mMol | |
|---|------------------------------|------|---|------------------------------|------|
| (C ₂ H ₅) ₄ NBr | 44,3 | 29,8 | PhCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₃ Cl ¹⁰⁾ | 46,3 | 32,6 |
| (C ₄ H ₉) ₄ NBr | 29,1 | 18,4 | (C ₄ H ₉) ₄ NCl | 38,8 | |
| (C ₅ H ₁₁) ₄ NBr | | 27,2 | (C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃ Cl | 41,9 | 27,0 |
| (C ₆ H ₁₃) ₄ NBr | 34,8 | 28,0 | Ph ₄ PCl | < 1 | < 1 |
| (C ₇ H ₁₅) ₄ NBr | | 27,7 | (C ₃ H ₇) ₄ PCl | 35,4 | |
| (C ₈ H ₁₇) ₄ NBr | 23,4 | 18,6 | (C ₄ H ₉) ₄ PCl | 38,3 | |
| C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br | 42,6 | 37,6 | Ph ₄ AsCl | 62,0 | 40,0 |
| C ₁₆ H ₃₃ N(C ₄ H ₉) ₃ Br | 35,5 | | Hexadecylpyridyl-Cl | < 1 | |
| C ₁₆ H ₃₃ P(C ₄ H ₉) ₃ Br | 39,6 | | PhCH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₁₆ H ₃₃ Cl | 48,2 | 37,5 |
| (CH ₃) ₄ NJ | < 1 | | 18-Krone-6 | 54,9 | |
| [Ph ₃ P-α-Furyl]Br | < 1 | | Dibenzo-18-krone-6 | 18,2 | |
| (C ₃ H ₇) ₃ N | 74,0 | | Dicyclohexyl-18-krone-6 | 41,7 | |

Die Förderung dieser Arbeit durch die Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin wird dankbar anerkannt.

- 1) 2. Mitt.: E.V. Dehmlow und J. Schmidt, *Tetrah. Letters* 1976. 95
- 2) Übersicht: E.V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 86. 187 (1974); *Angw. Chem. internat. Ed.* 13. 170 (1974); *Chem. Technol.* 1975. 210. vgl. auch ^{6,8)}.
- 3) C.M. Starks und R.M. Owens, *J. Amer. Chem. Soc.* 95. 3613 (1975)
- 4) A.W. Herriott und D. Picker, *J. Amer. Chem. Soc.* 97. 2345 (1975)
- 5) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, *Tetrah. Letters* 1969. 4659
- 6) M. Makosza, *Pure and Appl. Chem.* 43. 439 (1975)
- 7) Standardbedingungen: 0,1Mol Cyclohexen, 0,4 Mol HCCl₃, 0,2 Mol 50%ige NaOH, 1 (bzw. 0,1) mMol Katalysator, 4 Stunden bei 23^o, magnetisch gerührt. Die isolierten Ausbeuten sind Mittelwerte von Doppelbestimmungen

- 8) A. Brändström, Preparative Ion Pair Extraction, Apotekarsocieteten/Hässel-Läkemedel, Stockholm 1974
- 9) M.B. Reynolds und C.A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 70. 1709 (1948), M.J. McDowell und C.A. Kraus, *ibid.* 73. 3293 (1951)
- 10) Bei Zusatz von 1 ml Äthanol 51,2% (NBu₄H₂SO₄), 50,3% (NBu₄ClO₄) bzw. 50,2% (TEBA).
- 11) K. Isagawa, Y. Kimura und S. Kwon, J. Organ. Chem. 39. 3171 (1974)
- 12) M. Makosza, A. Kacprowicz und M. Fedorynski, Tetrah. Letters 1975. 2119
- 13) Dies ist in Übereinstimmung mit den von Brändström ermittelten Verteilungskoeffizienten für NBu₄OH < 0,02, NBu₄Br ≈ 20 zwischen Wasser und CH₂Cl₂ (Vortrag, Journées d'Orsay, 17.9.75). Die höheren von Herriott und Picker⁴⁾ angegebenen Werte beruhen nach Brändström auf Irrtum. In Medien, die teilweise mit Wasser mischbar sind (z.B. THF - Wasser / gesättigte wäßrige Salzlösung), kann eine größere OH⁻-Ionenkonzentration auftreten¹⁴⁾. In unserem System wird in Gegenwart einer höheren Äthanolmenge ebenfalls mehr Base in der CH₂Cl₂-Phase titrierbar.
- 14) H.H. Freedman und R.A. Dubris, Tetrah. Letters 1975. 3251
- 15) Ein Hinweis auf die Wichtigkeit der Grenzfläche kann darin gesehen werden, daß bei Verdrängungsreaktionen eine Rührgeschwindigkeit von nur 80¹⁴⁾ bzw. 200⁴⁾ U/Min. konstante Verhältnisse bringt, hier dagegen < 800 benötigt werden.