

Intramolekularer 1,3-Cl/H-Austausch in $\text{F}_3\text{CCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_3\text{CCCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ^[**]

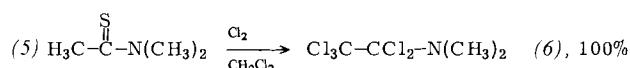
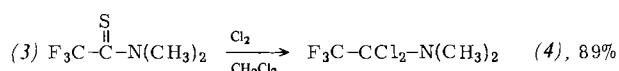
Von Monique Rover-Kevers, Luc Vertommen,
Fabienne Huys, Robert Merényi, Zdenek Janousek
und Heinz Günther Viehe^[†]

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

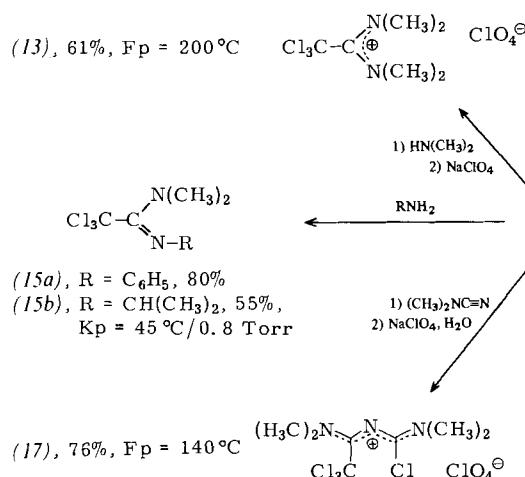
Bei Verbindungen mit einer zentralen CCl_2 -Einheit, die einem Elektronendonator (Aminogruppe) und einem Elektronenacceptor benachbart ist (capto-dative oder cd-Substitution), findet leicht ein 1,3-Cl/H-Austausch statt^[1,2]. Die Geschwindigkeit dieser Umlagerung ist stark vom Ausmaß der Elektronendonor- und -acceptoreigenschaften der Substituenten abhängig.



Läßt sich (1a) ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^c=\text{ClC}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$) nur bei -60°C abfangen^[2], so lagert sich (1b) ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^c=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) erst bei 20°C innerhalb 1 h um^[3]; bei (1c) ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^c=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) dauert dieser Prozeß bei 20°C 5 d^[3]. Die *N*-Methylanilinogruppe ist also ein bedeutend schlechterer Elektronendonator als die Dialkylaminogruppe. Wir berichten über die Reaktion der Dimethylamino-Verbindungen (4) und (6), Amidchloride der Trifluor- bzw.



Trichloressigsäure; die elektronenziehenden Substituenten sind hier CF_3 bzw. CCl_3 . (4) und (6) wurden durch Chlorierung der Thioamide (3)^[4] bzw. (5) hergestellt.

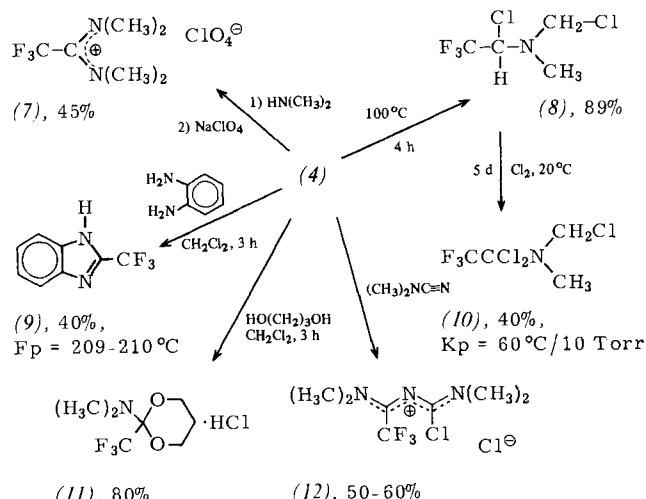


Schema 2.

[†] Prof. Dr. H. G. Viehe, Dr. M. Rover-Kevers, Dr. L. Vertommen, Dr. F. Huys, Dipl.-Ing. R. Merényi, Dr. Z. Janousek
Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

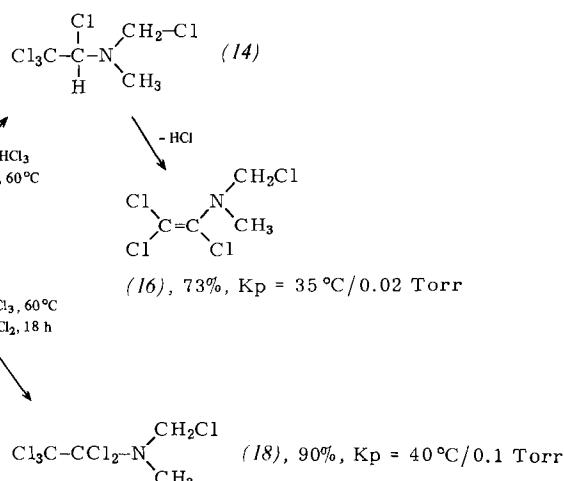
[**] Capto-dative Substitution, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds National de la Recherche Scientifique und dem Service de Programmation de la Politique Scientifique unterstützt. – 9. Mitteilung: L. Stella, F. Pochat, R. Merényi, Nouv. J. Chim. 5, 55 (1981).

Die Amidchloride (4) und (6) sind bei Raumtemperatur nahezu stabil, erst beim Erhitzen lagern sie sich quantitativ zu den neuen Verbindungen (8) bzw. (16) um. Da (4) und (6) sehr reaktiv gegenüber C-, N-, O- und S-Nucleophilen sind, eignen sie sich als Reagentien zur Einführung der CF_3 - bzw. CCl_3 -Gruppe in viele Substrate, wie die Synthese der Verbindungen (9), (11) und (12) bzw. (15), (17) und (18)^[5] zeigt (Schema 1 und 2). Das Umlagerungsprodukt (14) kann nicht isoliert werden, da es sofort unter Bildung des Trichlorenamins (16) HCl eliminiert.



Schema 1.

Um den Mechanismus des 1,3-Cl/H-Austauschs zu klären, untersuchten wir die Kinetik der Umlagerung von (4) in Benzol, Dioxan und Nitrobenzol bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigt sich, daß die Reaktion unimolekular verläuft, und daß ihre Geschwindigkeit nicht von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Danach ist die Um-



lagerung ein intramolekularer Prozeß, bei dem keine polaren Zwischenstufen auftreten sollten. Obwohl bisher ESR-spektroskopisch keine Radikale nachgewiesen werden konnten, nehmen wir doch an, daß primär eine Homolyse unter Bildung eines engen Radikalpaars $[\text{F}_3\text{CCCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]^{\pm}$ stattfindet; ein konzertierter Verlauf ist jedoch nicht auszuschließen.

Tabelle 1. Kinetik des 1,3-Cl/H-Austauschs (4)→(8).

Solvans	<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	<i>A</i> · 10 ⁻¹³ [s ⁻¹]	<i>E_a</i> [kcal/mol]
Benzol	72.5	1.14	7.9	29.76
	81	3.57		
	91	10.40		
Dioxan	72.5	1.74	6.02	29.32
	81.5	4.98		
	92.5	17.50		
Nitrobenzol	98.5	34.30	3.82	29.9
	74	2.64		
	82.5	6.88		
	91.5	19.60		

Arbeitsvorschrift

(4) und (6): In Lösungen von (3)^[4] bzw. (5) in CH₂Cl₂ wird Chlor eingeleitet, bis die exotherme Reaktion abklängt. (4) ist eine farblose Flüssigkeit, Kp = 25 °C/12 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66; ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -73.5. – (6) wird nach Abdampfen von CH₂Cl₂ als Feststoff erhalten, der bei 65 °C/0.02 Torr sublimiert; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83.

(8): (4) wird 4 h auf 100 °C erhitzt und dann bei 55 °C/10 Torr destilliert. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66 (s, 3 H), 5.03 (s, 2 H), 5.36 (q, 1 H).

(16): Eine Lösung von (6) in CHCl₃ wird 18 h unter Rückfluß erhitzt; das entstandene (16) wird im Kugelrohrapparat bei 35 °C/0.2 Torr destilliert. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.76 (s, 3 H), 5.15 (s, 2 H). Wird die Umsetzung in Gegenwart von Cl₂ durchgeführt, so entsteht (18).

Kinetische Messungen: Eine Lösung von 0.1 g (4) in 0.5 mL Solvens wird in einem NMR-Röhrchen in einem thermostatierten Bad eine definierte Zeit erhitzt. Die Geschwindigkeitskonstanten werden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; aus einer Arrhenius-Auftragung erhält man jeweils die Konstante *A* und die Aktivierungsenergie *E_a*.

Eingegangen am 16. Juni 1981 [Z 919]

- [1] F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 650 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 615 (1979).
- [2] Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 616 (1979).
- [3] F. Huys, Dissertation, Université Louvain-la-Neuve 1979.
- [4] Y. L. Yagupolskij, B. K. Kerzhner, L. M. Yagupolskij, Zh. Org. Khim. 12, 2213 (1976); J. Org. Chem. USSR 12, 2148 (1976).
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden durch MS sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

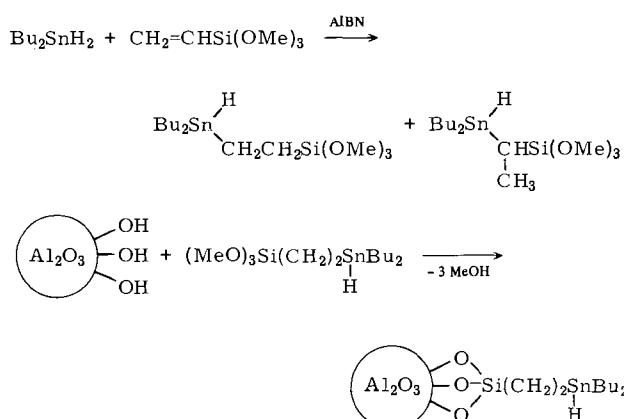
Heterogene Hydrierung organischer Halogenverbindungen durch trägerfixierte Organozinnhydride^[**]

Von Herbert Schumann und Bernd Pachaly^[*]

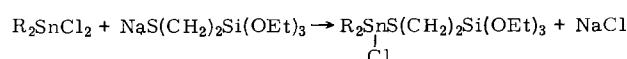
Organozinnhydride, speziell Tributylstannan, sind als Hydrierungsmittel in der organischen Synthese unentbehrlich^[1]. So lassen sich damit z. B. Alkylhalogenide in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umwandeln, wobei

aus dem Organozinnhydrid ein Organozinnhalogenid gebildet wird, das vom Reduktionsprodukt getrennt werden muß. Die Trennung entfällt bei Verwendung polymerer und deshalb unlöslicher Reagentien wie an Polystyrol gebundenen Organozinnhydriken^[2]. Um das Verfahren zu verbessern – insbesondere die Stabilität und Regenerierbarkeit des Reagens – haben wir lösliche Organozinnhydride an festen *anorganischen* Trägern fixiert.

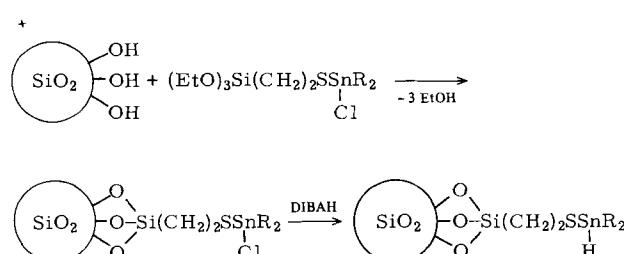
Durch Hydrostannierung von Trimethoxy(vinyl)silan mit Dibutylstannan entsteht ein Isomerengemisch aus Di-butyl(1- und -2-trimethoxysilyl-ethyl)-zinnhydrid, das mit Aluminiumoxid oder Silicagel unter Abspaltung von Methanol reagiert:



Eine zweite Möglichkeit bietet die Fixierung endständig triethoxysilylierter Organozinnhalogenide auf Silicagel oder Aluminiumoxid und anschließender Hal/H-Austausch mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH):



R = Bu, Kp = 185–189 °C/13 Torr
R = Ph, Kp = 190 °C/10 Torr



Mit durchschnittlich 1.3 Molekülen Organozinnverbindung pro nm² Feststoffoberfläche (gravimetrische Bestimmung) erreichten wir so einen für derartige Reagensfixierungen zu erwartenden Wert (0.5 bis 1.5 Moleküle/nm² Träger)^[3]. Der wirksame Wasserstoff wurde indirekt durch Reaktion mit CH₃I (Messung des freiwerdenden CH₄) zu durchschnittlich 48% aktives Organozinnhydrid bezogen auf die fixierte Substanzmenge ermittelt. Im einzelnen konnten die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an Kohlenwasserstoff bei der Reduktion von Alkylhalogeniden mit dem modifizierten Reagens bei 40 °C in Cyclohexan nach 2 h erzielt werden. 1,1-Dichlor-2,2-diphenylcyclopropan (DCDPCP) wird innerhalb 24 h vollständig zu 1,1-Diphenylcyclopropan (DPCP) reduziert (NMR-Nachweis).

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. B. Pachaly
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Paul Rauschert KG unterstützt.