

RICHARD MEIER und FRANZ BÖHLER

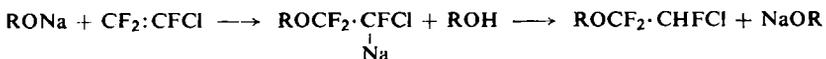
DIE DARSTELLUNG VON DIFLUORCHLORVINYL-ÄTHYL-ÄTHER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

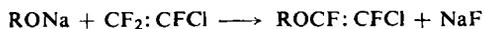
(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Es wird die Darstellung von Difluorchlorvinyl-äthyl-äther aus Natriumalkoholat und Trifluorchloräthylen in Äther beschrieben. Der Bildungsmechanismus wird als nucleophiler Angriff des Äthylations auf die CF_2 -Gruppe gedeutet. Bei der sauren Spaltung entstehen Fluorchloressigsäure und deren Äthylester.

Die Anlagerung von Alkoholen an Trifluorchloräthylen mit Hilfe basischer Katalysatoren ist schon länger bekannt¹⁾. Die Bildung des Trifluorchloräthyläthers kann man sich so vorstellen, daß sich zunächst das im Gleichgewicht vorliegende Natriumalkoholat an das Olefin anlagert und die dabei entstehende Natriumverbindung vom aciden Wasserstoff des Alkohols zersetzt wird:



G. BIER, H. FRITZ und H. H. FREY²⁾ beobachteten nun, daß sich auch Natriumalkoholat in inerten Lösungsmitteln wie Äther mit Trifluorchloräthylen umsetzt. Unter Abspaltung von Natriumfluorid entsteht dabei Difluorchlorvinyläther:



Bei dieser Arbeitsweise wird die eventuell auftretende metallorganische Zwischenverbindung nicht durch aciden Wasserstoff zersetzt und müßte sich als solche abfangen lassen. Unsere Versuche, sie mit den üblichen Reagenzien wie CO_2 oder Benzophenon nachzuweisen, schlugen jedoch fehl. Die Ursache dieses Mißerfolges könnte entweder in der mangelnden Stabilität der metallorganischen Verbindung liegen — eine nennenswerte Umsetzung zwischen dem Olefin und Alkoholat findet erst oberhalb 0° statt —, oder aber daran, daß gar keine solche Zwischenverbindung auftritt.

Die Anlagerung von Natriumalkoholat erfolgt an die polarisierte Form des Olefins. Eine solche Struktur müßte jedoch eine positivierete $CFCl$ -Gruppe besitzen, da diese eine viel geringere Anziehung auf die π -Elektronen der Doppelbindung ausübt als die CF_2 -Gruppe. Tatsächlich lagert sich aber das Äthylatanion an die CF_2 -Gruppe an. Da eine Hyperkonjugation bei der hohen Elektronenaffinität der Fluoratome wohl kaum eintritt, bleibt nur noch die Deutung von J. H. SIMONS³⁾, daß die CF_2 -Gruppe weniger anionenabstoßend ist als die $CFCl$ -Gruppe. Das Olefin ist also nicht im Sinne einer echten Mesomerie polarisiert. Es tritt infolgedessen auch keine Addition ein, sondern es erfolgt ein rein nucleophiler Angriff des Äthylatanions an der CF_2 -Gruppe. Durch den Sauerstoff wird nun ein Fluoratom der CF_2 -Gruppe so weit ge-

¹⁾ J. D. PARK, D. K. VAIL, K. R. LEA und J. R. LACHER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1550 [1948].

²⁾ G. BIER, H. FRITZ und H. H. FREY; Dtsch. Bundes-Pat. Anm. F 13869 1Vd/120 vom 5. 2. 1954 der FARBERWERKE HOECHST.

³⁾ Fluorine Chemistry Bd. I S. 478, Academic Press Inc., New York 1950.

lockert, daß es ionogen austritt. Das Natriumkation dient dann nur als Acceptor für das Fluorid, ohne selbst bei der Reaktion einzugreifen.

Dieser Mechanismus läßt sich zwanglos auch auf die Bildung des gesättigten Äthers aus Alkohol und Trifluorchloräthylen mit Natriumäthylat als Katalysator anwenden. Das sich hierbei im Gleichgewicht befindliche Alkoholatanion liegt in der Lösung nicht frei vor, sondern ist über Wasserstoffbrücken an andere Alkoholmoleküle gebunden. Das angreifende Anion bringt also stets beweglichen Wasserstoff mit. Bevor nun das Fluorid abgespalten wird, polarisiert der Sauerstoff die Doppelbindung im Sinne einer δ^- -CFCl-Gruppe, und an das freie Elektronenpaar lagert sich der Wasserstoff unter Rückbildung des Äthylations an, wie dies ähnlich von MILLER⁴⁾ formuliert wurde.

Bei der Variation der Metallkomponente des Äthylates zeigte sich, daß nur Natrium- und Kaliumalkoholat genügend reaktionsfähig sind. Lithiumalkoholat gibt nur sehr mäßige Ausbeuten, während Magnesium- und Aluminiumalkoholate unwirksam sind.

Bei der Spaltung des Vinyläthers ergeben sich dieselben Verbindungen, wie sie auch aus dem Trifluorchloräthyläther erhalten werden⁵⁾. Mit alkoholischer Kalilauge bildet sich nebeneinander der Fluorchloressigsäure-äthylester und der Orthoester, während bei der sauren Verseifung neben dem Ester auch die freie Fluorchloressigsäure erhalten wird. Bei allen Reaktionen zeigt sich die große Stabilität der CFCl-Gruppe, die nicht angegriffen wird.

Den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für die großzügige Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[1.2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äther: In eine Natriumalkoholat-Suspension aus 33 g Natrium und 81 ccm absol. Alkohol in 500 ccm absol. Äther wurde innerhalb 4 Tagen 350 g Trifluorchloräthylen unter heftigem Rühren eingeleitet. Zu Beginn trat eine schwache Wärmetönung auf, und nach Einleiten der äquivalenten Menge an Gas entwich der Überschuß zum größten Teil über ein angeschlossenes Überdruckventil. Zur Zersetzung des unveränderten Alkoholats wurden 50 ccm Wasser zugegeben und die Hauptmenge des Äthers vorsichtig abdekantiert. Der Rest wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde an einer kleinen Kolonne fraktioniert. Nach 6 g Vorlauf wurden von 78–90° 125 g (62 % d. Th.) [1.2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äther erhalten. Eine Wiederholung der Destillation ergab einen Sdp. von 82°, n_D^{20} 1.3710. Zwischen 90 und 130° wurden noch 12 g Nachlauf aufgefangen, der aus Fluorchloressigsäure-äthylester vom Sdp. 128° bestand. Er war bei der Zersetzung der Reaktionsmischung entstanden.

Verseifung des [1.2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äthers mit Schwefelsäure: Zu 50 g des Äthers wurden 250 ccm 70-proz. Schwefelsäure zugegeben, wobei sich die Mischung rasch zum Sieden erhitzte und Fluorwasserstoff entwickelte. Es wurde 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend bis zum Rauchen der Schwefelsäure abdestilliert. Durch Rektifizieren des Destillats wurden 18.8 g (38.1 % d. Th.) Fluorchloressigsäure-äthylester vom Sdp. 129 bis 132°, n_D^{20} 1.3935, erhalten sowie 13.5 g (39.5 % d. Th.) Fluorchloressigsäure vom Sdp. 159 bis 162°, n_D^{20} 1.4071.

⁴⁾ W. T. MILLER JR., E. W. FAGER und P. H. GRISWOLD, J. Amer. chem. Soc. 70, 431 [1948].

⁵⁾ P. TARRANT und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 73, 5831 [1951].

Alkalische Verseifung des [1,2-Difluor-2-chlor-vinyl]-äthyl-äthers: 25 g des Vinyläthers wurden mit 31 g Kaliumhydroxyd und 10 ccm Alkohol versetzt, wobei sich die Mischung stark erwärmte und trübte. Nach 8stdg. Kochen unter Rückfluß wurde Wasser zugegeben und die organische Schicht abgetrennt. Durch wiederholte Destillation wurden 8.4 g (36.6 % d. Th.) Fluorchloressigsäure-orthoäthylester vom Sdp. 172–176°, n_D^{20} 1.4086, erhalten.

RICHARD MEIER und FRANZ BÖHLER

DIE EINWIRKUNG METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF TRIFLUORCHLORÄTHYLEN¹⁾

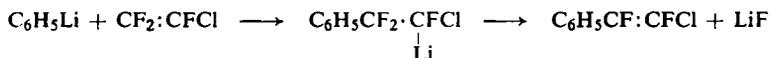
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Trifluorchloräthylen entsteht bei tiefer Temperatur über einen Anlagerungskomplex Difluorchlorstyrol. Dieses reagiert mit weiterem Phenyllithium zu Fluorchlorstilben und Difluorstilben, woraus sich mit Phenyllithium Triphenylchloräthylen und Triphenylfluoräthylen bilden. Die Reaktion gelingt nur mit reaktionsfähigen metallorganischen Verbindungen, denn bereits Grignard-Verbindungen ergeben nur mäßige Ausbeuten.

Leitet man in eine ätherische Phenyllithiumlösung Trifluorchloräthylen ein, so findet unter Erwärmung eine rasche Umsetzung statt. Es bildet sich dabei ein schwer trennbares Gemisch fluor- und chlorhaltiger Verbindungen, die aus der Primärverbindung durch Weiterreaktion mit Phenyllithium entstanden sind. Um einheitliche Produkte zu erhalten, arbeiteten wir deshalb bei tiefen Temperaturen.

Die bei -70° durch auskristallisiertes Phenyllithium stark getrübe Lösung wird nach Zugabe von einem Äquivalent Trifluorchloräthylen völlig klar. Erst beim Erwärmen auf Zimmertemperatur trübt sich die Lösung wieder durch Lithiumfluorid. Wir erklärten uns diese Erscheinung zunächst so, daß sich Phenyllithium an das Olefin angelagert hat und die dabei entstandene neue metallorganische Verbindung sehr viel leichter in Äther löslich ist. Erst beim Erwärmen spaltet sich dann Lithiumfluorid ab, und es bildet sich in sehr guter Ausbeute das Difluorchlorstyrol:



Bei der Oxydation mit Chromsäure bildete sich daraus Benzoesäure. Die Stellung der Halogenatome ergab sich aus den späteren Umsetzungen mit Phenyllithium.

Die Stabilität von halogenhaltigen Lithiumverbindungen ist allgemein bei tiefen Temperaturen sehr viel größer, denn nach Beobachtungen von H. GILMAN²⁾ läßt sich bei -70° das *o*-Lithiumfluorbenzol darstellen, das erst bei Zimmertemperatur unter

¹⁾ Vgl. auch Dtsch. Bundes-Pat. Anm. F 13857 IV d/120 der FARBERWERKE HOECHST (Erfinder: G. BIER und H. FRITZ) v. 30. I. 1954.

²⁾ H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. 77, 3919 [1955].