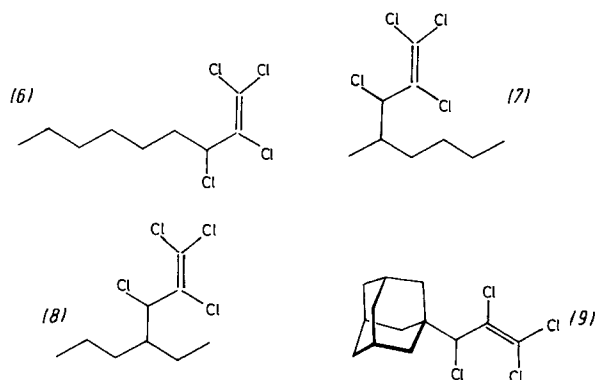


h bei 180 °C mit 82% Ausbeute 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (3a). Wie zahlreiche Beispiele zeigen, läßt sich dieser Reaktionstyp allgemein realisieren (siehe Tabelle 1). Auch zur Darstellung von substituierten 2-(Trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäureestern und -carbonsäuren^[4], denen als potentielle Komponenten in pyrethroiden Insektiziden^[5] Interesse zukommt, ist die Methode gut geeignet [siehe Tabelle 1, (3p)–(3t)]. Dabei wurden die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Konfigurationszuordnungen durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] an der Säure (Z)- (3q) sichergestellt.

Die ¹H-NMR-Spektren der Ester von (3q) zeigen bei Raumtemperatur für die meisten Protonensorten Doppel-Signale, die bei höheren Temperaturen (+40 bis +90 °C bei den (Z)- und (E)-konfigurierten Methyl- und Benzylestern) koaleszieren. Dieses Phänomen deutet auf ein Gleichgewicht zweier Konformere hin, zwischen denen eine für Vinylcyclopropane ungewöhnlich hohe Torsionsbarriere^[7] existiert; aus den Koaleszenztemperaturen ließen sich die ΔG^\ddagger -Werte zu 77 kJ/mol für die (E)- und 74 kJ/mol für die (Z)-konfigurierten Ester abschätzen.

Der Befund, daß in allen Addukten aus *cis*- (2d) und *trans*-2-Buten (2e) sowie *cis*- (2g) und *trans*-3-Hexen (2h) die Konfiguration des Olefinteils erhalten ist, spricht dafür, daß aus (1) zunächst eine Vinylcarben-Zwischenstufe^[8] entsteht; überraschend ist die hohe Effizienz^[9], mit der diese intermolekular zu Vinylcyclopropanen abgefangen wird. Auch die Bildung des Nebenproduktes 1,1,2,3,3-Pentachlorpropen, das mit wechselnden Relativanteilen (2–20%) bei fast allen Umsetzungen von (1) gefunden wurde, ist über Tetrachlorvinylcarben zu erklären. Ein weiteres entscheidendes Indiz für das Auftreten dieses Carbens ist die Beobachtung, daß (1) wie Dichlorcarben^[10] mit gesättigten Kohlenwasserstoffen



C–H-Einschiebungsprodukte bildet. So ergab (1) mit *n*-Hexan bei 180 °C die drei isomeren Tetrachlorolefine (6), (7) und (8)^[4] (Ausbeute 23%, Verhältnis 14:43:43) und mit Adamantan das Brückenkopfderivat (9)^[4] (28%) sowie das 1,3-Bisaddukt (5%). Ob Tetrachlorvinylcarben durch einfache Ringöffnung von (1) oder ionisch^[3] über das Pentachlorcyclopropyl- und das Pentachlorallyl-Anion entsteht, ist noch ungeklärt.

Die thermische Addition von (1) an Olefine (2) ermöglicht eine allgemeine Synthese von Chlor(trichlorvinyl)cyclopropanen (3)^[4] und auch von Vinylcyclopropanen (4)^[4], denn die Derivate (3) können bequem enthalogeniert werden (siehe Tabelle 1). Mit Lithium/*tert*-Butylalkohol in Tetrahydrofuran entstehen Ethylidencyclopropane (5)^[4] als Nebenprodukte, die sich jedoch auch ohne Isolierung mit Kalium-*tert*-butanolat in die Vinylcyclopropane (4) umwandeln lassen. Aus (3a) und (3k) wurden so (4a) und (4k) in Gesamtausbeuten von 67 bzw. 63% isoliert.

Arbeitsvorschrift

(3): (2) und (1) werden im Molverhältnis 1:1 in einer abgeschmolzenen dickwandigen Glasampulle (Abmessungen entsprechend der Ansatzgröße, Wandstärke 2.5 mm), die mit einem 2 mm starken Stahlzylinder umgeben wird, in einem Heißluftofen erhitzt (siehe Tabelle 1). Die meist schwarze, zähflüssige Mischung wird mit möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen; (3) wird durch Kurzwegdestillation im Vakuum gereinigt. Stereoisomere werden gegebenenfalls durch präparative Gaschromatographie isoliert.

(4) und (5): 4 mmol (3) werden in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 100 mmol kleingeschnittenem Lithium, 50 mmol *tert*-Butylalkohol und 4 mmol Wasser 3 h unter Rückfluß gehalten. Danach wird die Mischung in 100 ml Wasser gegossen und mit Pentan (3 × 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung (5 × 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an einer 30 cm langen Füllkörperkolonne auf ca. 3–5 ml eingengt. Aus dem Rückstand werden (4) und (5) gaschromatographisch isoliert (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 17. Dezember 1979 [Z 390]

- [1] D. C. F. Law, S. W. Tobey, J. Am. Chem. Soc. 90, 2376 (1968).
- [2] P. D. Bartlett, J. J.-B. Mallet, J. Am. Chem. Soc. 98, 143 (1976), zit. Lit.
- [3] W. Weber, U. Behrens, A. de Meijere, noch unveröffentlicht.
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR- (z. T. ¹³C-NMR-) und Massenspektren sowie Elementaranalysen eindeutig charakterisiert.
- [5] Vgl. E. Elliott, N. F. Janes, Chem. Rev. 78, 473 (1978).
- [6] Die Röntgen-Strukturanalyse verdanken wir Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg.
- [7] Vgl. A. de Meijere, W. Lüttke, Tetrahedron 25, 2047 (1969); H. Günther, H. Klose, D. Wendisch, ibid. 25, 1531 (1969).
- [8] Vgl. H. D. Hartzler in M. Jones, Jr., R. A. Moss: Carbenes. Wiley-Interscience, New York 1973, 1975, Vol. 2, S. 43.
- [9] Bei den wenigen bekannten intermolekularen Reaktionen thermisch oder photochemisch erzeugter Vinylcarbene liegen die Ausbeuten deutlich niedriger. Vgl. M. Franck-Neumann, J.-J. Lohmann, Angew. Chem. 89, 331 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 323 (1977); Tetrahedron Lett. 1979, 2397; zit. Lit.
- [10] Vgl. I. Tabushi, Z. Yoshida, N. Takahashi, J. Am. Chem. Soc. 92, 6670 (1970); A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 56 (1972).

Heterogen katalysierte Bromierung von Trifluormethan in der Gasphase^[1]

Von Hans Bock, Jan Mintzer, Jörg Wittmann und Jürgen Russow^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Die einfache Herstellung von Trifluorbrommethan, das u. a. als besonders wirksames Feuerlöschmittel in automatischen Löschanlagen zum Schutz hochwertiger Güter verwendet wird^[2], ist von technischem Interesse. Hierfür bietet sich die Bromierung von Trifluormethan in der Gasphase an:



Diese Reaktion verläuft thermisch erst ab etwa 600 °C mit (brauchbarer) Ausbeute von ca. 70%^[3,4] (vgl. Tabelle 1); bei

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. J. Mintzer, Dipl.-Chem. J. Wittmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. J. Russow
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

so hohen Temperaturen bilden sich jedoch unerwünschte Nebenprodukte, und es treten Korrosionsprobleme auf. Versuche mit Kontakten^[5] führten bisher nicht zu verbesserten Umsätzen bei niedrigeren Temperaturen.

Die Optimierung der heterogen-katalysierten Gasphasen-Bromierung (1) gelang in drei Stufen:

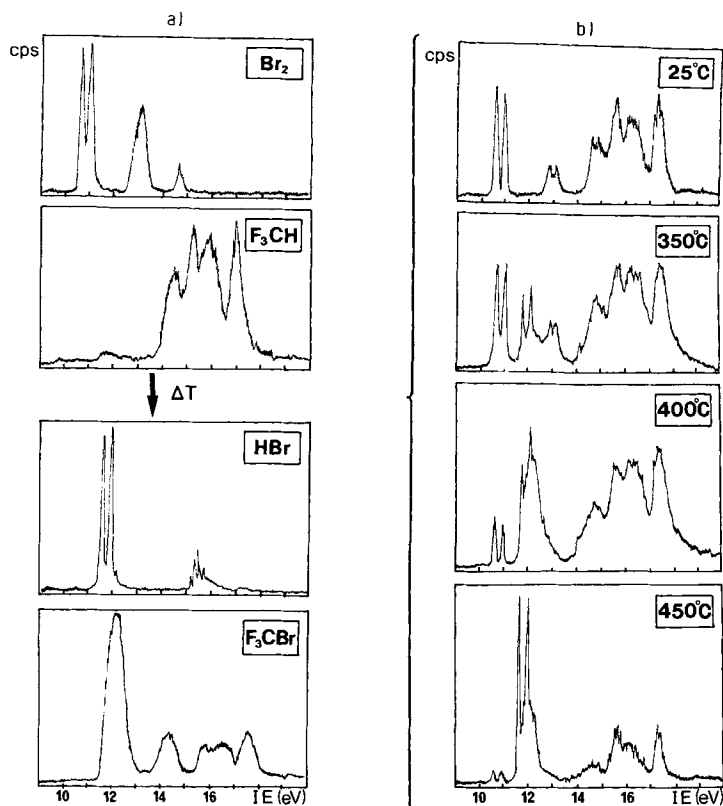


Abb. 1. a) PE-Spektren der Edukte Br_2 und F_3CH sowie der Produkte HBr und F_3CBr . Wie ersichtlich überlappen die Bandenmuster nicht vollständig. Besonders gut eignen sich zur Gasanalyse die beiden Doppelnadeln, welche den Spin/Bahn-gekoppelten Zuständen von Br_2^0 und " HBr^0 " zuzuordnen sind [6]. b) Temperaturverlauf der F_3CH -Bromierung über einem CuCl_2 /Aktivkohle-Katalysator: Das 1:1-Gemisch (25°C) reagiert oberhalb 350°C . Man erkennt, daß die Br_2 -Doppelnadel bei 10,6/10,9 eV verschwindet und die von HBr bei 11,7/12,0 eV erscheint. Gleichzeitig wird z. B. die erste F_3CH -Bande bei 14,8 eV durch die zweite von F_3CBr bei 14,3 eV ersetzt.

1. Ausgehend von den teils literaturbekannten^[6] und nicht vollständig überlappenden Photoelektronenspektren der Edukte F_3CH und Br_2 sowie der Produkte F_3CBr und HBr (Abb. 1a) konnte für Gemische beliebiger Zusammensetzung eine Gasanalytik ausgearbeitet werden^[7], mit der sich alle Bestandteile des Vierkomponenten-Systems kontinuierlich überwachen lassen.
2. Um Katalysatoren in Reihenversuchen zu testen – jeweils rasch und mit geringen Mengen^[7,8] – wurde PE-spektroskopisch bestimmt (Abb. 1b), bei welcher Temperatur sie zum gleichen Ergebnis wie die thermische Reaktion führen (z. B. in einem mit Quarzringen gefüllten Rohr, siehe Tabelle 1). Hierbei erwies sich die gewählte Gasanalytik auch insofern als vorteilhaft, als die Fluorierung oxidischer Träger wie SiO_2 oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor allem bei höheren Temperaturen am Auftreten der charakteristischen Ionisations-Banden für H_2O (12,6 eV), CO_2 (13,8 eV) und/oder CO (14,0 eV)^[6] erkannt wird.
3. Umsatz und Ausbeute unter den PE-spektroskopisch optimierten Reaktionsbedingungen werden bei Atmosphärendruck im präparativen Maßstab durch konventionelle Analytik wie folgt ermittelt: Aus dem Gasgemisch wird

nach Passieren des beheizten Kontaktraums das überschüssige Br_2 kondensiert; durch Anlagerung des Broms an Cyclohexen läßt sich die Brombilanz (% Umsatz) bestimmen. HBr wird anschließend in 1 N NaOH absorbiert; Rücktitration ergibt die Ausbeute (%). Im Restgas wird gaschromatographisch das Verhältnis $\text{F}_3\text{CH}/\text{F}_3\text{CBr}$ bestimmt.

Tabelle 1. Ausbeuten der F_3CH -Bromierung nach Gl. (1) in Abhängigkeit von Kontakt, Ofentemperatur T und Kontaktzeit t_{Kontakt} .

Kontakt	T [$^\circ\text{C}$]	t_{Kontakt} [s] [a]	Ausb. [%]
Quarzringe	450	19	51
	500	10	66
	600	14	68
Aktivkohle	600	6	72
	450	12	52
CuCl_2 /Aktivkohle	450	4	56
	450	12	59
FeCl_3 /Aktivkohle	450	15	66
KBr /Aktivkohle	450	15	51
FeCl_3 / KBr /Aktivkohle [b]	450	12	71

[a] Definiert wie üblich als $1/[I \text{ Gas}/(\text{Zeit} \cdot \text{Katalysator})]$. [b] Siehe Arbeitsvorschrift.

Tabelle 1 zeigt, daß die thermische Gasphasen-Bromierung im Quarzring-gefüllten Rohr bei 600°C je nach Kontaktzeit bis zu 72% Ausbeute ergibt; längere Verweildauer begünstigt Zersetzungsreaktionen. Aktivkohle ist wirkungslos, eignet sich jedoch als unter den Reaktionsbedingungen inerte Träger. Metallsalze wie CuCl_2 oder FeCl_3 katalysieren die Reaktion, und KBr übt einen Promotoreffekt aus.

Arbeitsvorschrift

FeCl_3 / KBr /C-Kontakt: Über 30 g Aktivkohle (Alfa 88765/28 mesh) wird bei 150°C 1 h HCl geleitet. Nach Abkühlen im HCl -Strom imprägniert man mit 5,6 g FeCl_3 wasserfrei (entsprechend etwa 6% Fe auf dem Träger) sowie 0,6 g KBr in 100 ml CH_3OH . Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer im Vakuum wird im F_3CH -Strom fluoriert (1/2 h bei 30°C , 1 h bei 280°C , 2 h bei 300°C , 3 h bei 350°C und schließlich 5 h bei 450°C). Wichtig ist, daß zwischen 280 und 320°C wegen der Umwandlung von FeCl_3 ($F_p = 304^\circ\text{C}$) in FeF_3 ($F_p = 1030^\circ\text{C}$) die Temperatur sehr langsam steigt.

Eingegangen am 3. Dezember 1979 [Z 393]

- [1] 16. Mitteilung über Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen. – 15. Mitteilung: B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, Angew. Chem. 92, 56 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 51 (1980).
- [2] Vgl. z. B. K. Weissmerel, H.-J. Arpe: Industrielle Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 51.
- [3] T. J. Brice, J. Am. Chem. Soc. 68, 968 (1946).
- [4] I. Yuichi, K. Kazuharu, Jap. Pat. 77 62 208 (1977); Onoda Chem. Co.; Chem. Abstr. 87, 133 857 (1977).
- [5] K. Norihisa, I. Fumio, M. Kimiaki, Jap. Pat. 78 34 705 (1978); Central Glass Co.; Chem. Abstr. 89, 540 (1978); Über $\text{CrCl}_3/\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurden bei 450°C maximal 57% Umsatz erreicht (vgl. Tabelle 1).
- [6] Vgl. Spektrensammlungen wie die von D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.
- [7] Vgl. hierzu H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, Angew. Chem. 90, 985 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 932 (1978); H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand, P. Rosmus, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 634 (1978).
- [8] Vgl. auch H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, H.-J. Arpe, Angew. Chem. 90, 986 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 933 (1978).