

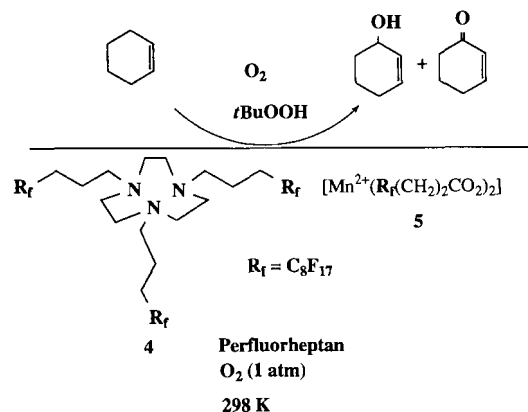
Fluorige Zweiphasenkatalyse: Komplexierung von $[M\{C_8F_{17}(CH_2)_2CO_2\}_2]$ ($M = Mn^{2+}, Co^{2+}$) mit 1,4,7- $[C_8F_{17}(CH_2)_3]_3$ -1,4,7-triazacyclononan zu Perfluorheptan-löslichen Katalysatoren für die Funktionalisierung von Alkanen und Alkenen mit $tBuOOH$ und O_2 **

Jean-Marc Vincent, Alain Rabion, Vittal K. Yachandra und Richard H. Fish*

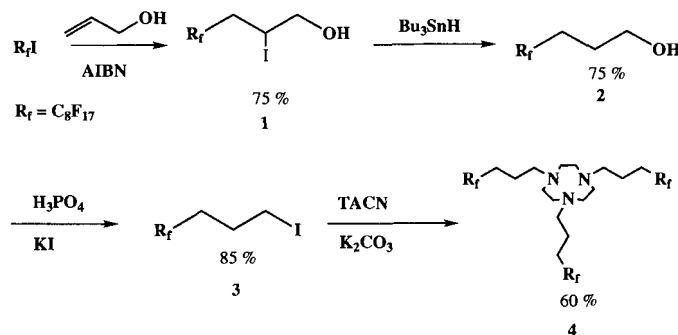
Auf Horváth und Rábai geht ein neues Konzept für die homogene Katalyse zurück: die fluorige Zweiphasenkatalyse (Fluorous Biphasic Catalysis, FBC).^[1] Hierbei enthält die eine Phase – ein fluorierter Kohlenwasserstoff – einen Katalysator mit polyfluorierten Alkylketten („ponytails“), während sich Substrat und Produkt in der zweiten, der Kohlenwasserstoffphase, lösen. Entscheidend ist, daß sich niedrigsiedende perfluorierte Lösungsmittel weder mit Wasser noch mit vielen organischen Lösungsmitteln mischen.^[2] Die Trennung von Produkt und Katalysator erfolgt somit aufgrund von Löslichkeitsunterschieden zwischen Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenwasserstoffphase. Das Verfahren repräsentiert ein entwicklungsfähiges neues Konzept für die industrielle Synthese wichtiger Chemikalien.^[1, 3, 4]

Wir beschreiben hier die Synthese eines neuen Liganden mit Polyfluoralkylketten – Tris-*N*-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptafluorundecyl)-1,4,7-triazacyclononan (R_f TACN) **4** –, der in Perfluoralkanen löslich ist. Außerdem stellen wir die neuen Carboxylatsynthone R_fMn^{2+} ($[Mn\{OC(O)(CH_2)_2C_8F_{17}\}_2]$ **5**) und R_fCo^{2+} ($[Co\{OC(O)(CH_2)_2C_8F_{17}\}_2]$ **6**) sowie unsere bisherigen Ergebnisse zur Funktionalisierung von Alkanen und Alkenen mit den in situ gebildeten Katalysatoren $[R_fMn^{2+}(R_fTACN)]$ **7** und $[R_fCo^{2+}(R_fTACN)]$ **8** vor, die in der Perfluorkohlenwasserstoffphase vollständig löslich sind (Schema 1). Bislang wurden die Oxidation von Alkanen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) in Acetonitril und die Epoxidierung von Alkenen mit H_2O_2 in Aceton in homogener Phase mit in situ gebildeten Mn^{2+} -Katalysatoren (mit 2,2'-Bipyridin- und Tris-*N*-methyl-TACN-Liganden) durchgeführt; die Trennung von Mn -Katalysator und Produkt war sehr schwierig oder unmöglich.^[5] Wir zeigen hier, daß es mit dem neuen FBC-Verfahren möglich ist, bei der Oxidation von Alkanen und Alkenen mit den jeweils erforderlichen Oxidationsmitteln (TBHP und gasförmigem O_2) Katalysator und Substrat voneinander zu trennen, und daß diese Oxidationen unter unseren FBC-Bedingungen nach einem Autoxidationsmechanismus verlaufen.^[6, 7]

Eine Schlüsselkomponente der FBC-Katalysatoren **7** und **8** ist der neue Ligand **4**, dessen Synthese in Schema 2 gezeigt ist. Der dreigliedrige Spacer in **3** dient nicht nur zur Isolierung der Aminogruppe von der stark elektronenziehenden Perfluoralkyl-



Schema 1. Fluorige Zweiphasenkatalyse: Oxidation von Cyclohexen mit dem in situ aus **4** und **5** gebildeten Komplex **7**.



Schema 2. Synthese von **4**.

gruppe. Er verhindert auch die Eliminierung von HI, die noch überwiegend eintritt, wenn ein zweigliedriger Spacer verwendet wird. Im ersten Reaktionsschritt zum neuen perfluoralkylierten Iodid **3** wurde das Perfluoralkyliodid R_fI radikalisch an Allylalkohol addiert; die Reaktion wurde mit Azoisobutyronitril (AIBN) gestartet und lieferte das perfluoralkylierte Iodhydrin **1**.^[8] Dieses wurde mit Tributylzinnhydrid in wasserfreiem Benzotrifluorid zum Perfluoralkylalkohol **2** reduziert.^[9] Die Iodierung von **2** mit 85proz. phosphoriger Säure, Phosphorpentoxid und Kaliumiodid lieferte **3** in 85% Ausbeute.^[10] 1,4,7-Triazacyclononan (TACN) wurde mit **3** in DMSO/ K_2CO_3 zu **4** umgesetzt (60% Ausbeute nach Umkristallisation). Verbindung **4** ist in kaltem Perfluorhexan oder Perfluormethylcyclohexan löslich und somit unserer Kenntnis nach der erste R_f -Amin-Ligand, der sich in einem perfluorierten Kohlenwasserstoff löst.

Die anderen wichtigen Bestandteile der Schlüsselkomplexe **7** und **8**, die neuen R_fMn^{2+} - und R_fCo^{2+} -Komplexe **5** bzw. **6**, wurden durch Umsetzung von $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mit zwei Äquivalenten des Triethylammoniumsalzes der 3-Perfluoralkylpropanäure $C_8F_{17}CH_2CH_2CO_2H$ in Aceton synthetisiert. Den Elementaranalysen von **5** und **6** läßt sich ein Metall/Carboxylatligand-Verhältnis von 1:2 entnehmen. Der Komplex **5** ist in perfluorierten Kohlenwasserstoffen wenig löslich, sein ESR-Spektrum zeigt ein intensives, breites Signal bei $g = 2$ (9 K) sowie die charakteristische, aus sechs Linien bestehende Hyperfeinstruktur ($J = 90$ G) eines einkernigen Mn^{2+} -Komplexes.^[11] Bei Zugabe von einem Äquivalent **4** zu einer Lösung von **5** in Perfluorheptan tritt im UV-Absorptionsspektrum eine Bande bei 320 nm auf, die sich mit der In-situ-Bildung des neuen Komplexes $[R_fMn(R_fTACN)]^{2+}$ **7** deuten läßt. Analog erhält man $[R_fCo(R_fTACN)]^{2+}$ **8**, wenn man **4** und **6** zusammen gibt.

[*] Dr. R. H. Fish, Dr. J.-M. Vincent, Dr. V. Yachandra
Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/486-7303
E-mail: rhfish@lbl.gov

Dr. A. Rabion
Groupement de recherche de Lacq
BP 34, F-64170 Artix (Frankreich)

[**] Die Arbeiten am Lawrence Berkeley National Laboratory wurden von der Elf Aquitaine Inc. (R. H. F.) und vom Department of Energy durch ein Postdoktorandenstipendium für J.-M. V. (DE-AC03-76SF00098) gefördert. Wir danken Dr. István T. Horváth und Dr. József Rábai für hilfreiche Diskussionen. Die vorliegenden Ergebnisse wurden zum Teil auf dem 10th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Princeton, NJ, 1996, vorgestellt (Abstract PP-A52).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der FBC-Oxidation einiger Substrate zusammengestellt. Alle Versuche wurden unter Zweiphasenbedingungen durchgeführt; die Komplexe **7** oder **8** entstanden *in situ* in der Perfluorheptanphase (Schema 1), und das Substrat bildete die obere Phase. Nach dem Dekantieren wurden die Oxidationsprodukte ausschließlich in der farblosen, oberen Phase gaschromatographisch nachgewiesen; die farbige, untere Phase (Perfluorheptan) enthielt nur Spuren des Produkts (<5%). Mit dem FBC-Verfahren gelingt also tatsächlich die einfache und schnelle Abtrennung der Produkte vom Katalysator.

Tabelle 1. Funktionalisierung von Alkenen und Alkanen unter den FBC-Bedingungen[a].

Kat.	Substrat	Oxidationsmittel	Produkte (μmol)	Ausb. [%] [b]	t [h]
7	Cyclohexen	TBHP/O ₂	CyOH (160), CyON (300)	650	3
7	Cyclohexen	TBHP	CyOH (<2), CyON (<2)		7
7	Cyclohexen	O ₂	CyOH (<1), CyON (<1)		24
5	Cyclohexen	TBHP/O ₂	CyOH (130), CyON (160)	360	12
7	Styrol	TBHP/O ₂	kein Epoxid		24
7	Toluol	TBHP/O ₂	PhCHO (15), PhCH ₂ OH (30)	65	24
7	Cyclohexan	TBHP/O ₂	CyOH (5), CyON (3.5)	12	24
8	Cyclohexen	TBHP/O ₂	CyOH (185), CyON (360)	750	20
8	Cyclohexan	TBHP/O ₂	CyOH (7), CyON (5.5)	17	24

[a] Reaktionsbedingungen: **5** oder **6** (3.5 μmol) und **4** (3.5 μmol) wurden in heißem Perfluorheptan (3 mL) gelöst, und dann wurde das Substrat (2 mL) zugegeben. Die Reaktion setzte nach Zugabe von TBHP (90%, 72 μmol) ein, sofern erforderlich unter O₂. [b] Die Gesamtausbeute bezieht sich auf die zugegebene Menge an TBHP.

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, liefert Cyclohexen, ein Olefin mit allylischen Wasserstoffatomen, die höchste Ausbeute an Oxidationsprodukten (650% mit TBHP in 3 h). Die Ergebnisse der Alkanoxidationen sind deutlich schlechter (Cyclohexan: 12% Cyclohexanol (CyOH)/Cyclohexanon (CyON) mit TBHP in 24 h; Toluol: 65% PhCH₂OH/PhCHO mit TBHP in 24 h). Mit **7**, TBHP und Sauerstoff (1 atm) wird Cyclohexen unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 2-Cyclohexen-1-on (CyON, ca. 65%), 2-Cyclohexen-1-ol (CyOH, ca. 35%) und Cyclohexenoxid (<2%) umgesetzt; mit **8** werden ähnliche Oxidationsergebnisse erzielt. Interessanterweise reagiert Styrol (das keine Allyl-H-Atome aufweist) unter diesen Zweiphasenbedingungen nicht zum Epoxid. Fehlen O₂ oder TBHP bei der Oxidation von Cyclohexen, so lassen sich nur vernachlässigbare Mengen an 2-Cyclohexen-1-ol und 2-Cyclohexen-1-on nachweisen, was auf eine Autoxidation hindeutet; nur mit beiden Oxidationsmitteln ist die Umsetzung erfolgreich. Wird die obere Phase nach der Reaktion abgetrennt und frisches Cyclohexen sowie TBHP zugegeben, so wird nach 5 h eine Ausbeute von 400% (bezogen auf TBHP) erhalten. Der Katalysator befindet sich demnach – nach dem Dekantieren – ausschließlich in der unteren Phase (fluorierter Kohlenwasserstoff).

Die Ergebnisse sprechen für einen Autoxidationsmechanismus unter Beteiligung von Alkoxy- (RO•) oder Alkylperoxyradikalen (ROO•).^[12] Die Reaktion wird dabei von *t*BuO•- oder *t*BuO₂•-Radikalen ausgelöst, die bei Redoxreaktionen entstehen [Haber-Weiss-Prozeß, Gl. (1) und (2) mit Mn²⁺/Mn³⁺]. Das aus Cyclohexen gebildete Allylradikal wird dann von O₂ abgefangen ($k > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$); die durch Spaltung der ROO–H-Bindung (90 kcal mol⁻¹) entstehenden Cyclohexenylperoxyradikale abstrahieren ein Benzyl- oder Allyl-H-Atom (homolytische

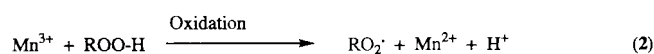
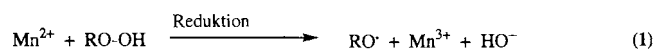
Bindungsspaltung, 85 kcal mol⁻¹) und pflanzen so die Radikalreaktion fort. Das sekundäre Cyclohexenylhydroperoxid zerfällt unter der Wirkung des Mn-Katalysators zu Alkohol und Keton.^[13]

Die niedrigeren Ausbeuten mit Cyclohexan sind auf die Stärke der C–H-Bindung (95 kcal mol⁻¹)^[12] zurückzuführen, die bei der Kettenfortpflanzung vom Cyclohexylperoxyradikal gespalten werden muß; die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kettenfortpflanzung ist demzufolge geringer. Der Kettenabbruch erfolgt vermutlich hauptsächlich durch Reaktion zweier Cyclohexenylperoxyradikale, wodurch Alkohol, Keton und O₂ entstehen (Mechanismus vom Russell-Typ).^[12]

Nach unseren Befunden ist der während der Oxidation von **7** gebildete R_fMn-Komplex ein R_fMn³⁺Mn⁴⁺-Dimer. Daher wird die Reaktionsmischung bei Zugabe von TBHP braun und zeigt intensive UV/Vis-Absorptionsbanden (ϵ pro Mn-Atom ca. 9000 und 1130 M⁻¹ cm⁻¹ bei 300 bzw. 500 nm nach 1 h), die für zweikernige Mn³⁺Mn³⁺-, Mn³⁺Mn⁴⁺- oder Mn⁴⁺Mn⁴⁺-Komplexe charakteristisch sind.^[14] Die Bildung eines R_fMn³⁺Mn⁴⁺-Dimers aus **7** unter Oxidationsbedingungen wurde durch ESR-Untersuchungen bei 9 K eindeutig bestätigt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h konnte im Spektrum der Perfluorheptanphase das starke, charakteristische 16-Linien-Signal eines antiferromagnetisch gekoppelten R_fMn³⁺Mn⁴⁺-Dimerkomplexes bei $g = 2$ beobachtet werden. Tatsächlich wurde vor kurzem bewiesen, daß bei der Zersetzung von TBHP in Gegenwart des zweikernigen [Mn³⁺(2-OH-salpn)₂]-Komplexes (salpn = Bis(salicyliden)propylendiamin-Dianion) neben *t*BuO•-Radikalen ein zweikerniger Mn³⁺(μ-O)₂-Mn⁴⁺-Komplex entsteht.^[15]

Zwei wichtige Faktoren begünstigen Reaktion (1) gegenüber Reaktion (2) mit **7**: 1) Die Reaktion nach Gleichung (2) ist in nichtpolaren Lösungsmitteln sehr langsam;^[16] 2) die dimere R_fMn³⁺Mn⁴⁺-Spezies, die bei Zugabe von TBHP zu **7** entsteht, war bei der Oxidation von TBHP nicht sehr wirksam. Interessanterweise ist das aus 16 Linien bestehende ESR-Signal nach drei Stunden nahezu verschwunden; das läßt vermuten, daß diese zweikernige, gemischtvalente R_fMn³⁺Mn⁴⁺-Spezies an der katalytischen Zersetzung des intermediären Cyclohexenylhydroperoxids zum Alkohol und Keton beteiligt ist.

Trotz der offensichtlichen Einfachheit des FBC-Konzeptes ist die praktische Durchführung dieser Strategie eine Herausforderung, wie kürzlich von Pozzi et al.^[17] gezeigt wurde. Eine Einschränkung ergibt sich aus der Notwendigkeit, daß die eingesetzten Metallkomplexe mit Polyfluoralkylgruppen in perfluorierten Kohlenwasserstoffen löslich sein müssen; daneben birgt die Stabilität der Katalysatoren und das gewünschte Recycling des Katalysatorsystems Probleme in sich. Durch die Verknüpfung des neuen R_fTACN-Liganden **4** mit den neuen R_fMn²⁺- und R_fCo²⁺-Komplexen **5** bzw. **6** (mit polyfluorierten Carboxylatliganden) erhielten wir die in Perfluorheptan löslichen Komplexe **7** und **8**. Mit diesen gelang die Oxidation von Alkanen und Alkenen mit TBHP und O₂ unter FBC-Bedingungen; die Produkte konnten durch einfaches Dekantieren vom Katalysator getrennt werden. Die Oxidation verläuft nach einem Autoxidationsmechanismus unter Bildung der Alkenyl- oder Alkylhydroperoxide als Schlüsselintermediate, die – möglicherweise an der Phasengrenze – durch den R_fMn- bzw. den R_fCo-R_fTACN-Komplex katalytisch zum Alkohol und Keton zersetzt werden. In zukünftigen Untersuchungen werden wir versuchen, die Strukturen der Komplexe **5**–**8** durch Röntgenstrukturanalysen zu ermitteln, die Struktur des zweikernigen R_fMn³⁺Mn⁴⁺-Komplexes sowie seine Rolle bei der Zersetzung der intermediär gebildeten Alkyl- und Alkenylhydroperoxide zu bestimmen und den Anwendungsbereich des FBC-Ansatzes für Oxidationen auszuloten.



Experimentelles

4: TACN (88.4 mg, 0.73 mmol), K_2CO_3 (423 mg, 3.1 mmol) und $R_1CH_2CH_2CH_2I$ (1.41 g, 2.41 mmol) wurden in DMSO (10 mL, von CaH_2 destilliert) gelöst und 24 h auf 90 °C erhitzt. Perfluorheptan (20 mL) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die braune untere Phase wurde abgetrennt und dann filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein braunes Öl zurück. Umkristallisieren aus heißem Hexan lieferte **4** als gelbliches Pulver in 60% Ausbeute. FAB-MS: m/z : 1510 [$M + H^+$]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{30}H_{30}F_5N_3$: C 31.03, H 1.98, F 64.20, N 2.78; gef.: C 30.74, H 2.02, F 64.31, N 2.70; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 2.71 (s, 12H, NCH_2CH_2N), 2.55 (t, 6H, NCH_2CH_2), 2.17 (m, 6H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.58 (m, 6H, $CH_2CH_2R_1$).

[$Mn(C_8F_{17}(CH_2)_2CO_2)_2$] **5**: Eine Lösung von $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2CO_2H$ (1.35 g, 2.80 mmol) in Aceton (15 mL) wurde mit Triethylamin (380 mL, 2.80 mmol) versetzt und dann zu $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (500 mg, 1.37 mmol) in Aceton (30 mL) getropft. Es bildete sich ein klebriger Niederschlag, der 2 h kräftig gerührt wurde. Nach dem Filtrieren fiel **5** als weißes Pulver in 75% Ausbeute an. Elementaranalyse (%): ber. für $C_{22}H_{12}F_{34}MnO_6$: C 24.61, H 1.12, F 60.19, Mn 5.12; gef.: C 25.37, H 0.94, F 59.77, Mn 5.50.

[$Co(C_8F_{17}(CH_2)_2CO_2)_2$] **6**: Vorgehen wie bei der Synthese von **5**, außer daß hier $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ eingesetzt wurde. Es entstand sofort ein pinkfarbener Niederschlag. Nach dem Filtrieren wurde ein pinkfarbener Pulver in 100% Ausbeute erhalten. Elementaranalyse (%): ber. für $C_{22}H_{12}CoF_{34}O_6$: C 24.53, H 1.11, Co 5.46, F 59.98; gef.: C 25.05, H 1.27, Co 5.35, F 60.15.

Eingegangen am 3. Februar,
veränderte Fassung am 12. Mai 1997 [Z10070]

Stichwörter: Cobalt • Fluorkohlenwasserstoffe • Mangan • Oxidationen • Zweiphasenkatalyse

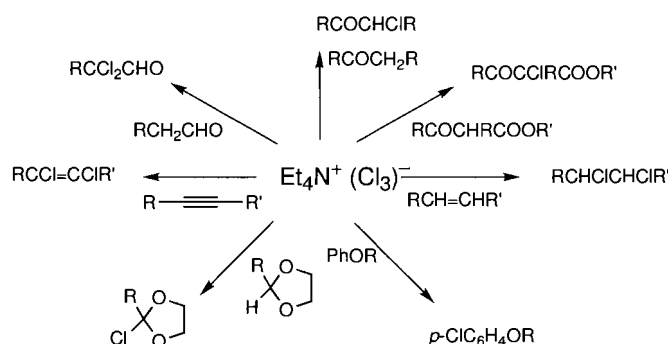
- [1] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72, zit. Lit.
- [2] M. Hudlicky, A. E. Pavlath, *Chemistry of Organic Compounds II*, Ellis Horwood, Chichester (Großbritannien), **1992**.
- [3] M. Vogt, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1991**.
- [4] I. T. Horváth in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 601.
- [5] a) S. Ménage, M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, C. Lambeaux, M. Fontecave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1885; b) D. De Vos, T. Vein, *ibid.* **1996**, 917.
- [6] I. T. Horváth, J. Rábai, US-A 5,463,082. In diesem Patent wird die unvollständige Oxidation von Cyclohexen mit O_2 (100 psi) und einem in situ gebildeten, nicht vollständig identifizierten (Perfluordecylphthalocyaninato- Co^{3+} -Komplex beschrieben, der in einem Fluorkohlenwasserstoff löslich ist. Einzelheiten zum Mechanismus dieser Oxidation fehlen.
- [7] Inzwischen wurde die Epoxidierung von Alkenen unter FBC-Bedingungen mit einem in Perfluorkohlenwasserstoff löslichen Porphyrinato- Co -Katalysator beschrieben: G. Pozzi, F. Montanari, S. Quici, *Chem. Commun.* **1997**, 69.
- [8] Dieses Verfahren unterscheidet sich etwas von dem, das Kotora et al. für die Synthese von 3-Perfluorhexyl-1-propanol $C_6F_{13}(CH_2)_3OH$ beschrieben haben (in reiner Lösung, mit Kupferpulver als Radikalstarter und unter anschließender Reduktion mit Zinnhydrid); M. Kotora, M. Hajek, B. Ameduri, B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.* **1994**, 68, 85. Elementaranalyse von **1** (%): ber. für $C_{11}H_8F_{17}O$: C 21.87, H 1.00; gef.: C 22.06, H 0.97; EI-MS: m/z : 604 [M^+]; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 4.45 (m, 1H, CH), 3.79 (m, 2H, CH_2OH), 2.9 (2m, 2H, R_1CH_2), 2.04 (t, OH); Schmp. 93–94 °C.
- [9] Verbindung **2** wurde aus Hexan umkristallisiert. EI-MS: m/z : 477 [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{11}H_8F_{17}O$: C 27.63, H 1.46; gef.: C 27.72, H 1.63; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.75 (m, 2H, CH_2OH), 2.20 (m, 2H, R_1CH_2), 1.88 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.57 (s, OH).
- [10] Verbindung **3** kann aus Methanol umkristallisiert werden. EI-MS: m/z : 588 [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{11}H_8F_{17}I$: C 22.47, H 1.02; gef.: C 22.80, H 1.26; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.26 (t, 2H, ICH_2), 2.16 (2m, 4H, $CH_2CH_2R_1$).
- [11] P. Mathur, G. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7093.
- [12] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [13] R. H. Fish, M. S. Konings, K. J. Oberhausen, R. H. Fong, W. M. Yu, G. Christou, J. B. Vincent, D. K. Coggin, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3002.
- [14] Y.-M. Frappart, A. Boussac, R. Albach, E. Anxolabéhère-Malhert, M. Delroisse, J.-B. Verlhac, G. Blondin, J.-J. Girerd, J. Guilhem, M. Cesario, A. W. Rutherford, D. Lexa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2669.
- [15] M. T. Caudle, P. Riggs-Gelasco, A. K. Gelasco, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3577.
- [16] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Adv. Catal.* **1976**, 25, 272.
- [17] G. Pozzi, S. Banfi, A. Manfredi, F. Montanari, S. Quici, *Tetrahedron* **1996**, 52, 36, 11 879.

Tetraethylammoniumtrichlorid, ein vielseitiges Reagens für Chlorierungen und Oxidationen**

Thierry Schlama, Kiroubagaranne Gabriel,
Véronique Gouverneur und Charles Mioskowski*

Die Umwandlung funktioneller Gruppen ist grundlegend für die Organische Chemie, und daher ist die Entwicklung neuer Reagentien von großem Interesse. Organische Polyhalogenidsalze sind als nützliche Reagentien für Halogenierungen etabliert.^[1] So dienen organische Tribromide als Quelle von elektrophilem Brom. Die Entwicklung neuer Chlorierungsreagentien beschränkt sich aber auf die Untersuchung weniger organischer Salze.^[2] Hier stellen wir Tetraethylammoniumtrichlorid, ein neues organisches Salz, als gut handhabbare Quelle von Chlor vor. Das Reagens ist einfach herzustellen, indem Chlor durch eine Lösung von Tetraethylammoniumchlorid in Dichlormethan geleitet wird. Der Anteil des aktiven Chlors wurde zu 3.2 mmol g^{-1} bestimmt, und auch nach mehrmonatigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde keine Abnahme der Aktivität festgestellt.

Mehrere Substrate, darunter Alkine, Alkene, Aldehyde, Ketone, Ester, Acetale und Arene, können unter milden Bedingungen chloriert werden (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. Reaktionen mit Tetraethylammoniumtrichlorid.

Alkene und Alkine wurden in guten Ausbeuten in *vic*-Dichloralkane bzw. 1,2-Dichloralkene umgewandelt (Tabelle 1, Nr. 1–13). Alle Reaktionen der Alkine lieferten ausschließlich das (*E*)-Stereoisomer, und aus Cycloocten wurde nur *trans*-1,2-Dichlorcycloocten erhalten (Nr. 12). Dies wurde aus 1H -NMR-Spektren der Rohprodukte abgeleitet und durch Vergleich mit authentischen Proben bestätigt. Das Reagens kann auch für Alkinole (Nr. 4) und silylierte Alkohole (Nr. 5) verwendet werden. THP-geschützte Alkinole ergaben eine geringe Ausbeute des erwünschten Produkts (Nr. 6, THP = Tetrahydro-2H-pyran-2-yl). In diesem besonderen Fall sind wahrscheinlich durch Chlorierung der Acetalgruppe Nebenprodukte entstanden (Nr. 21, 22).

Direkte Dichlorierung gesättigter Aldehyde in der α -Position wurde unter milden Bedingungen mit zwei Äquivalenten von Tetraethylammoniumtrichlorid erreicht (Nr. 14). Diese Reak-

[*] Dr. C. Mioskowski, T. Schlama, K. Gabriel, Dr. V. Gouverneur
Laboratoire de Synthèse Bioorganique associé au CNRS
Faculté de Pharmacie, Université Louis Pasteur
74, route du Rhin, BP-24, F-67401 Illkirch (Frankreich)
Telefax: Int. + 388 67 88 91
E-mail: mioskow@aspirine.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde von Rhone-Poulenc und vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.