

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 6¹⁾

Nebenreaktionen der Dihalogencarbenerzeugung aus Haloform/Natronlauge/Katalysator

Eckehard V. Dehmlow* und Manfred Lissel

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 28. Februar 1978

Bei der phasentransfer-katalytischen Dihalogencarbenaddition an reaktionsträge Olefine treten merkliche Mengen von Nebenprodukten auf, die durch Angriff auf das Haloform entstehen: CX_4 , CH_2X_2 , C_2X_4 und C_2HX_5 ($X = Cl, Br$), daneben ein Polymeres. – Speziell bei der Dibromcarbenreaktion mit sterisch abgeschirmten und elektronenarmen Alkenen in Gegenwart von Luft und Licht werden radikalische Seitenreaktionen beobachtet, bei denen CBr_4 , $CHBr_3$ oder sogar Br_2 (aus CBr_4) an die Doppelbindung addiert werden.

Applications of Phase Transfer Catalysis, 6¹⁾

Side Reactions of Dihalocarbene Generations from Haloform/Sodiumhydroxide/Catalyst

Appreciable amounts of side products are formed by reaction with the haloform in the phase-transfer catalytic dihalocarbene generation and addition to unreactive olefins. CX_4 , CH_2X_2 , C_2X_4 , and C_2HX_5 ($X = Cl, Br$) are formed along with a polymer. – In the dibromocarbene process with sterically hindered or electron poor olefins, side products of a radical addition of CBr_4 , $CHBr_3$ or even Br_2 (from CBr_4) across the double bond are also found, if the reaction is conducted in the presence of air and light.

Die phasentransfer-katalytische Dihalogencarbenerzeugung nach dem *Makosza-Verfahren* (Substrat in Haloform/konzentrierte Natronlauge/quartäres Ammoniumsalz) zeigt einige Eigentümlichkeiten, die sie von anderen Dihalogencarbenreagentien deutlich unterscheidet²⁾. Dazu gehört besonders die Tatsache, daß die absolute und die relative Geschwindigkeit des Haloformverbrauches und das Verhältnis CX_2 -Addition zu $H CX_3$ -Hydrolyse stark von der Nucleophilie des eingesetzten Olefins abhängt³⁾. Weiterhin fällt auf, daß der Reaktionsansatz mit einem reaktionsfreudigen Olefin fast farblos bleibt, während bei Anwesenheit sterisch oder elektronisch desaktivierter Alkene Bildung schwarzer Polymere aus dem Haloform erfolgt. Es ist vermutet worden, daß es sich dabei um $Y-[CX_2]_n-Z$ ($Y, Z =$ unbekannte Endgruppen) handelt. Ferner sind geringe Mengen anderer Halogenkohlenwasserstoffe in der Reaktionsmischung entdeckt worden.

¹⁾ 5. Mitteil.: E. V. Dehmlow und Th. Remmler, J. Chem. Res. 1977, (S) 72, (M) 766.

²⁾ Übersicht: E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977).

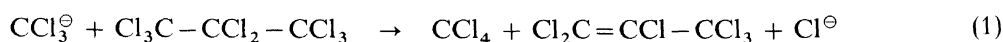
³⁾ E. V. Dehmlow, M. Lissel und J. Heider, Tetrahedron 33, 363 (1977).

Wir berichten hier über eine nähere Untersuchung dieser Nebenreaktionen aus dem Haloform-Natronlauge-System, sowie über neu aufgefundene Seitenreaktionen bei Dibromcarbenadditionen an reaktionsträge Olefine.

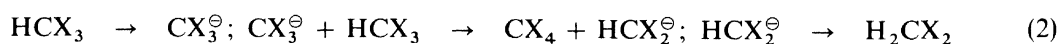
Nebenreaktionen aus Haloform/Natronlauge

Rührt man Bromoform oder Chloroform mit 50proz. Natronlauge und TEBA (Benzyltriethylammoniumchlorid) in Abwesenheit eines Alkens bei Raumtemperatur, so verfärben sich die Mischungen alsbald nach Braunschwarz. Allmählich scheiden sich tief-farbige, amorphe, voluminöse Polymere ab, die nach einer Nacht oftmals den ganzen Kolben auszufüllen scheinen, nach Trocknen aber massenmäßig nur ca. 10% des eingesetzten Haloforms ausmachen. Dieser Prozeß ist unabhängig von der Anwesenheit oder Abwesenheit von Luft über dem Reaktionsansatz. Gaschromatographische Analyse des unverbrauchten Haloforms zeigte das Vorhandensein folgender Substanztypen an: CHX_3 , CH_2X_2 , CX_4 , C_2X_4 und C_2HX_5 , letztes in ganz geringen Konzentrationen. Dabei war im Falle des Bromoforms eine relativ hohe Menge Tetrabrommethan und Methylbromid (8–10% bzw. 3–5%) vorhanden, während beim Chloroform nur Spuren der C_1 -Verbindungen (0.4–0.8%) nachweisbar waren.

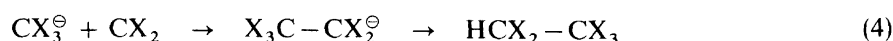
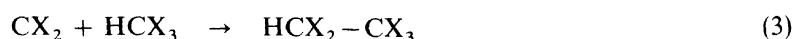
Es ist bekannt, daß CX_3^\ominus -Ionen hochhalogenierte Verbindungen unter einleitender Übernahme von X^\oplus dehalogenieren können. Von uns wurde z. B. die Reaktion (1) be-



schrieben⁴⁾. In Abwesenheit eines anderen Substrats wird offensichtlich das Haloform selbst angegriffen (2), wodurch sich die Bildung der C_1 -Verbindungen zwanglos erklärt.

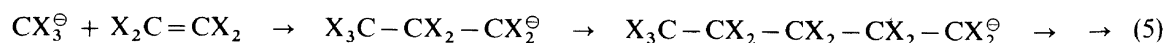


Die Entstehung des Pentahalogenethans geht auf die Einschiebung des Carbens in das Haloform (3) bzw. auf die davon experimentell nicht leicht unterscheidbare Reaktion mit

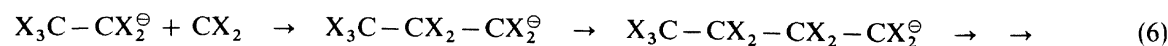


dem Trichlormethylid-Anion (4) zurück. Man kann weiterhin zeigen, daß reines Pentachlorethan mit konzentrierter Natronlauge und TEBA in exothermer Reaktion zu Tetrachlorethen dehydrochloriert wird. Ein Dimerisierung $2 \text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$ erscheint wenig wahrscheinlich.

Die Bildung des Polymeren könnte auf einer anionischen Polymerisation von Tetrahalogenethen beruhen (5).



Beim Rühren von wenig Chloroform mit viel Tetrachlorethen, Natronlauge und TEBA über Nacht wurde aber nur ebensoviel Polymeres erhalten wie in Abwesenheit des C_2Cl_4 . Damit scheidet auch eine denkbare Dechlorierung von Perchlorethen zum Dichloracetylen und dessen Polymerisation aus. Am wahrscheinlichsten erscheint uns eine Fortsetzung der zum Pentahalogenethan führenden Addition von Dihalogencarbeneinheiten (6).



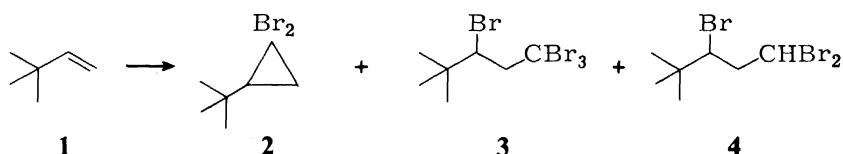
⁴⁾ E. V. Dehmlow und G. Höfle, Chem. Ber. 107, 2760 (1974).

Es muß noch einmal hervorgehoben werden, daß all diese Nebenreaktionen erst dann in merklichem Maße zum Zuge kommen, wenn kein oder nur wenig nucleophiles Substrat anderer Art im Medium vorhanden ist.

Radikalische Nebenreaktionen der Dibromcarbenaddition

Bei Versuchen zur Optimierung der phasentransfer-katalytischen Dibromcarbenaddition haben wir eine weitere Nebenreaktion aufgefunden, die unter Umständen zur Hauptreaktion werden kann.

Setzte man 3,3-Dimethyl-1-buten (**1**) mit Bromoform, konzentrierter Natronlauge und einem quartären Ammoniumsalz oder Kronenether um, so erhielt man neben dem erwarteten Dibromcyclopropan **2** auch die Verbindungen **3** und **4**. Deren Konstitutionen ergeben sich einerseits aus den Spektren, andererseits aus unabhängiger Synthese durch photochemisch initiierte radikalische Addition von Tetrabromkohlenstoff bzw. Bromoform an **1**.



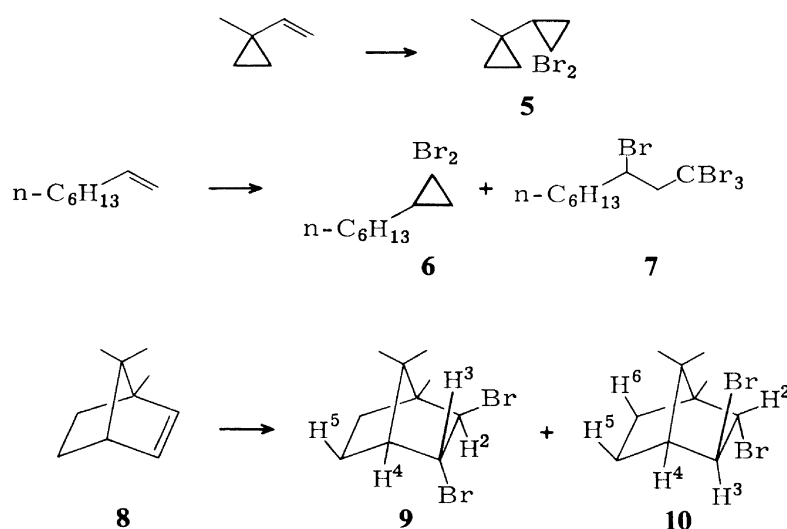
Wieder waren CBr_4 , CH_2Br_2 und in geringen Mengen $\text{Br}_2\text{C}=\text{CBr}_2$ und C_2HBr_5 vorhanden. Führt man die Umsetzung unter Stickstoff im Dunkeln aus, so wurden nur **2**, CBr_4 , CH_2Br_2 , C_2Br_4 und C_2HBr_5 , nicht aber **3** und **4** gebildet. Man darf deshalb annehmen, daß **3** und **4** durch radikalische Addition an **1** unter Licht- und Luftenwirkung entstehen. Die relativen Ausbeuten an **2**, **3** und **4** hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab und variieren auch von Versuch zu Versuch (Lichteinstrahlung!). Typische Werte gibt die Tabelle.

Tab.: Ausbeute bei Umsetzung von 0.1 mol **1** mit 0.4 mol 50proz. NaOH, 0.2 mol CHBr_3 und 1 mmol Katalysator

Katalysator	Temp. (°C)	Reaktionsdauer (h)	Ausbeuten (%)		
			2	3	4
TEBA	23	4	3.1	10.1	—
TEBA	50	4	3.3	19.0	6.0
TEBA	23	24	10.8	13.6	8.3
TEBA	50	24	3.7	26.2	18.2
15-Krone-5	50	4	9.1	11.3	3.8
NBu_4HSO_4	23	24	14.1	10.3	?
NBu_4HSO_4	50	24	8.6	15.9	?

Generell wird bei erhöhter Temperatur relativ weniger Dibromcarbenaddukt gefunden. Da **2** unter den Reaktionsbedingungen nicht in **3** und **4** übergeführt werden kann und auch sonst selbst in der Wärme stabil ist, muß die mit der Temperatur abnehmende Cyclopropanbildung damit zusammenhängen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von CBr_2 mit der Temperatur steiler ansteigt als die Addition an das sterisch gehinderte Olefin.

Zur Feststellung der Anfälligkeit anderer Reagentien und Substrate für diese Reaktion haben wir zunächst **1** sowie eine Vielzahl anderer, von uns früher untersuchter Olefine nochmals mit Chloroform/Natronlauge/Katalysator umgesetzt. In keinem Falle wurde eine radikalische Nebenreaktion beobachtet, obwohl Tetrachlorkohlenstoff gebildet wird. Sodann wurden andere Olefine mit dem Dibromcarbenreagens unter Licht- und Luftzutritt zur Reaktion gebracht. Styrol und Cyclohexen lieferten nur die Dibromcyclopropane in über 90% Ausbeute. Auch 1-Methyl-1-vinylcyclopropan⁵⁾, das der Verbindung **1** in der sterischen, nicht aber der elektronischen Situation ähnlich ist, ergab nur **5** in 87% Ausbeute. Der Cyclopropanring macht die Doppelbindung erheblich nucleophiler, gleichzeitig ist die sterische Hinderung etwas geringer.



Dagegen wurden mit dem weniger nucleophilen Olefin 1-Octen 4.5% 1,1,1,3-Tetrabromnonan (**7**) neben 80.5% 1,1-Dibrom-2-hexylcyclopropan (**6**) erhalten. Ein besonders interessanter Fall ist Bornylen (**8**): Sowohl die *exo*- als auch die *endo*-Seite der Doppelbindung dieser Verbindung sind sterisch so behindert, daß weder ein Dibromcarben noch ein Tribrommethyl-Radikal angelagert werden können. Dementsprechend entsteht unter den Phasentransfer-Katalyse-Bedingungen nur ein Gemisch der *trans*-Dibromide **9** und **10** im Verhältnis 1:3 in 20.5% Gesamtausbeute. Das gleiche Substanzgemisch erhält man auch bei radikalischer Bromierung von **8** mit CBr_4 im Licht. Die Verbindungen **9** und **10** enthalten das unumgelagerte Gerüst, da bei Reaktionen mit Natrium **8** zurückgebildet wird. Die Zuordnung der Substanzen erfolgt aufgrund der NMR-Spektren: **9** zeigt H^4 als doppeltes Dublett ($\delta = 1.43$) mit $J_{3,4} = 4.5$ und $J_{4,5} = 5$ Hz. Das H^3 von **9** erscheint als dreifaches Dublett ($\delta = 4.57$) mit $J_{2,3} \neq 5$ und der W-Kopplung $J_{3,5} = 2.5$ Hz, während H^2 ($\delta = 4.04$) nur mit H^3 koppelt. – Bei **10** ist H^2 dagegen ein doppeltes Dublett ($\delta = 4.57$) mit $J_{2,3} = 4.5$ und der W-Kopplung $J_{2,6} = 2.5$ Hz. Hier erscheinen H^3 ($\delta = 4.01$) und H^4 ($\delta = 2.08$) als einfache Dubletts, die, wie bei Bicyclo[2.2.1]hexanen üblich, nur die Kopplungen $J_{2,3}$ bzw. $J_{4,5}$ ($= 5$ Hz) aufweisen.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die radikalischen Nebenreaktionen nur beim Bromoform-Natronlauge-System vorkommen. Mit der normalen Dibrom-

⁵⁾ E. V. Dehmlow und A. Eulenberger, unveröffentlicht.

carbenaddition können sie nur dann konkurrieren, wenn das eingesetzte Olefin aus Gründen sterischer oder elektronischer Desaktivierung reaktionsträge gegenüber Elektrophilen ist. In solchen Fällen sollte zur Vermeidung der Seitenreaktionen unter Ausschluß von Luft, Licht und Radikalbildnern gearbeitet werden.

Wir danken Fräulein *M. Slopianka* für die Mithilfe bei den Bornylenversuchen. Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Olefine und Haloforme waren gaschromatographisch rein. Die analytische (und präparative) GC erfolgte an einer 6 oder 12 ft Säule mit SE 30 W auf Chromosorb. NMR-Spektren wurden in CCl_4 oder CDCl_3 mit TMS als innerem Standard auf den Varian Geräten EM 360, EM 390, HA 100 oder Bruker WH 270, Massenspektren mit den Geräten CH 7 oder MAT 711 der Varian-MAT gemessen. Angegebene MS-Peaks beziehen sich auf ^{79}Br .

Allgemeine Vorschrift für phasentransfer-katalytische Dihalogen-carbenumsetzungen: 0.1 mol Olefin und 0.2 mol CHBr_3 bzw. 0.4 mol CHCl_3 wurden mit 1 mmol TEBA und einer frisch bereiteten, auf Raumtemp. gekühlten Lösung von 0.4 mol NaOH in 16 ml Wasser versetzt. Es wurde bei Raumtemp. intensiv magnetisch gerührt, bei reaktionsträgen Olefinen 24 h, sonst 4 h. Nach Eingießen in Wasser, Trennen und Trocknen (Na_2SO_4) wurde destilliert, und die einzelnen Fraktionen wurden gaschromatographisch untersucht und mit authent. Proben verglichen, evtl. gaschromatographisch isoliert und spektroskopisch verglichen.

1,1-Dibrom-2-tert-butylcyclopropan (2): Aus **1** nach der allgemeinen Vorschrift, Ausbeuten siehe Tabelle, Sdp. $75^\circ\text{C}/15$ Torr (Lit.-Sdp. $59^\circ\text{C}/8$ Torr).

NMR: $\delta = 1.10$ s (9H), 1.58 m (3H).

1,1,1,3-Tetrabrom-4,4-dimethylpentan (3): a) Wie vorstehend als höher siedende Fraktion. b) Durch 4stdg. UV-Bestrahlung (Philips Hochdruckbrenner HPK 125 W, Quarzfilter) einer Mischung von 0.1 mol **1**, 0.1 mol CBr_4 und 1 mol-% Azobis(isobutyronitril) bei 80°C , destillative Aufarbeitung, Ausb. 78%, Sdp. $85^\circ\text{C}/0.3$ Torr. $n_D^{22} = 1.5623$.

NMR: $\delta = 1.13$ s (9H), 3.55 m (2H), 3.85 dd (1H, $J = 6$ und 3 Hz). – MS: kein M^+ , $m/e = 333$ (M – Br), 253 (M – HBr – Br), 174 (M – HBr – 2 Br), 149 (M – $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_4$ (415.8) Ber. C 20.38 H 2.91 Gef. C 20.41 H 2.94

1,1,3-Tribrom-4,4-dimethylpentan (4): a) Zusammen mit **2** und **3** aus **1**. b) Aus **1** und CHBr_3 durch photochemische Reaktion wie vorstehend; Sdp. $56^\circ\text{C}/0.3$ Torr. $n_D^{22} = 1.5564$.

NMR: $\delta = 1.11$ s (9H), 2.84 ddd (1H, $J = 14, 10$ und 3 Hz), 2.73 ddd (1H, $J = 14, 10$ und 3 Hz), 3.99 dd (1H, $J = 10$ und 3 Hz), 5.94 dd (1H, $J = 10$ und 3 Hz). – MS: kein M^+ , $m/e = 319$ (M – CH_3), 254 (M – HBr), 239 (M – CH_3 – HBr), 175 (M – Br – HBr), 159 (M – CH_3 – 2 HBr), 149 (M – $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}_3$ (336.9) Ber. C 24.95 H 3.89 Gef. C 24.60 H 3.63

1,1-Dibrom-2-(1-methylcyclopropyl)cyclopropan (5): Aus 1-Methyl-1-vinylcyclopropan nach der allgemeinen Vorschrift, Ausb. 86.6%, Sdp. $55^\circ\text{C}/15$ Torr.

NMR: $\delta = 0.35$ s (4H), 1.03 dd (1H, $J = 7$ und 7.5 Hz), 1.33 s (3H), 1.30 dd (1H, $J = 7$ und 10 Hz), 1.65 dd (1H, $J = 7.5$ und 10 Hz). – MS: kein M^+ , $m/e = 173$ (M – Br), 158 (M – CH_3 – Br), 94 (M – 2 Br), 68 (100%), 67 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (254.0) Ber. C 33.10 H 3.97 Gef. C 33.01 H 3.59

⁶⁾ *M. Braun, R. Damman und D. Seebach, Chem. Ber. 108, 2368 (1975).*

1,1-Dibrom-2-hexylcyclopropan (6): Aus 1-Octen nach der allgemeinen Vorschrift Ausb. 80.5%, Sdp. 128°C/15 Torr (Lit.-Sdp. ⁷⁾ 70°C/0.1 Torr).

NMR: $\delta = 1.0$ m (3 H), ≈ 1.40 m (13 H).

1,1,1,3-Tetrabromnonan (7): a) Als Nebenprodukt der vorstehenden Reaktion, Ausb. 4.5%. b) Durch Photoreaktion zwischen 1-Octen und CBr₄ wie oben, Ausb. 72%. Sdp. 55°C/0.2 Torr, $n_D^{22} = 1.5484$ (Lit.-Sdp. ⁸⁾ 65–66°C/0.3 Torr, $n_D^{22} = 1.5488$).

NMR: $\delta = 0.9$ t (3 H), 1.6–1.9 m (9 H), 1.9–2.2 m (2 H), 3.6 m (2 H), 4.05 m (1 H).

2-exo,3-endo-Dibrombornan (9) und 2-endo,3-exo-Dibrombornan (10) als Isomerengemisch: a) Nach der allgemeinen Vorschrift aus **8**, Ausb. 20.5%. b) Durch Photoreaktion zwischen **8** und CBr₄ wie oben, Ausb. 32%. Sdp. 70°C/0.2 Torr.

MS: M⁺ $m/e = 294, 279$ (M – CH₃), 215 (M – Br), 199 (M – CH₃ – HBr), 135 (M – Br – HBr).

C₁₀H₁₆Br₂ (296.0) Ber. C 40.57 H 5.45 Gef. C 40.51 H 5.52

Debromierung des 9/10-Isomerengemisches: 100 mg wurden mit einer Natriumdispersion in Toluol 4 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach Zersetzung des überschüssigen Natriums mit Methanol wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄), eingengt und gaschromatographisch gereinigt. Bornylen (**8**) wurde isoliert. Ausb. 39 mg (84%). Schmp. 112°C (Lit. ⁹⁾ 112 bis 112.5°C).

⁷⁾ L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. **17**, 1683 (1963).

⁸⁾ M. S. Kharasch, E. V. Jensen und W. H. Hory, J. Am. Chem. Soc. **68**, 155 (1946).

⁹⁾ M. Hanack und R. Hähnle, Chem. Ber. **95**, 191 (1962).