

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 10¹⁾

Extraktion von Halogenwasserstoffen und Wasserstoffperoxid in unpolare Medien

Eckehard V. Dehmlow* und Marion Slopianka

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

Eingegangen am 28. Februar 1979

Applications of Phase Transfer Catalysis, 10¹⁾

Extraction of Hydrogen Halides and Hydrogen Peroxide into Nonpolar Media

Attention is drawn to a process designated "extraction by hydrogen bonding": Compounds like HX or HOOH are extracted by quaternary ammonium salts into nonpolar media in form of ion pairs $[\text{NR}_4^+ \text{HX}_2^-]$ or $[\text{NR}_4^+ \text{X}^- \cdots \text{HOOH}]$. Factors involved in these processes are investigated.

Bei phasentransfer-katalytischen Prozessen werden normalerweise Anionen aus wäßrigen oder festen Phasen in Form von Ionenpaaren in unpolare organische Medien übergeführt²⁾. Es mag daher auf den ersten Blick verblüffen, daß auch ganze Moleküle (wie z. B. $\text{H}-\text{X}$ oder HOOH) mit Hilfe von Ammoniumsalzen $\text{NR}_4^+ \text{X}^-$ extrahiert werden können. In der Tat gibt es jedoch bereits praktische phasentransfer-katalytische Anwendungen der so gegebenen Möglichkeiten, ohne daß der Mechanismus und das Ausmaß der Extraktion erwähnt wurden (s. u.). Wir berichten hier nun erstmals über die beteiligten Faktoren und über die extrahierten Spezies.

Äquilibriert man konzentrierte wäßrige Salzsäure mit Methylenchlorid oder Benzol, so ist nur eine ganz geringe Menge HCl in der organischen Phase nachweisbar. Setzt man vor der Gleichgewichtseinstellung jedoch ein geeignetes quartäres Ammoniumchlorid zu, so läßt sich hinterher im organischen Medium sogar eine etwas höhere Konzentration an Salzsäure titrieren, als der zugesetzten Menge NR_4Cl entspricht (Tab. 1). Dabei muß das verwendete Ammoniumsalz sowohl im organischen Lösungsmittel löslich sein als auch praktisch quantitativ in diesem und nicht in der wäßrigen Phase vorliegen. Dementsprechend sind besonders in Benzol nur die höheren quartären Ammoniumsalze brauchbar. Tetrabutylammoniumchlorid oder Benzyltrithylammoniumchlorid (TEBA) versagen hier. Wegen der besseren Löslichkeit in Methylenchlorid können in diesem Medium bereits Tetrabutylammoniumsalze verwendet werden.

Ganz analog kann mit NR_4Br Bromwasserstoff extrahiert werden, allerdings etwas weniger als die dem Bromid äquivalente Menge. Iodwasserstoff wird nicht mehr übertragen (Tab. 1), während ein quartäres Ammoniumchlorid aus einer Kaliumhydrogenfluoridlösung eine hohe Säurekonzentration extrahiert. Im letzten Falle tritt nicht nur ein einfacher Austausch des Chlorids gegen das Hydrogenfluorid auf: Es finden sich nach Äquilibrierung noch 28% des ursprünglichen Chlorids in der organischen Phase und gleichzeitig ein Überschuß an Acidität über die Ammoniumionenkonzentration.

Destilliert man die Lösungen der Versuche 2 oder 6 ab und trocknet man den Rückstand unter leichtem Erwärmen im Vakuum, so verbleiben die reinen Ausgangsverbindungen NR_4X . Dementsprechend müssen die extrahierten Spezies die Strukturen $[\text{NR}_4^+ \text{X}^- \cdots \text{HX}]$ und (in geringerer

Tab. 1. Extraktion von Halogenwasserstoffen über Wasserstoffbrückenbildung

	System	NR ₄ X ^{b)}	mol/l	HX im organ. Medium (mol/l) ^{a)}
1	konz. HCl/CH ₂ Cl ₂ (5 ml) (20 ml)	—	—	0.015
2		N(C ₄ H ₉) ₄ Cl	0.125	0.147
3	konz. HCl/Benzol (5 ml) (20 ml)	—	—	<0.001
4		N(C ₇ H ₁₅) ₄ Cl	0.125	0.167
5	konz. HBr/CH ₂ Cl ₂ (5 ml) (20 ml)	—	—	<0.001
6		N(C ₄ H ₉) ₄ Br	0.125	0.102
7	konz. HI/CH ₂ Cl ₂ (5 ml) (20 ml)	—	—	<0.001
8		N(C ₄ H ₉) ₄ I	0.125	≈0.001
9	konz. wäßr. KHF ₂ /CH ₂ Cl ₂ (5 ml) (20 ml)	—	—	<0.001
10		N(C ₄ H ₉) ₄ Cl	0.125	0.173

a) Bestimmt durch Titration nach Zusatz von destilliertem Wasser.

b) Alle R = n-Alkyl.

Menge) [NR₄⁺X[−] ⋯ (HX)₂] haben. Diese Komplexe sind relativ thermolabil und reversibel spaltbar. Beim Versuch 10 werden offenbar [NR₄⁺HF₂[−]] und [NR₄⁺Cl[−] ⋯ HF], sowie auch [NR₄⁺(F[−], Cl[−]) ⋯ (HF)₂] ins Organische gebracht. Literaturdurchsicht zeigt, daß NEt₃H⁺-Cl₂[−] sowohl in Lösung als auch in fester Form bekannt ist³⁾.

Wir bezeichnen diesen Prozeß als „Extraktion über Wasserstoffbrückenbildung“. Praktische phasentransfer-katalytische Anwendungen kann man dort suchen, wo Halogenwasserstoff in unpolaren Medien benötigt wird. So wird die Umwandlung von n-Alkanolen in 1-Chloride mit wäßriger Salzsäure durch quartäre Phosphoniumsalze beschleunigt⁴⁾, jedoch ist die analoge Bromid-darstellung durch Katalysatoren nur noch geringfügig beeinflussbar⁵⁾. Stark verbessert wird die Etherspaltung mit wäßrigem Bromwasserstoff durch Oniumsalze⁶⁾, und die Verwandlung von Aryldiazomethanen in Benzylfluoride gelingt mit KHF₂/Phasentransfer-Katalysator im Zweiphasensystem⁷⁾. Andere Reaktionen, wie die Spaltung von *tert*-Butylestern, die Addition von HX an aktivierte Doppelbindungen, die Öffnung von Epoxiden werden durch Phasentransfer-Katalyse je nach Struktur kaum bis geringfügig beschleunigt⁵⁾.

Analog wie Halogenwasserstoffe kann auch Wasserstoffperoxid in unpolare Lösungsmittel extrahiert werden (Tab. 2). Man erkennt, daß das Ausmaß der iodometrisch bestimmten Extraktion durch die Lipophilie sowohl des Kations wie auch des Anions beeinflusst wird, daß größere Katalysatoren etwa molare Mengen (d. h. 2 Oxidationsäquivalente) Peroxid mitschleppen und daß auch andere lipophile Anionen (β-Naphthalinsulfonat) zu diesem Transport befähigt sind. Die Frage, ob anstelle von [NR₄⁺X[−] ⋯ HOOH] nicht vielleicht [NR₄⁺HO₂[−]] übertragen wird, läßt sich durch folgende Beobachtungen negativ beantworten: (1) Zusatz von Natronlauge zur Erhöhung der HO₂[−]-Konzentration im Wäßrigen *erniedrigt* die Extraktion von Oxidationsäquivalenten. (2) Schüttelt man die zunächst mit wäßrigem H₂O₂ äquilibrierte Katalysatorsalzlösung anschließend mit einem Reduktionsmittel, so wird nach Abdampfen NR₄X quantitativ wiedergefunden.

Tab. 2. Extraktion von Wasserstoffperoxid über Wasserstoffbrückenbildung

	System	Zusatz	$\text{NR}_4\text{X}^{(c)}$	mol/l	H_2O_2 im organ. Medium (mol/l) ^{b)}
1	35% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 ml) (20 ml)	—	—	—	<0.001
2		—	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$	0.1	0.030
3		—	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$	0.1	0.067
4		—	$\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$	0.1 ^{a)}	0.0013
5		—	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{Br}$	0.1	0.099
6		0.5 g NaOH	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{Br}$	0.1	0.051
7		0.2 ml konz. H_2SO_4	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{Br}$	0.1	0.100
8		—	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{HSO}_4$	0.1	0.010
9		NaOH bis neutral	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{HSO}_4$	0.1 ^{a)}	0.009
10		—	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\beta\text{-naphthalinsulfonat}$	0.1	0.092
11		—	$\text{N}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{Br}$	0.1	0.100
12	35% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Benzol}$ (5 ml) (20 ml)		$\text{N}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{Cl}$	0.1	0.097

a) Konzentration des Ammoniumsalzes so berechnet, als wäre die gesamte Menge in der organischen Phase, was bei hydrophilen Salzen nicht voll gegeben ist.

b) Bestimmt durch iodometrische Titration nach Zusatz von destilliertem Wasser.

c) Alle R = n-Alkyl.

Praktische phasentransfer-katalytische Anwendungen dieser Wasserstoffperoxid-Extraktion finden sich in der Literatur bisher nur vereinzelt. In einem Patent⁷⁾ wird die Oxidation von Olefinen im Zweiphasensystem in Gegenwart von Oniumsalzen als Katalysatoren und von Schwermetallverbindungen als Cokatalysatoren beschrieben. Weiterhin ist die Erzeugung optisch aktiver Epoxide aus α,β -ungesättigten Ketonen mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ /optisch aktivem Phasentransfer-Katalysator bekannt⁸⁾. Schließlich wurden Olefine mit $\text{HX}/\text{H}_2\text{O}_2$ /Katalysator in Zweiphasensystemen in vic.-Dihalogenalkane verwandelt⁹⁾.

Wir zeigten vor kurzem, daß Oxidationen mit festem Kaliumsuperoxid (KO_2) mit Hilfe quartärer Ammoniumsalze in unpolaren inerten Medien phasentransfer-katalytisch durchführbar sind¹⁰⁾. Dabei muß Anionenaustausch an der Feststoffoberfläche auftreten, wodurch $[\text{NR}_4^+\text{O}_2^{\bullet-}]$ in Lösung gehen kann. Das analoge Entstehen des Ionentriplets $[\text{NR}_4^+\text{O}_2^{\bullet-}\text{NR}_4^+]$ beim Äquilibrieren von Natriumperoxid mit einem Katalysatorsalz erschien weniger wahrscheinlich, wurde aber überprüft: Nach zweistündigem Rühren einer $\text{N}/10$ Lösung von Tetrabutylammoniumbromid in Methylenchlorid mit festem Na_2O_2 wurden in der Lösung 13% der theoretisch möglichen Menge an Oxidationsäquivalenten gefunden. Dieser Wert stieg nach 17-stündigem Rühren auf 20.5% an. Nach Schütteln mit Thiosulfatlösung, Trocknen und Abdampfen wurde das reine Tetrabutylammoniumbromid in praktisch quantitativer Ausbeute zurückgewonnen. Damit ist gezeigt, daß nicht das Ionentriplett des Bisanions $\text{O}_2^{\bullet-}$, sondern wieder das wasserstoffbrücken-gebundene Ionenpaar $[\text{NR}_4^+\text{Br}^- \cdots \text{HOOH}]$ vorlag. Offenbar genügen die Spuren von Wasser im Peroxid und Lösungsmittel zur Freisetzung einer kleinen Menge Wasserstoffperoxid.

Die Förderung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* wird dankbar anerkannt.

Literatur

- ¹⁾ 9. Mitteil.: E. V. Dehmlow und M. Lissel, *Synthesis*, im Druck.
- ²⁾ Übersichten: E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974); *Angew. Chem.* **89**, 521 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 493 (1977); E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, im Druck; W. P. Weber und G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, New York 1977.
- ³⁾ J. Cousseau, L. Gouin, L. V. Jones, G. Jugie und J. A. S. Smith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, 1821.
- ⁴⁾ D. Landini, F. Montanari und F. Rolla, *Synthesis* **1974**, 37.
- ⁵⁾ Versuche in unserem Laboratorium (S. Barahona und U. Brenner).
- ⁶⁾ D. Landini, F. Montanari und F. Rolla, *Synthesis* **1978**, 771.
- ⁷⁾ Continental Oil Co. (Erf. C. M. Starks und D. R. Napier), *Brit. Pat.* 1 324 763 (1973), *S. African Pat.* 7101495 (8. März 1971) [*Chem. Abstr.* **76**, 153191 (1972)].
- ⁸⁾ R. Helder, J. C. Hummelen, R. W. P. M. Laane, J. S. Wiering und H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1831.
- ⁹⁾ T.-L. Ho, B. G. B. Gupta und G. A. Olah, *Synthesis* **1977**, 676.
- ¹⁰⁾ M. Lissel und E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3689.

[75/79]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979 — Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.