

## ANWENDUNGEN DER PHASENTRANSFER-KATALYSE—4

### HALOGENAUSTAUSCH UND REAKTIVITÄTEN BEI DIBROM-, CHLORBROM- UND DICHLORCARBEN

ECKEHARD V. DEHMLOW,\* MANFRED LISSEL und JOACHIM HEIDER

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

(Received in Germany 27 April 1976; Received in the UK for publication 17 August 1976)

**Abstract**—Exchange with external halogenide is possible in phase transfer catalytical generations of dihalocarbenes.  $\text{CHBrCl}$ , and  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  yield adducts of all three possible combinations,  $\text{CBr}_2$ ,  $\text{CBrCl}$  and  $\text{CCl}_2$ . Consumption of haloform is accelerated by the presence of olefin, the amount of hydrolysis competing with carbene formation, however, is reduced thereby. Contrary to claims in the literature no optical induction is observed in  $\text{CX}_2$  additions. These results support once more the intermediacy of free  $\text{CX}_2$ .  $\text{CBr}_2$  is more reactive and electrophilic than  $\text{CCl}_2$  under phase transfer catalysis conditions, again contrary to literature claims. An example of a differing mode of reaction of chloroform and bromoform is given.

**Zusammenfassung**—Bei der phasentransferkatalytischen Dihalogen-carben-erzeugung ist Austausch mit Fremdhalogenid möglich. Aus  $\text{CHBrCl}$  und  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  entstehen jeweils Folgeprodukte von  $\text{CBr}_2$ ,  $\text{CBrCl}$  und  $\text{CCl}_2$  nebeneinander. Der Verbrauch von Haloform wird durch Olefingegenwart beschleunigt, der kompetitive Hydrolyseanteil wird dadurch jedoch zurückgedrängt. Entgegen Literaturangaben tritt keine optische Induktion bei der  $\text{CX}_2$ -Addition auf. Diese Ergebnisse bestätigen erneut das Auftreten von freien Carbenen.  $\text{CBr}_2$  ist unter Phasentransfer-Bedingungen reaktiver und elektrophiler als  $\text{CCl}_2$ , ebenfalls entgegen Literaturangaben. Ein Beispiel einer unterschiedlichen Reaktionsweise von Chloroform und Bromoform wird gegeben.

Selektivitätsvergleiche in Gegenwart und Abwesenheit von Kronenäthern<sup>2</sup> sowie bei unterschiedlichen Vorstufen<sup>1-5</sup> zeigten, dass die älteren Dichlorcarben-reagentien intermediär freies  $\text{CCl}_2$  liefern. Für phasentransfer-katalytisch erzeugtes Dichlorcarben<sup>6</sup> liegen ähnliche Selektivitätsversuche vor,<sup>7</sup> jedoch sind noch viele mechanistische Aspekte dieses einfachsten Dihalogen-carben-Verfahrens nicht völlig klar. Es liess sich zeigen, dass die Reaktion nahe der Grenzfläche stattfindet und von Anion und Kation des Katalysators beeinflusst wird.<sup>1,8</sup> Japanische Autoren wollen zudem bei Dichlorcyclopropanen eine geringfügige optische Induktion bei Anwendung eines von Ephedrin abgeleiteten optisch aktiven Katalysators beobachtet haben,<sup>9</sup> was als eine carbenoide Reaktionsweise interpretiert wurde.

Aus den Hydrolyseversuchen an Haloformen durch den Arbeitskreis von Hine sind folgende Tatsachen bekannt:

(1) Die Ablösung eines Protons ist sehr viel schneller als alle Folgeschritte<sup>10</sup>

(2) Halogen-austauschprozesse über intermediäre Carbene sind möglich<sup>11</sup>

(3) Die Reihenfolge der Ablösung von Halogenen als Anionen ist  $\text{Br} > \text{J} > \text{Cl}$ .<sup>12</sup>

Bromchlorcarbenaddukte sind bisher nur vereinzelt untersucht worden. Skell und Mitarbeiter erwähnen einige ohne Angabe experimenteller Details,<sup>11</sup> während Parham

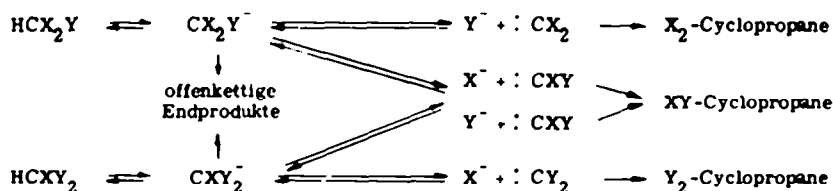
und Twelves z.B. mit  $\text{HClBrCl}$ /Kalium-*tert*-Butylat und Inden viel Dichlorcarben- neben weniger Bromchlorcarbenaddukt erhalten haben.<sup>14</sup>

Mit Seyferth's Reagens  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-CBr}_2\text{Cl}$  dagegen entstehen ausschliesslich Bromchlorcarbenfolgeprodukte.<sup>15,16</sup> Dibromcarben gilt als elektrophiler als Dichlorcarben. Trotzdem ist berichtet worden, dass unter phasentransfer-katalysierten Bedingungen mit einem Chloroform-Bromoform-Gemisch nur Dichlorcarbenaddukte entstehen.<sup>16</sup>

#### Halogen-austauscheffekte

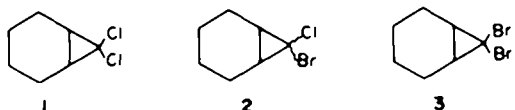
Setzt man das Auftreten freier Carbene bei der phasentransfer-katalytischen  $\text{CX}_2$ -Darstellung voraus, so lässt sich folgendes Schema schreiben, das reversible Austauschprozesse und irreversible Bildung von Endprodukten einschliesst.

$\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  sind nun in zwar geringem aber doch merklichem Masse in konzentrierter, wässriger Natron-lauge löslich, so dass wir Austauschprozesse erwarten durften. In der Tat erhält man bei 14-stündiger Umsetzung von 0.1 Mol Cyclohexen in 0.4 Mol chloroform-freiem Bromoform mit einer Lösung von 0.2 Mol  $\text{NaOH}$  und 0.04 Mol  $\text{NaCl}$  in 8g Wasser in Gegenwart von 1 mMol TEBA ein Gemisch aus 97% Dibromnorcaran (3), 3% Bromchlor-norcaran (2) und Spuren Dichlornorcaran (1). Der umgekehrte Versuch mit Chloroform unter  $\text{NaBr}$ -Zusatz



ergibt dagegen ausschließlich 1. Da Bromid leichter abgespalten wird als Chlorid ist der beobachtete Austausch plausibel. Die beim Austausch entstehenden Anionen  $\text{CBr}_2\text{Cl}^-$  und  $\text{CBrCl}_2^-$  gehen bevorzugt in  $\text{CBrCl}$  respektive  $\text{CCl}_2$  über. Für einen intensiven Austausch ist offenbar die lokale Konzentration an Fremdhalogenuid zu gering (siehe weiter unten). Mechanistisch wichtig ist noch folgende Tatsache: In Abwesenheit von Natronlauge tritt im Bromoform selbst bei 12-stündigem Kochen mit konzentriert-wässriger Natriumchloridlösung in Gegenwart von TEBA oder anderen Phasentransfer-Katalysatoren keine Substitution ein.

Man würde vielleicht vermuten, dass durch den Massenwirkungseffekt des zugesetzten Halogenids die Gesamtreaktion verlangsamt wird. Das ist im allgemeinen nicht der Fall, da nur der Anteil des Fremdhalogenuids zur Wirkung kommen kann, der durch den Katalysator in die organische Phase getragen wird, also 1 Mol-% bezogen auf das Olefin. Eine Verlangsamung wird allerdings bei Zusatz von  $\text{NaBr}$  (nicht aber von  $\text{NaCl}$ ) zur Chloroform/TEBA Reaktion beobachtet. Da Bromid etwa 25 mal besser als Chlorid extrahiert wird, erfolgt zunächst Verwandlung des TEBA-Chlorids ins TEBA-Bromid, das praktisch vollständig in der Chloroform-Phase vorliegt. Wie wir schon früher zeigten, verlaufen Dichlorcarbenreaktionen mit quartärem Ammoniumbromid generell langsamer als mit dem Chloridsalz.<sup>1</sup>



Höhere lokale Konzentrationen von unterschiedlichen Halogeniden darf man aus gemischten Haloformen erwarten. Liefern diese nun unter phasentransfer-katalytischen Bedingungen nur Addukte jeweils eines Dihalogencarbens? Das Experiment zeigt, dass auch hier schnelle Austauschprozesse zum Zuge kommen. Gaschromatographisch einheitliche Haloforme ergaben mit Cyclohexen/Natronlauge/TEBA im Falle des  $\text{CHBrCl}_2$  z.B. 78% Dichlornorcaran, 19% Bromchlornorcarane und 3% Dibromnorcaran, im Falle des  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  z.B. 22% Dichlornorcaran, 69% Bromchlornorcarane und 9% Dibromnorcaran. Einzig das Dichlorfluormethan führte ausschließlich zu Chlorfluornorcaranen. Die angegebenen relativen Ausbeuten sind sehr variabel. Sie hängen von den relativen Konzentrationen aller Reaktanten und des Katalysators sowie der Temperatur ab. Jedoch zeigt sich wieder, dass der Austausch  $\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Br}$  überwiegend zugunsten des Chlors verläuft.

Präparativ wichtig an diesen Austauschversuchen ist einerseits, dass das unter Umständen durch den Katalysator eingebrachte fremde Halogenid solange unbedenklich ist, wie es in geringer Konzentration vorhanden ist, und andererseits, dass das Folgeprodukt des Dibromchloromethans nicht allein das bisher wenig untersuchte Bromchlorcarben ist. Addukte davon werden weiterhin am besten über die Phenylquecksilberverbindungen gezielt dargestellt.<sup>15</sup>

#### Konkurrenz Hydrolyse-Carbenerzeugung

Eine Besonderheit der phasentransfer-katalytischen  $\text{CX}_2$ -Erzeugung kann man darin sehen, dass die Reaktion

unter bestimmten Bedingungen bei Zimmertemperatur selbst nach 72 h noch fortschreitet; die Ausbeute steigt weiter an. Die analoge Umsetzung eines Haloforms mit Kalium-*tert*-butylat erfolgt dagegen praktisch momentan. Durch Titration des entstehenden Chlorids in der wässrigen Phase finden wir unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen nach 4 h erst 5.1% der maximal möglichen Menge, wenn kein Phasentransfer-Katalysator zugeben ist. Setzt man dem System katalytische Mengen TEBA, aber kein Olefin zu, so steigt die Hydrolyserate auf etwa das Sechsfache an. In Gegenwart von Olefin und

Tabelle 1. Chloridfreisetzung beim Rühren von 0.4 Mol Chloroform mit 0.2 Mol 50% iger Natronlauge nach 4 h bei 23°<sup>16</sup>

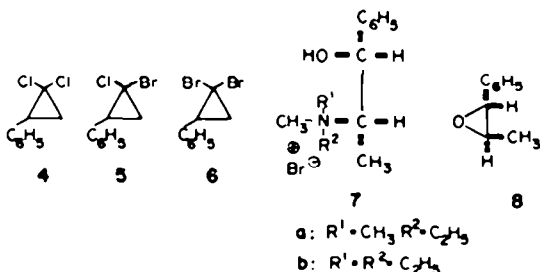
Bedingungen	Cl <sup>-</sup> in was. Phase <sup>a)</sup> [mMol]	Dichlorcaran gebildet [mMol]	HCCl <sub>3</sub> verbraucht [mMol]	davon hydrolysiert [mMol]	als CCl <sub>2</sub> -Addukt [mMol]
+0,1 Mol Cyclohexen	10,2	0,0	3,4	3,4	-
+ 1mMol TEBA ohne Olefin	62,3	-	20,8	20,8	-
+0,1 Mol Cyclohexen + 1mMol TEBA	91,0	55,45	67,3	11,85	55,45

<sup>a)</sup>abzüglich der durch TEBA eingebrachten Menge.

Katalysator wird der Chloroformverbrauch nochmals beschleunigt, nämlich mehr als verdreifacht (20-fache Steigerung gegenüber dem Wert ohne Katalysator), aber jetzt werden 5/6 davon in Dichlorcarben verwandelt, nur 1/6 wird hydrolysiert. Der hydrolysierte Anteil ist sogar nur etwa halb so gross wie ohne Olefin.<sup>1</sup>

Damit ist das kompetitive Herausfangen des Dichlorcarbens aus dem Gleichgewicht nochmals eindrucksvoll demonstriert. Weiterhin erklärt sich so zwanglos die mit diesem Reagens beobachtete höhere Reaktivität trotz gleicher Selektivität relativ zu klassischen  $\text{CCl}_2$ -Verfahren: Hier "wartet" die an der Phasengrenze als Doppelschicht  $\text{Na}^+$  (wässrig)  $\text{CX}_2^-$  (organisch) verankerte Vorstufe<sup>1,2</sup> auf die Ablösung durch den Katalysator und die anschließende Herausnahme des Dihalogencarbens aus dem System  $\text{NR}_4^+\text{CX}_2^- \rightleftharpoons \text{NR}_4^+\text{X}^- + \text{CX}_2$ . Bei den älteren Verfahren "verpufft" das momentan gebildete  $\text{CX}_2$ , wenn es nicht sofort einen Additionspartner findet; es polymerisiert, reagiert mit dem Lösungsmittel oder der eigenen Vorstufe.

#### Zur Frage der optischen Induktion bei Dihalogencarben-additionen



Hiyama und Mitarbeiter<sup>9</sup> beschreiben die Bildung von 4 mit der spezifischen Drehung  $[\alpha]_D^{25} + 3.18^\circ$  (c 25.9,  $\text{CHCl}_3$ ) bei der Umsetzung von Styrol mit konzentrierter Natronlauge/Chloroform in Gegenwart des Katalysators 7a bei 55°C. Mit (+) - Trimethyl -  $\alpha$  - phenylammoniumbromid soll 4 mit viel geringerer,

<sup>1</sup>Zusatz bei der Korrektur: Zur Ausdehnung auf andere Olefine siehe Fußnote.<sup>16</sup>

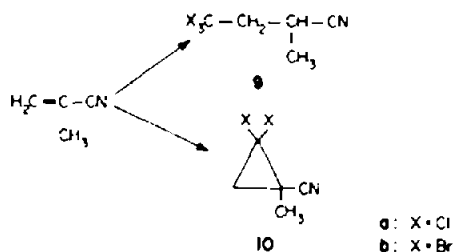
negativer Drehung ( $[\alpha]_D^{25} = -0.14^\circ$  (c 14.1,  $\text{CHCl}_3$ )) entstehen. Nun ist andererseits seit langem bekannt, dass bei der Hofmann-Eliminierung aus **7** entsteht,<sup>17</sup> das unverdünnt die hohe Drehung  $+117.6^\circ$  besitzt.<sup>17a</sup>

Wir erhalten bei der Umsetzung in Gegenwart des Katalysators **7b** nach Destillation **4** in 82% chemischer Ausbeute mit der Drehung von  $\alpha_D 1.62^\circ$  (unverdünnt). Dieses Produkt wurde zur Reduktion des vermuteten **8** mit Lithiumalanat gekocht und anschliessend an Kieselgel chromatographiert. NMR-spektroskopischer Vergleich zeigte, dass **4** dabei nicht reduziert wurde. Das erhaltene Produkt hatte keine optische Aktivität mehr. Es tritt also keine optische Induktion auf, völlig in Übereinstimmung mit dem Carben-Mechanismus. Ohne Zweifel beruht auch die von den japanischen Autoren mit Trimethyl- $\alpha$ -phenäthylammoniumbromid beobachtete kleine Drehung von **4** auf einer Verunreinigung, z.B. dadurch, dass das Katalysatorsalz eine kleine Menge des tertiären Ammoniumhydrobromids enthielt, was sehr verbreitet ist. Nach Freisetzung als tertiäres Amin kann dieses dann mit **4** überdestilliert worden sein.

#### Reaktivitäten und Elektrophilie von $\text{CCl}_2$ und $\text{CBr}_2$

In dem eingangs beschriebenen Gleichgewichtssystem sind sowohl das nucleophile Trihalogenmethylid als auch das elektrophile Dihalogencarben enthalten. Der Charakter des umgesetzten Olefins entscheidet, ob die einfache Addition des Haloforms an die Doppelbindung oder die Cyclopropanbildung zum Zuge kommt. Mit Methacrylnitril gelang es uns früher,<sup>18</sup> aus dem System Chloroform/wässrige Natronlauge/TEBA beide Spezies nebeneinander abzufangen, es entstanden **9a** und **10a**. Bei der versuchten Übertragung auf Bromoform wurde nun ausschliesslich **10b** in fast quantitativer Ausbeute gebildet. Stärker elektrophile Olefine wie Acrylnitril, Acrylsäureester und Vinylacetat ergaben dagegen mit Bromoform wie mit Chloroform allein die offenkettigen Anlagerungsprodukte an die Doppelbindungen, die literaturbekannteren Verbindungen 1 - Cyan - 3,3,3 - tribrompropan, 4,4,4 - Tribrombuttersäuremethylester bzw. 1 - Tribrommethyl - äthylacetat. Methacrylsäureester dagegen lieferte ausschliesslich die Dreiringverbindung 2,2 - Dibrom - 1 - methylcyclopropan-carbonsäuremethylester.

Die Bildung von **10b** (anstelle von **9b** plus **10b**) ist unseres Wissens das erste Beispiel einer unterschiedlichen Reaktionsweise von Chloroform und Bromoform.



Diese Versuche zeigen, dass auch phasentransferkatalytisch erzeugtes Dibromcarben etwas elektrophiler als Dichlorcarben zu sein scheint. Es erschien uns jedoch notwendig, die kompetitive Erzeugung und Addition von Dichlor- und Dibromcarben zusätzlich zu untersuchen. Einmal galt es sicherzustellen, dass die oben erwähnten Befunde nicht von einem zufälligen Verhältnis der beteiligten Geschwindigkeitskonstanten des relativ komplexen kinetischen Systems hervorgerufen wurden, und zweitens standen die erwähnten gegenteiligen Literatur-

behauptungen im Raum: Im Gemisch  $\text{HCl}/\text{CHCl}_3$  sollte unter Phasentransfer-Bedingungen angeblich nur  $\text{CCl}_2$  zur Reaktion gelangen.<sup>16</sup>

Bei der Umsetzung von 0.1 Mol Styrol mit 0.5 Mol Chloroform und 0.5 Mol Bromoform in Gegenwart von Natronlauge und TEBA erhielten wir ein Gemisch von 78% **6**, 14.7% **4** und 7.3% **5**. Da nach den eingangs geschilderten Versuchen überwiegend oder allein Dibromcarben zu Bromchlorcarben wird, gehen etwa 6/7 des Produktgemisches auf  $\text{HCl}$  zurück.

An normaler gepackter gaschromatographischer Säule erscheint 1 - Brom - 1 - chlor - 2 - phenylcyclopropan (**5**) als ein Peak. NMR-spektroskopisch sowie durch Gaschromatographie an einer 50m-Stahlkapillare lässt sich jedoch zeigen, dass es sich um ein Stereoisomeren-gemisch im Verhältnis etwa 1:1 handelt.

Ganz analog wie bei Styrol finden wir die Reaktion von 0.1 Mol Cyclohexen und je 0.5 Mol Chloroform und Bromoform mit Natronlauge/TEBA 8.2% **1**, 3.1% **2** und 88.7% **3**; wieder geht die überwiegende Menge des Addukts aus dem Bromoform hervor. Verringert man jedoch den molaren Überschuss der Haloforme gegenüber dem Olefin, so wird das Chloroform natürlich stärker angegriffen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die analytische Gaschromatographie der Verbindungen **1** bis **6** erfolgte an einer 6ft. Säule mit SE 30W auf Chromosorb. Dabei wurden die Isomeren von **2** und **5** nicht aufgetrennt. Dies gelang an einer 50m Stahlkapillarsäule.

#### Allgemeine Vorschrift für phasentransfer-katalytische Dihalogencarbenumsetzungen

0.1 Mol Olefin wurden in 0.4 Mol Haloform mit 0.2–0.5 Mol 50% iger Natronlauge unter Zusatz von 1 mMol TEBA bei Zimmertemp. intensiv gerührt. ( $> 800$  U/Min) Nach 4–24 h wurde in Wasser gegossen, getrennt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachextrahiert, getrocknet und destillativ aufgearbeitet. Die Mehrzahl der erhaltenen Verbindungen sind literaturbekannt.

1 - Brom - 1 - chlor - 2 - phenylcyclopropan (**5**). Präparativ gaschromatographisch an einer 3.5ft. Säule mit 5% UCCW 982 auf Chromosorb 6 abgetrennt. NMR: dd 7.03 und 7.25  $\tau$  (jeweils 8 und 9 Hz) für die benzyllischen Protonen der beiden Isomeren.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrCl}$  (231.5) Ber.: C, 46.69; H, 3.48; Gef.: C, 46.83; H, 3.46%.

1,1 - Dibrom - 2 - cyan - 2 - methylcyclopropan (**10b**). Schmp.  $32^\circ$ ,  $\text{Kp}_{760}$   $57^\circ$ ; NMR: s 8.33  $\tau$  (3H), d 8.31 (1H, J = 8), d 7.81; Ausbeute 92%.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}$  (239.1) Ber.: C, 25.13; H, 2.11; N, 5.86; Gef.: C, 25.07; H, 2.28; N, 6.02%.

2,2 - Dibrom - 1 - methylcyclopropan - 1 - carbon-säuremethylester.  $\text{Kp}_{11}$   $105^\circ$ ; NMR: s 8.44  $\tau$  (3H), d 8.55 (1H, J = 7.5), d 7.66 (1H, J = 7.5), s 6.29; Ausbeute 85%.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$  (271.9) Ber.: C, 26.50; H, 2.97; Gef.: C, 26.53; H, 3.11%.

(1R:2S) - 2 - Diäthylmethylammonio - 1 - phenylpropanol(1) - bromid (N,N - Diäthyl(-) - ephedrinumbromid, **7b**): durch 3 tages Kochen von 4.125 g Ephedrin mit 5.45 g Äthylbromid und 0.7 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 40% Ausbeute; Schmp.  $147^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -8.4^\circ$  (c = 1, Chloroform).  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BrNO}$  (303.25) Ber.: C, 55.45; H, 8.31; N, 4.62; Gef.: C, 55.1; H, 7.9; N, 4.8%.

#### Versuch zur optischen Induktion

0.1 Mol Styrol wurden mit 0.4 Mol  $\text{CHCl}_3$ , 0.4 Mol 50%iger NaOH und 0.0025 Mol **7b** 5 h bei  $55^\circ$  gerührt, dann wie oben aufgearbeitet. Das Destillat (15.3 g - 81.8%) hatte  $\alpha_D 1.62^\circ$  (unverdünnt). Es wurde in Äther mit  $\text{LiAlH}_4$  1/2 h gekocht und sodann zweimal mit Petroläther ( $\text{Kp. } 50\text{--}70^\circ$ ) an Kieselgel chromatographiert, anschliessend destilliert.  $\alpha_D 0.00^\circ$  (unverdünnt).

Danksagung—Wir danken der Gesellschaft von Freunden der TU-Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>E. V. Dehmlow und M. Lissel, *Tetrahedron Letters* 1783 (1976).  
<sup>2</sup>R. A. Moss und F. G. Pilkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5632 (1974); R. A. Moss, M. A. Joyce und J. K. Huselton, *Tetrahedron Letters* 4621 (1975).  
<sup>3</sup>P. S. Skell und M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6035, 7131 (1969).  
<sup>4</sup>G. Köbrich, H. Buttner und E. Wagner, *Angew. Chem.* **82**, 177 (1970), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 169 (1970).  
<sup>5</sup>D. Seyferth, M. E. Gordon, J. Y.-P. Mui und J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 959, 4953 (1967).  
<sup>6</sup>Übersicht: E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 170 (1974); *Chem. Techn.* **210** (1975).  
<sup>7</sup>C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971).  
<sup>8</sup>M. Makosza, *Pure Appl. Chem.* **43**, 439 (1975).  
<sup>9</sup>T. Hiyama, H. Sawada, M. Tsukanaka und H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, 3013 (1975); vgl. aber T. Hiyama, T. Mishima, H. Sawada und H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 641 (1976).  
<sup>10</sup>J. Hine, R. Butterworth und P. B. Langford, *Ibid.* **80**, 819 (1958).  
<sup>11</sup>J. Hine und A. M. Dowell, Jr., *Ibid.* **76**, 2688 (1954).  
<sup>12</sup>J. Hine und S. J. Ehrenson, *Ibid.* **80**, 824 (1958).  
<sup>13</sup>P. S. Skell und S. R. Sandler, *Ibid.* **80**, 2024 (1958).  
<sup>14</sup>W. E. Parham und R. R. Twelves, *J. Org. Chem.* **22**, 730 (1957).  
<sup>15</sup>D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons Jr., A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4259 (1965); <sup>16</sup>D. Seyferth, S. P. Hopper und T. F. Jula, *J. Organometal. Chem.* **17**, 193 (1969).  
<sup>17</sup>M. Makosza und M. Fedorynski, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **19**, 105 (1971). Dieser Bericht ist inzwischen in Privatmitteilung von Makosza als irrtümlich erklärt worden.  
<sup>18</sup>R. Rabe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 824 (1911); <sup>19</sup>B. Witkop und C. M. Foltz, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 197 (1957).  
<sup>20</sup>E. V. Dehmlow, *Liebigs Ann. Chem.* **758**, 148 (1972).  
<sup>21</sup>Zusätzliche Versuche mit Olefinen unterschiedlicher Reaktivität bestätigen die Konkurrenz Carbenaddition/Hydrolyse. Beim unreaktiven tert.-Butylethen sind Hydrolyse und Addition etwa gleich groß, während beim Trimethylethen nur etwa 4% des verbrauchten HCCl<sub>1</sub> hydrolysieren: (Bedingungen der Tabelle 1)

Olefin	HCCl <sub>1</sub> verbraucht [mMol]	davon hydrolysiert [mMol]	als CCl <sub>2</sub> - Addukt [mMol]
0,1 Mol			
t-Butylethen	25.0	14.5 (58%)	12.0
n-Hexen	53.6	8.4 (15.7%)	45.2
Cyclohexen	67.3	11.85 (17.6%)	55.45
Trimethylethen	80.4	3.3 (4.1%)	77.1