

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 8

S. 1697—1930

HEINZ GÜNTER VIEHE

Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter *cis*-Struktur\*)

Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates Brüssel  
(Eingegangen am 15. Januar 1960)

Die geometrischen Isomeren der 2-Monofluor-1-monohalogen-äthylene konnten bis auf das äußerst leicht isomerisierbare *trans*-2-Fluor-1-jod-äthylen rein dargestellt werden. Vorwiegend qualitative Gleichgewichtsbestimmungen zeigten stets die größere Stabilität der *cis*-Isomeren. Dieser zunächst überraschende Befund wird zusammen mit weiteren Literaturangaben diskutiert.

Seit der Konzeption der *cis-trans*-Isomerie ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch VAN'T HOFF vor 85 Jahren haben alle Erfahrungen die Annahme einer allgemeinen energetischen Bevorzugung der *trans*-Isomeren bestätigt<sup>1)</sup>. Bei der Untersuchung der isomeren Monofluor-monohalogen-äthylene auf eventuelle Verwendung als Ausgangsmaterial für eine neue Monofluoracetylen-Synthese<sup>2)</sup> — analog zu den Versuchen in der Chloracetylen-Reihe<sup>3)</sup> — gerieten wir überraschenderweise in eine Verbindungsklasse mit bevorzugter *cis*-Struktur. Bei der Untersuchung dieser Substanzen und ihrer Eigenschaften wurden uns ähnliche Fälle aus der Literatur bekannt. Alle zusammen scheinen einer neuen *cis*-Regel zu gehorchen.

In den ausführlichen Zusammenfassungen über aliphatische Fluor-Verbindungen<sup>4)</sup> wird das zunächst bearbeitete 2-Fluor-1-brom-äthylen (I) referiert als Substanz mit dem Sdp. 36 oder 39.6°, entsprechend den Angaben von F. SWARTS, der als erster über die Substanz schon 1897 berichtete<sup>5)</sup>. Bei der Wiederholung seiner Arbeit erhielten wir statt etwa 50-proz. Ausb. jedoch etwa 90% eines Isomerengemisches mit der

\*) Teilweise vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Stuttgart, April 1959.

<sup>1)</sup> D. J. CRAM und G. S. HAMMOND, *Org. Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., New York 1959; H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 552.

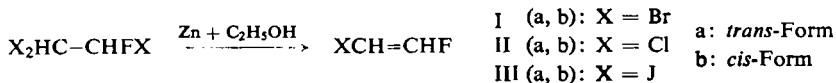
<sup>2)</sup> Siehe spätere Mitteil.; ferner W. J. MIDDLETON und W. H. SHARKEY, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 803 [1959].

<sup>3)</sup> H. G. VIEHE, *Chem. Ber.* **92**, 1270, 1950, 3064 [1959].

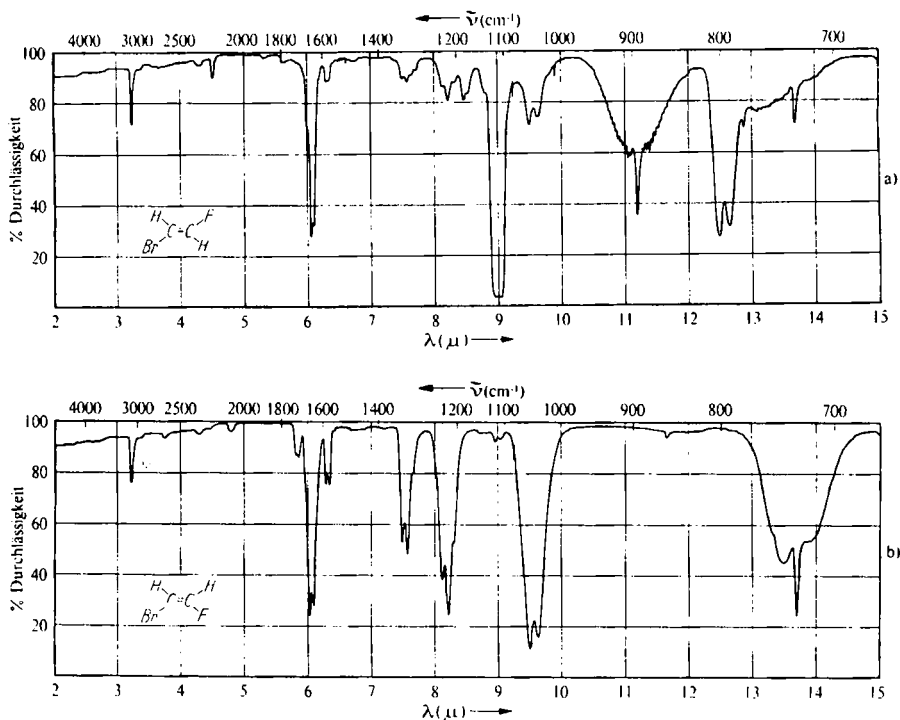
<sup>4)</sup> A. L. HENNE, *Org. Reactions* **11**, 49, 81, John Wiley & Sons, Inc., New York; A. M. LOVELACE, D. A. RAUSCH und W. POSTELNEK, *Aliphatic Fluorine Compounds*, Reinhold Publishing Corp., New York 1958, S. 114.

<sup>5)</sup> *Bull. Acad. roy. Méd. Belgique* [3] **33**, 456, 479 [1897].

Elementaranalyse von I, dessen Siedegrenzen bei 20 und 40° lagen. Die Fraktionierung mit der Drehbandkolonne lieferte im Verhältnis von etwa 1:4 die reinen Isomeren vom Sdp. 20 und 40°, die F. SWARTS ohne Strukturzuordnung in einer späteren Arbeit ebenfalls schon gefunden hatte<sup>6)</sup>. Die höhere Dichte, der größere Wert für den Brechungsindex sowie das IR-Spektrum sprachen für die *cis*-Struktur der 40°-Fraktion. Das Ergebnis der Dipolmoment-Messung<sup>7)</sup> in Benzollösung von ungefähr 1.9 D gegenüber ungefähr 0.3 D für die 20°-Fraktion bestätigte unsere Annahme. Somit bestand kein Zweifel an der Tatsache, daß aus dem 2-Fluor-1.1.2-tribromäthan mit Zink vorwiegend das *cis*-Isomere gebildet wird:



Der naheliegende Schluß auf eine bevorzugte Konstellation des Fluortribromäthans, die zu einer Anreicherung an *cis*-Isomeren im Reaktionsprodukt führen könnte, entfiel jedoch, als sich die verhältnismäßig leichte Isomerisierbarkeit des 2-Fluor-1-bromäthylens herausstellte. Ausgehend von beiden Isomeren, stellt sich nämlich bei längerem Erhitzen mit Säuren auf 100° das thermische Gleichgewicht

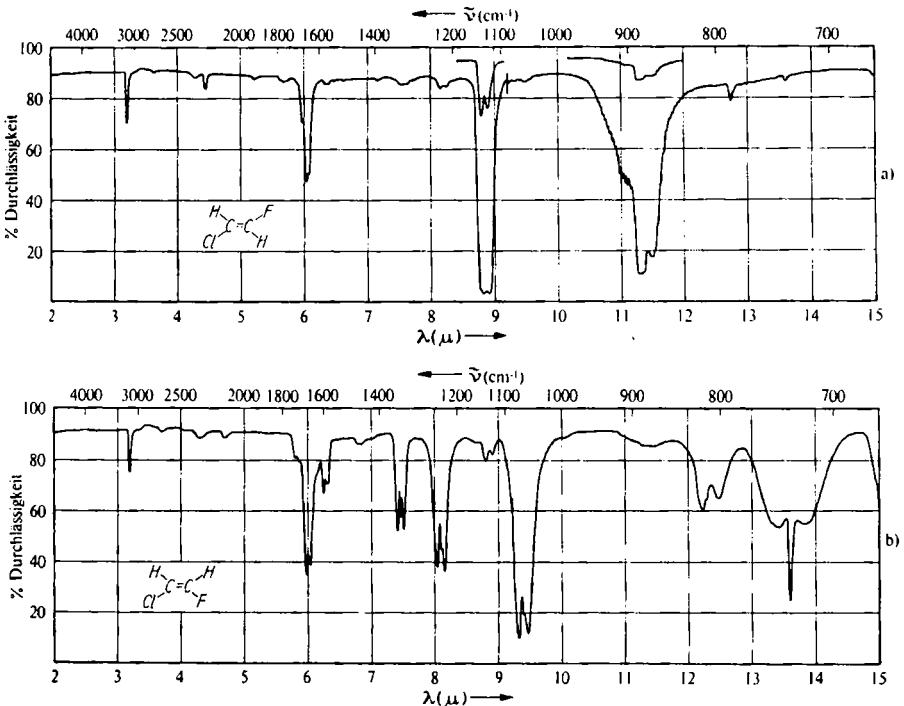


Abbild. I. IR-Gasspektren von a) *trans*- (Ia) und b) *cis*-2-Fluor-1-bromäthylen (Ib)

<sup>6)</sup> J. Chim. physique 20, 49 [1923].

<sup>7)</sup> Für die Messung sind wir Herrn Dr. E. WEISS, Brüssel, zu großem Dank verpflichtet.

mit etwa 75% *cis*-Struktur ein. Auch im daraufhin dargestellten 2-Fluor-1-chlor-äthylen (II) war die *cis*-Form die stabilste. II war analog in hoher Ausb. aus 2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthan und Zink nach einer Variante der Vorschrift von F. SWARTS erhältlich, der es allerdings ungenau mit dem Sdp.  $10-11^\circ$  beschrieb<sup>8)</sup>, entgegen  $-4$  und  $15.5^\circ$ , wie wir für die beiden Isomeren in Übereinstimmung mit einer Patentangabe fanden<sup>9,10)</sup>. Wieder erhielten wir in 60-proz. Ausb. vorwiegend das *cis*-Isomere vom höheren Siedepunkt. Wie das IR-Spektrum von *cis*-Fluor-brom-äthylen (Ib) ( $13.70\ \mu$ ;  $730/\text{cm}$ ; Abbild. 1b) war das von IIb durch die starke „out of plane“-C-H-Schwingung bei  $13.6\ \mu$  ( $735/\text{cm}$ ; Abbild. 2b) gekennzeichnet, während die *trans*-Isomeren die entsprechenden Banden bei  $11.29\ \mu$  ( $886/\text{cm}$ ) für IIa (Abbild. 2a) und bei  $11.20\ \mu$  ( $893/\text{cm}$ ) für Ia (Abbild. 1a) zeigten.



Abbild. 2. IR-Gasspektren von a) *trans*- (IIa) und b) *cis*-2-Fluor-1-chlor-äthylen (IIb)

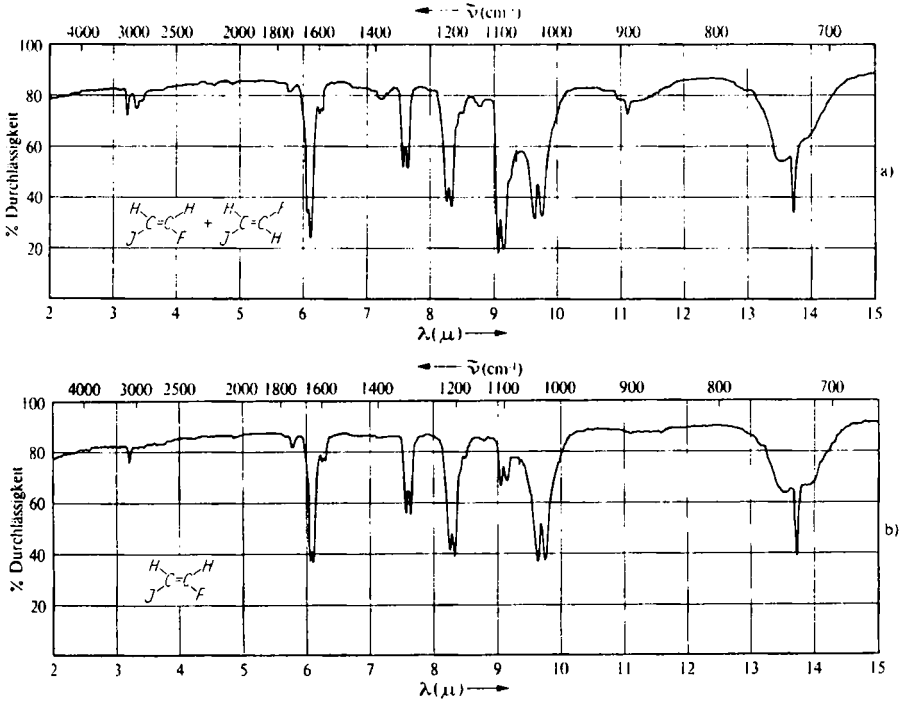
Sowohl die „*cis*“- als auch die „*trans*“-Banden hatten im Gasspektrum die Struktur von C-Banden mit im allgemeinen scharf ausgebildetem intensivem Q-Zweig, der nur beim *trans*-Fluor-chlor-äthylen – vielleicht wegen Überlagerung – etwas breiter war. Auffallend ist stets die Auflösung der Rotationsfeinstruktur (Abbild. 1a und 2a) für die *trans*-Bande, die sich aus dem gegenüber der *cis*-Form kleineren Trägheitsmoment ergibt.

<sup>8)</sup> Mem. couronnes acad. roy. Belg. **61**, **44**, **62** [1901].

<sup>9)</sup> E. L. KROPA, Amer. Pat. 2497046 (7. Febr. 1950); C. A. **44**, 4721 e, 2019 d [1950].

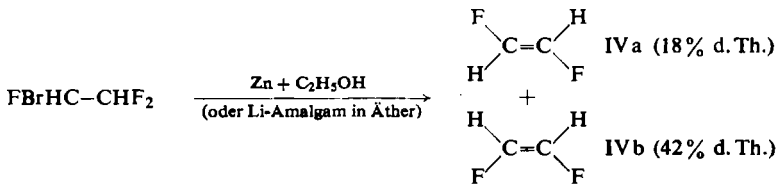
<sup>10)</sup> Vgl. aber I. c. 4).

Sehr ähnliche IR-Spektren zeigen auch die Homologen dieser Reihe, das 2-Fluor-1-jod-äthylen (III) (Abbild. 3) sowie das 1,2-Difluor-äthylen (IV) (Abbild. 4), dessen Isomerentrennung durch Gaschromatographie<sup>11)</sup> an Aktivkohle im Wasserstoffstrom gelang. Zu seiner Darstellung wurde ebenfalls die Halogen-Eliminierungs-



Abbild. 3. IR-Gasspektren von a) Isomerengemisch *cis*- + *trans*-2-Fluor-1-jod-äthylen (IIIb + a) und b) der *cis*-Verbindung III b allein

Methode mit Zink angewendet<sup>12)</sup>, nachdem sich gezeigt hatte, daß so ein reineres Produkt erhalten wurde als durch Brom-Lithium-Austausch am 1,2,2-Trifluor-1-brom-äthan<sup>13,14)</sup>, der bei 0° nur mit mäßigem Erfolg zur Bildung von IV führt:



<sup>11)</sup> Für die apparative Unterstützung und Beratung danken wir Herrn Dr. E. DE RUITER, Brüssel.

<sup>12)</sup> R. N. HASZELDINE und B. R. STEELE, J. chem. Soc. [London] 1957, 2800.

<sup>13)</sup> Dessen Darstellung nach der Fluorierungsmethode<sup>14)</sup> war mühevoll und gab uns nur geringe Ausbeuten.

<sup>14)</sup> A. L. HENNE und M. W. RENOLL, J. Amer. chem. Soc. 58, 887 [1936].

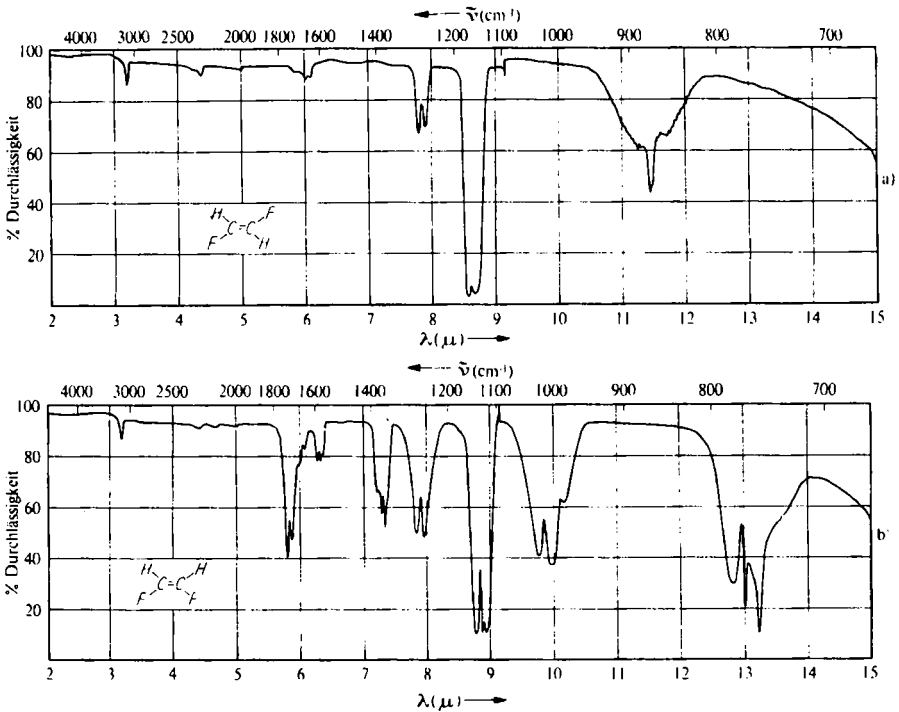
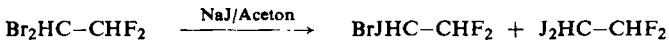


Abbildung 4. IR-Gasspektren von a) *trans*- (IVa) und b) *cis*-1,2-Difluor-äthylen (IVb)

Es zeigte sich auch in diesem Falle, daß das *cis*-Isomere im Reaktionsprodukt vorherrschte, wenn auch nicht so stark wie beim bisher unbekanntem 2-Fluor-1-jod-äthylen (III), das höchstens einige Prozente *trans*-Isomeres im Reaktionsgemisch enthielt, wie sich aus IR-Spektrum und Gaschromatographie ergab. Seine Darstellung ging vom leicht zugänglichen 2,2-Difluor-1,1-dibrom-äthan aus, das mit Natriumjodid Brom gegen Jod austauscht, wenn auch nur langsam und in schlechter Ausbeute:



Aus dem Difluor-dijod-äthan entsteht III mit Zink in Äther. Mit der Drehbandkolonne konnten wir in 73-proz. Ausb. nur eine Fraktion zwischen 64 und 65° erhalten, die nach Elementaranalyse und IR-Spektrum (*cis*-Bande bei 13,70  $\mu$  (730/cm)) die reine *cis*-Fraktion darstellte, während sich die *trans*-Bande im Laufe einiger Tage und unter den unten beschriebenen Isomerisierungsbedingungen bei 11,11  $\mu$  (900/cm) nur ganz schwach entwickelte. Infolge der geringen Menge und der offenbar großen Tendenz zur Umlagerung in die *cis*-Struktur gelang es auch gaschromatographisch bisher nicht, ein IR-Spektrum der reinen *trans*-Verbindung zu erhalten. Damit ergab sich der verblüffende Effekt, daß in der 2-Monofluor-1-monohalogen-Olefinreihe die „*cis*“-Struktur mit wachsender Größe des einen Substituenten immer stabiler zu werden scheint. Obwohl nicht versucht werden sollte, Präzisionsmessungen durchzuführen, so erschien doch eine orientierende, halbquantitative Bestimmung dieser anscheinend anomalen *cis-trans*-Stabilitäts- und -Gleichgewichtsverhältnisse von einigem Interesse.

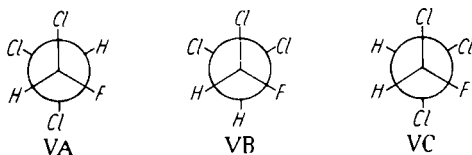
Es ergab sich, daß I und III schon mit Salzsäure bei Temperaturen bis 100° in etwa 4 Tagen das Gleichgewicht erreichten, während sich in dieser Zeit weder die *cis*- noch die *trans*-Form von II selbst beim Erhitzen auf 200° merklich isomerisierten, obwohl unter diesen Bedingungen schon sichtbare Zersetzung eintrat. Dagegen gelang mit Jod bei 200 und 300°<sup>15)</sup> auch bei II und IV die Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten. Unsere Ergebnisse gibt die Tab. wieder.

Isomerisierungsgleichgewichte der 2-Fluor-1-monohalogen-äthylene

		ungefährer <i>cis</i> -Gehalt in % im Gleichgewicht bei etwa *)		
		100°	200°	300°
FCH=CHF	IV	--	63	60
CICH=CHF	II	-	70	67.5
BrCH=CHF	I	74	70	—
JCH=CHF	III	98	94	

\*) Die Gleichgewichtseinstellungen erfolgten bei I und III mit Salzsäure, bei II und IV mit Jod als Katalysator.

Bei allen Halogenabspaltungen mit Zink zu den 2-Fluor-1-halogen-äthylenen entstanden vorwiegend die *cis*-Isomeren. Außerdem zeigten alle Isomerisierungsversuche die größere *cis*-Stabilität der Verbindungsreihe. Beim etwas genauer untersuchten II erhielt man jedoch ein Reaktionsgemisch mit etwa 60% *cis*-Verbindung (bei 80° Reaktionstemperatur), während im Gleichgewicht etwa 75% zu erwarten sein sollten, berechnet aus den Gleichgewichten bei 200 und 300° bei einem *cis-trans*-Energieunterschied von etwa 0.6 kcal/Mol<sup>16)</sup>. Da aber die stereospezifische *trans*-Eliminierung von Halogen mit Zink gesichert ist<sup>17)</sup> und eine nachträgliche Isomerisierung des Fluorchloräthylens durch Kontrollversuche ausgeschlossen werden konnte, lag es nahe, Rückschlüsse zu ziehen auf die Konstellation des 2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthans (V) unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen, d. h. in Gegenwart von Lösungsmittel, metallischem Zink und seinen Salzen. Für die Konstellation sind 3 Möglichkeiten zu diskutieren:



Eine *trans*-Abspaltung von 2 Cl-Atomen ist nur aus den Konstellationen VA und VC möglich, wobei aus VA die *trans*-Form und aus VC die *cis*-Form des Fluorchloräthylens entstehen würde. Unsere Ergebnisse wären folglich, unter der Voraussetzung gleicher Chlor-Eliminierungsgeschwindigkeiten aus VA und VC, mit der Annahme in

<sup>15)</sup> Isomerisierungskatalysatoren s. L. CROMBIE, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 101–140 [1952].

<sup>16)</sup> Für die freundliche Durchführung danken wir Herrn Dr. H. TOMPA, Brüssel.

<sup>17)</sup> S. J. CRISTOL und L. E. RADEMAEKER, J. Amer. chem. Soc. 81, 1600 [1959]; W. G. YOUNG, Z. JASAITIS und L. LEVANAS, ebenda 59, 403 [1937]; H. O. HOUSE und R. S. RO, ebenda 80, 182 [1958].

Übereinstimmung, daß die zunächst unerwartete „*syn*“-Konstellation VC im 2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthan zumindest im Reaktionsakt tatsächlich vorherrscht. Eine gute Stütze fand sich beim Vergleich mit dem 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan, dessen Rotationspotentialkurve nur geringe Energieunterschiede ( $0 \pm 0.2$  kcal/Mol) zwischen den 3 Rotationsisomeren zeigte<sup>18,19</sup>. Da nun im Tetrachlor-äthan die Substitution eines oder mehrerer Chloratome durch Fluor zu einem stärkeren Anwachsen des Dipolmomentes führt als für eine vorwiegende *anti*-Anordnung entsprechend VA zu erwarten wäre, sollten die *syn*-Konstellationen VB und VC im Rotationsgleichgewicht verhältnismäßig stark beteiligt sein<sup>18</sup>. Wenn auch keine schlüssigen Experimente für die anderen Isomerenpaare dieser Reihe durchgeführt wurden, so dürften dort doch analoge Verhältnisse zu erwarten sein.

Für die uns zunächst überraschende *cis*-Bevorzugung der Fluorhalogenäthylene fanden wir eine ganze Reihe von weiteren Beispielen<sup>20</sup>. Schon das gasförmige *cis*-1.2-Dichlor-äthylen ist um 0.6 kcal/Mol stabiler<sup>21</sup>, während das so ähnlich gebaute Dichloräthan in der *trans*-Konstellation am energieärmsten ist. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei allen 1.2-Dihalogen-äthylenen<sup>20</sup>. Von den zehn möglichen Kombinationen soll, wenn auch unbestätigt, sogar noch das 1-Brom-2-jod-äthylen *cis*-stabiler sein<sup>22</sup>, während das 1.2-Dijod-äthylen als einzige Ausnahme in dieser Reihe *trans*-bevorzugt ist<sup>23</sup>. Jedenfalls liegen noch für das 1.2-Dibrom-äthylen sorgfältige Messungen vor<sup>24</sup>, die die *cis*-Struktur als die um etwa 0.16 kcal/Mol energieärmere ausweisen, obwohl selbst schon dem 1.2-Dichlor-äthylen nach dem Modell und den Literaturangaben keine Planarität mehr zukommt<sup>25</sup>. Ähnlich scheint die ganze Reihe der 1-Monohalogen-propene(-1) *cis*-bevorzugt zu sein, wenn auch dort wegen Umlagerungsmöglichkeiten die Energieverhältnisse nicht so einfach durch Gleichgewichtseinstellung zu kontrollieren sind. Da sich jedoch das 1-Brom-propen(-1) unter so milden Bedingungen isomerisiert, daß Nebenreaktionen kaum zu erwarten sind, besteht kein Zweifel an den Gleichgewichtsmessungen<sup>26</sup>, die etwa 80% *cis*-Gehalt bei Raumtemperatur angeben. Auch das 1-Jod-propen(-1) (VI), das wir leicht aus der

<sup>18</sup>) C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, Inc., New York 1955, S. 360, 367; C. P. SMYTH und K. B. MCALPINE, J. Amer. chem. Soc. **57**, 979 [1935]; J. R. THOMAS und W. D. GWINN, ebenda **71**, 2785 [1949]; vgl. aber A. DI GIACOMO und C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1362 [1955]; ferner: H. W. THOMPSON, Advances in Spectroscopy, Vol. I, S. 300, Interscience Publ. Inc., New York 1959.

<sup>19</sup>) Vgl. aber die Konfigurationsunterschiede in flüssigem und gasförmigem Zustand: K. KURATANI, T. MIYAZOWA und S. I. MIZUSHIMA, J. chem. Physics **21**, 1411 [1953].

<sup>20</sup>) G. CHAVANNE, Rev. gén. Sci. pures appl. **35**, 208, 333 [1924].

<sup>21</sup>) a) E. EBERT und R. BÜLL, Z. physik. Chem., Abt. A **152**, 451 [1931]; L. SMITH, L. BJELLERUP, S. KROOK und H. WESTERMARK, Acta chem. scand. **7**, 65 [1953]; R. E. WOOD und D. P. STEVENSON, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1650 [1941]; b) K. S. PITZER und J. L. HOLLENBERG, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1493 [1954].

<sup>22</sup>) H. VAN DE WALLE und V. DE LANDSBERG, Bull. Soc. chim. Belgique **39**, 309, 325 [1930].

<sup>23</sup>) R. M. NOYES, R. G. DICKINSON und V. SCHOMAKER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1319 [1945]; S. I. MILLER, A. WEBER und F. F. CLEVELAND, J. chem. Physics **23**, 44 [1955].

<sup>24</sup>) J. M. DOWLING, P. G. PURANIK, A. G. MEISTER und S. I. MILLER, J. chem. Physics **26**, 233 [1957]; R. M. NOYES und R. G. DICKINSON, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1427 [1943].

<sup>25</sup>) R. BRAMLEY, C. G. LE FÈVRE, R. J. W. LE FÈVRE und B. PURNACHANDRA RAO, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1183.

<sup>26</sup>) P. S. SKELL und R. G. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5997 [1958]; D. Y. CURTIN und J. W. CRUMP, ebenda **80**, 1922 [1958].

Propenyl-Grignard-Verbindung über einen Jodaustausch mit 1.2-Dijod-acetylen erhalten konnten<sup>27)</sup>, ohne daß man die letztere explosive Verbindung<sup>28)</sup> in Substanz zu isolieren brauchte, liegt im Gleichgewicht anscheinend vorwiegend in der *cis*-Form vor.



Jedenfalls hatten sich bei Bedingungen, unter denen sich das 1-Brom-propen-(1) leicht isomerisiert, stets nur geringe *trans*-Mengen gebildet, wie aus dem IR-Spektrum leicht zu erkennen war. Auch beim 1-Chlor-propen-(1) sprechen die Literaturangaben<sup>29)</sup> für die energetische Bevorzugung der *cis*-Struktur. Dagegen ist anscheinend nichts über die *cis-trans*-Verhältnisse beim 1-Fluor-propen-(1) bekannt.

Demnach begünstigt nicht nur die Kombination von 2 Halogenatomen, sondern auch die von Halogen- und Methylgruppe an Doppelbindungen die *cis*-Struktur. Ob VI entsprechend auch höhere Alkylgruppen zusammen mit Halogenatomen die *cis*-Struktur begünstigen, ist nach den Ergebnissen mit dem 1-Brom-buten-(1) fraglich<sup>30)</sup> und sicherlich einer genaueren Untersuchung wert, da sich in anderen Fällen offenbar Methyl- und höhere Alkylreste gleichsinnig verhalten. Daß aus den entspr. Tosylaten durch Tosylatabspaltung mit Alkalien vorwiegend *cis*-Penten-(3)-in-(1)<sup>31)</sup> und *cis*-Decen-(3)-in-(1)<sup>32)</sup> resultierte, ließ erwarten, daß auch bei diesen En-inen die *cis*-Äthylenstruktur die stabilste war. Die Erklärung der Autoren für die vorwiegende *cis*-Bildung durch eine VC entsprechende Konstellation mit *syn*-Anordnung der Substituenten, „da die Anziehungskräfte zwischen Alkyl- und Alkynylgruppen offenbar diese Konstellation begünstigen“, sollte nämlich sogar verstärkt auch für die ungesättigten Molekeln gelten. Unsere Bemühungen zur kalorimetrischen Untersuchung der auch für die Chemie der In-ene und Polyin-ene wichtigen *cis-trans*-Stabilitätsverhältnisse erübrigten sich, als kürzlich solche Messungen veröffentlicht wurden<sup>33)</sup>. Danach sind die beiden genannten *cis*-In-ene um etwa 0.3 kcal/Mol stabiler als die *trans*-Isomeren. Wie bei den 1.2-Dihalogen-äthylenen lagen demnach die Energieunterschiede in der Größenordnung von 1 kcal/Mol. Die Erwartung von *cis*-Crotonitril als energieärmstem Isomeren fanden wir ebenfalls mit 1.9 kcal/Mol bestätigt<sup>34)</sup>. Leider liegen nach unseren Literaturstudien<sup>35)</sup> noch keine schlüssigen Ergebnisse für substituierte Vinyläther vor, obwohl anscheinend das 1.2-Diäthoxy-äthylen dem Dipolmoment zufolge vorwiegend in der *cis*-Form gebildet wird<sup>36)</sup>. Interessanterweise ist das Difluordiazin (VII) als Stickstoffanaloges des Difluor-äthylens ebenfalls in der *cis*-Form mit 87% im Gleichgewicht bei 285° weitaus am

27) V. FRANZEN, Chem. Ber. **87**, 1148 [1954].

28) T. H. VAUGHN und J. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **54**, 789 [1933]; Nachr. Chem. Technik **3**, 11 [1955].

29) M. CRAEN, Dissertat. Univ. Brüssel 1924, S. 45.

30) M. LEPINGLE, Bull. Soc. chim. Belgique **39**, 741 [1926].

31) J. L. H. ALLAN und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3314.

32) L. CROMBIE und B. P. GRIFFIN, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4435.

33) H. A. SKINNER und A. SNELSON, Trans. Faraday Soc. **55**, 404 [1959].

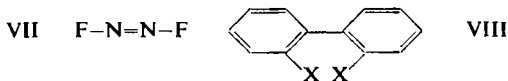
34) J. TIMMERMANN, Physico-Chemical Constants, Elsevier Publishing Company, Inc., New York 1950, S. 542; P. BRUYLANTS und A. CHRISTIAEN, Bull. Soc. chim. Belgique **34**, 144 [1925].

35) Für die Literaturarbeit sei Frau E. ENGLERT-DUJARDIN bestens gedankt.

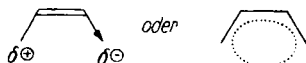
36) S. M. McELVAIN und C. H. STAMMER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 915 [1951].



stabilsten<sup>37)</sup>. Anstelle der zwischen Substituenten mit gleichem elektrischen Verhalten – und damit Dipolinkrement -- zu erwartenden Abstoßungskräfte, die aus sterischen Gründen verstärkt sein sollten, dominieren offenbar häufig die Anziehungskräfte. Vielleicht ist das überzeugendste Beispiel dafür die Reihe der *o,o'*-Dihalogenbiphenyle (VIII).



Auf Grund eingehender Messungen<sup>38a)</sup> steht fest, daß beim Biphenyl die Ebenen der Benzolkerne um etwa  $45^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Bei *o,o'*-Dihalogen-substitutionen erwartet man, daß die Halogenatome aus sterischen Gründen die größtmögliche Entfernung einnehmen. Nach den Ergebnissen der Elektronenbeugung im Gaszustand ist aber das Gegenteil der Fall. Trotz der entgegenwirkenden Verdrellungsspannung der Phenylreste nähern sich die Halogenatome einander so weit, wie etwa den VAN DER WAALS-Radien entspricht<sup>38b)</sup>. Dabei ergeben sich als Verdrellungswinkel zwischen den Phenylebenen in der Reihe vom 2,2'-Difluor-biphenyl über die Dichlor-, Dibrom- und Dijod-Verbindungen die Werte 60, 74, 75 und  $79^\circ$ . Zwischen den *cis*-ständigen Substituenten müssen also irgendwelche Wechselwirkungen bestehen, die die zu erwartende sterische Behinderung und die elektrostatische Abstoßung überwinden. Welcher Art diese Kräfte sind, läßt sich vorerst nicht sicher entscheiden<sup>39)</sup> (vgl. l. c.<sup>21b)</sup>). Als Arbeitshypothese wäre folgende Regel vielleicht brauchbar und mit dem vorliegenden Material in Einklang stehend: Bei geometrischen Isomeren, deren Substituenten ein Elektronendonator- und -acceptorpaar bilden können, ist die *cis*-Form offenbar immer die stabilere, wenn nicht die Substituenten durch besondere Raumbeanspruchung gekennzeichnet sind. Formelmäßig ließe sich das wie folgt veranschaulichen:



Für anregende Diskussionen danke ich besonders den Herren Prof. F. BOHLMANN, Dr. J. DALE, Prof. H. B. HENBEST, Dr. H. REIMLINGER, Dr. V. SCHOMAKER und Prof. R. B. WOODWARD. Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Institutes, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

<sup>37)</sup> C. B. COLBURN, Vortrag, International Symposium on Fluorine Chemistry, Birmingham 1959; M. SCHMEISSER und P. SARTORI, *Angew. Chem.* **71**, 523 [1959].

<sup>38)</sup> a) O. BASTIANSSEN, *Acta chem. scand.* **3**, 408 [1949]; **6**, 205 [1952]. b) O. BASTIANSSEN und L. SMEDVIK, *Acta chem. scand.* **8**, 1593 [1954].

<sup>39)</sup> Vgl. z. B. für das 1,2-Dichlor-äthylen: H. A. STUART, *Physik. Z.* **32**, 793 [1931].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

Mitbearbeitet von EDGARD FRANCHIMONT, MICHAEL REINSTEIN und PAUL VALANGE

2-Fluor-1.1.2-tribrom-äthan<sup>5)</sup>: In einem 250-ccm-Quarzkolben mit 1 m langem, 2 cm weitem Hals, der außen mit Wasser gekühlt wurde, erhitzte man während 24 Stdn. eine Mischung aus 580 g 1.1.2.2-Tetrabrom-äthan und 100 g Antimontrifluorid mit 43 ccm Brom auf 130°. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 200 ccm halbkonz. Salzsäure, dann mit 200 ccm konz. wäßr. Weinsäurelösung und zweimal mit Natriumhydrogensulfid und Wasser gewaschen. Das mit Natriumsulfat getrocknete Produkt ergab neben 210 g Ausgangsprodukt, Sdp. 125°/24 Torr, 120 g 2-Fluor-1.1.2-tribrom-äthan, Sdp. 74–78°/24 Torr, sowie 30 g 2.2-Difluor-1.1-dibrom-äthan, Sdp. 28°/24 Torr. Die Redestillation des Fluortribrom-äthans ergab einen Sdp. 109–109.5°/100 Torr, während das Difluordibrom-äthan bei 107° unter Normaldruck destillierte.

2-Fluor-1-brom-äthylen (I) wurde im wesentlichen nach F. SWARTS<sup>5)</sup> dargestellt. In einem 2-l-Zweihalskolben, der mit Tropftrichter und Schlangenkühler versehen war, wurden 375 g Zinkspäne (MERCK, purum) mit 500 ccm absol. Äthanol überschichtet. Der Kühler war durch eine Destillationsbrücke mit einem absteigenden Kohlsäureschneekühler verbunden, der über ein Zwischenstück mit seitlichem Calciumchloridrohr in einen auf –20° gekühlten 500-ccm-Scheidetrichter führte. Im Laufe von 2 Stdn. ließ man dem Zink 750 g 2-Fluor-1.1.2-tribrom-äthan zutropfen, nachdem die Reaktion durch leichtes Erwärmen in Gang gekommen war und Rückfluß eingesetzt hatte. Während des Zutropfens destillierte bei partiellem Rückfluß ein Produkt ab (Sdp. etwa 21°), das in der angegebenen Vorschrift nicht erwähnt war. Nach der Zugabe erhitzte man noch 1 Stde. unter Rückfluß, unterbrach dann die Rückflußkühlung und destillierte bis zum Sdp. des Äthanols. Das Gesamtdestillat wurde zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 94% d. Th. Die Destillation mit einer Drehbandkolonne (HAAGE, Mülheim) unter Dephlegmator-Kühlung mit Aceton/Kohlsäureschnee ergab entgegen den Angaben<sup>5)</sup> zwei Hauptfraktionen: Ia vom Sdp. 20° und Ib vom Sdp. 39.5°, im Verhältnis 1 : 4, und eine geringe Zwischenfraktion ohne Haltepunkt.

Ia (trans):  $n_D^{19}$  1.4059,  $d_4^{20}$  1.706 (unter Druck).

$C_2H_2BrF$  (124.9) Ber. C 19.23 H 1.61 Gef. C 18.91 H 1.65

IR-Hauptbanden (Abbild. 1a):

CH 3.2 $\mu$  (3126/cm); (Triplet) mit Rotationsfeinstruktur 11.2 $\mu$  (893/cm) (Hauptbande);

C=C (Doublet) 6.06 $\mu$  (1650/cm) und 6.1 $\mu$  (1639/cm);

C–F stärkste Banden des Spektrums (Doublet) 8.92 $\mu$  (1121/cm) und 9.10 $\mu$  (990/cm).

Dipolmoment in Benzol  $\mu_D = 0.39 \pm 0.17$  D.

Ib (cis):  $n_D^{19}$  1.4195,  $d_4^{20}$  1.7443.

$C_2H_2BrF$  (124.9) Ber. C 19.23 H 1.61 Gef. C 19.03 H 1.63

IR-Hauptbanden (Abbild. 1b):

CH 3.2 $\mu$  (3126/cm); (Triplet) ohne Rotationsfeinstruktur 13.70 $\mu$  (730/cm) (Hauptbande);

C=C (Doublet) 6.02 $\mu$  (1660/cm) und 6.07 $\mu$  (1647/cm);

C–F stärkste Banden des Spektrums (Doublet) 9.50 $\mu$  (1052/cm) und 9.62 $\mu$  (1039/cm).

Dipolmoment in Benzol  $\mu_D = 1.90 \pm 0.05$  D.

\*) Für die Ausführung der Analysen danken wir Fräulein GRAF, Herrn GOES und Herrn HOUQUET, für die Aufnahme der IR-Spektren Fräulein MOONS und Fräulein VINCENT. Die IR-Spektren wurden mit dem PERKIN-ELMER-Doppelstrahlgerät, Modell 21, gemessen.

*2-Fluor-1-chlor-äthylene (II)*<sup>8)</sup>: In einem ähnlichen Apparat, wie oben beschrieben, wurden unter Rühren 60 g Zinkpulver (MERCK, puriss.) mit 60 g *2-Fluor-1.1.2-trichlor-äthan* in 75 ccm absol. Äthanol unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Die Reaktion kam erst nach einigen Minuten Rückfluß in Gang, nachdem noch etwa 1 g verkupferte Zinkspäne zugefügt worden waren. Nachdem während  $\frac{1}{2}$  Stde. das Fluortrichloräthan zugetropft war, wurde noch weitere  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter partiellem Rückfluß gekocht, so daß die Hauptmenge des Reaktionsproduktes abdestillieren konnte. Danach unterbrach man die Rückflußkühlung und destillierte bis zum Sdp. des Äthanols. Zu dem mit Kohlendäureschnee gekühlten Destillat gab man das etwa  $2\frac{1}{2}$ fache Vol. Wasser und schüttelte nach dessen Schmelzen (unter leichtem Druck!) gut durch. Die organische (untere) Phase wurde in einem mit Kohlendäureschnee gekühlten Ballon abgeschieden, aus dem man anschließend durch eine mit Natriumsulfat gefüllte Kolonne in einen anderen Kolben überdestillierte: Ausb. 29.3 g (91% d. Th.). In einer 0°-Kältekammer wurden mit der Drehbandkolonne (HAAGE, Mülheim) unter Dephlegmator-Kühlung mit Aceton/Kohlendäureschnee folgende Fraktionen erhalten, deren Zusammensetzung das IR-Spektrum anzeigte:

1. —4 bis —3.5°	5.12 g	(reines <i>trans</i> -Fluorchloräthylene)
2. —3.5 bis 12°	4.26 g	(Gemisch <i>cis/trans</i> -Verb.)
3. 12 bis 15°	8.80 g	} (praktisch reines <i>cis</i> -Fluorchloräthylene)
4. 15 bis 15.5°	5.26 g	

*Frakt. 1: IIa (trans)*

$C_2H_2ClF$  (80.5) Ber. C 29.84 H 2.50 Gef. C 29.87 H 2.46

IR-Hauptbanden (Abbild. 2 a):

CH 3.20  $\mu$  (3126/cm); (Triplet) mit Rotationsfeinstruktur 11.29  $\mu$  (886/cm) (Hauptbande);  
C=C (Doublet) 6.02  $\mu$  (1660/cm) und 6.06  $\mu$  (1650/cm);  
C—F (Doublet) 8.78  $\mu$  (1139/cm) und 8.89  $\mu$  (1125/cm).

*Frakt. 4: IIb (cis)*

$C_2H_2ClF$  (80.5) Ber. C 29.84 H 2.50 Gef. C 29.66 H 2.40

IR-Hauptbanden (Abbild. 2 b):

CH 3.20  $\mu$  (3126/cm); (Triplet) ohne Rotationsfeinstruktur 13.60  $\mu$  (735/cm) (Hauptbande);  
C=C (Doublet) 5.98  $\mu$  (1672/cm) und 6.04  $\mu$  (1755/cm);  
C—F (Doublet) 9.32  $\mu$  (1073/cm) und 9.46  $\mu$  (1057/cm).

*2.2-Difluor-1.1-dijod-äthan*: In 6 Bombenröhren wurden je 15 g *2.2-Difluor-1.1-dibrom-äthan* mit 25 g trockenem Natriumjodid und 110 ccm absol. Aceton 4 Tage auf 110° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und die dunkle Lösung über eine 30 cm hohe Glasring-Füllkörperkolonne auf ein Drittel des Ausgangsvolumens konzentriert, zu dem danach etwa 2l Wasser gegeben wurden. Nach dem Abtrennen wurde noch dreimal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde getrocknet und über die gleiche Kolonne eingedampft. Der Rückstand lieferte, an der Drehbandkolonne (HAAGE, Mülheim) bei 66 Torr destilliert, die folgenden Hauptfraktionen:

1. 40°	6.3 g	(Ausgangsprodukt)
2. 10	g	(Zwischenfraktion)
3. 71.5°	47 g	( <i>2.2-Difluor-1-brom-1-jod-äthan</i> ), $n_D^{25}$ 1.5276
		$C_2H_2BrF_2J$ (271.0) Ber. C 8.87 H 0.74 Gef. C 9.11 H 0.84
4. 25.3	g	(Zwischenfraktion)
5. 27.6	g	( <i>2.2-Difluor-1.1-dijod-äthan</i> ), $n_D^{25}$ 1.6013
		$C_2H_2F_2J_2$ (317.9) Ber. C 7.56 H 0.63 Gef. C 7.71 H 0.70

*2-Fluor-1-jod-äthylen (III)*: In einem 150-ccm-Erlenmeyer-Kolben mit magnetischem Rührer, aufgesetztem Schlangenkühler und Tropftrichter wurden unter Stickstoff 14 g Zinkspäne (MERCK, purum) und eine Spatelspitze  $\text{CuCl}_2$  mit 20 ccm absol. Äther überschichtet. Ließ man 27.5 g *2,2-Difluor-1,1-dijod-äthan* während 10 Min. zutropfen, so begann nach 5 Min. eine Erwärmung, die zum Rückfluß führte; man hielt diesen durch äußere Heizung anschließend noch 30 Min. aufrecht, wobei sich weißes Salz abschied und ein Teil des Zinks in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurde die Ätherlösung abfiltriert, mit 2*n* HCl und Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. An der Drehbandkolonne destillierte das *2-Fluor-1-jod-äthylen (III)* bei 64–65°. Ausb. 10.8 g (73% d. Th.).

*IIIb (cis)*:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{FJ}$  (172.0) Ber. C 13.97 H 1.17 Gef. C 14.25 H 1.25

IR-Hauptbanden (Abbild. 3 b):

CH  $3.2\mu$  (3126/cm); (Triplet) mit Rotationsfeinstruktur  $13.70\mu$  (730/cm) (Hauptbande);  
C=C (Doublet)  $6.05\mu$  (1653/cm) und  $6.10\mu$  (1639/cm);  
C–F (Doublet)  $9.63\mu$  (1038/cm) und  $9.74\mu$  (1027/cm).

*IIIa (trans)*: Charakteristische IR-Banden (aus dem Spektrum des vorwiegend die *cis*-Form enthaltenden Gleichgewichtsgemisches (Abbild. 3 a)):

CH (Triplet);  $11.11\mu$  (900/cm);  
C–F (Doublet);  $9.07\mu$  (1102/cm) und  $9.16\mu$  (1092/cm).

*1,2-Difluor-äthylen (IV)*: (Die Darstellung folgte im wesentlichen l. c.<sup>12)</sup>). In einem 200-ccm-Bombenrohr wurden 2.5 g *1,2,2-Trifluor-1-brom-äthan* mit 10 g Zinkspänen (MERCK, purum), einer Spatelspitze  $\text{CuCl}_2$  und 5 ccm absol. Äthanol 24 Stdn. auf 85° erwärmt. Nach dem Abkühlen mit flüssigem Stickstoff öffnete man das Rohr und destillierte bei –90° unter 1 Torr durch eine Schlauchverbindung in eine Vakuumapparatur: Ausb. 198 ccm/760 Torr (60% d. Th.). Mol.-Gew. 66 (ber. 64).

Die Isomerentrennung erfolgte in einer Kolonne mit 4 cm Durchmesser und 1.5 m Länge über Holzkohle (40–80 mesh) bei 100°. Die Anzeige wurde mit einem Wärmeleitungsmesser (BROWN) verfolgt.

1. *Frakt. IVa (trans)*:

IR-Hauptbanden (Abbild. 4 a):

CH  $3.22\mu$  (3147/cm); (Triplet) mit Rotationsfeinstruktur  $11.42\mu$  (704/cm) (Hauptbande);  
C–F (Doublet);  $8.56\mu$  (1168/cm) und  $8.70\mu$  (1149/cm).

2. *Frakt. IVb (cis)*:

IR-Hauptbanden (Abbild. 4 b):

CH  $3.16\mu$  (3160/cm); (Triplet) mit Rotationsfeinstruktur  $13.18\mu$  (758/cm) (Hauptbande);  
 $12.97\mu$  (771/cm);  $12.78\mu$  (782/cm).

*1-Jod-propen-(1) (VI)*: Um das Arbeiten mit dem explosiven *1,2-Dijod-acetylen* zu vermeiden, wurde dieses nach Vorschrift<sup>27)</sup> dargestellt, aber ohne Isolierung in 50 ccm Äther und 50 ccm Methylchlorid gelöst. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat entfernte man die restliche Feuchtigkeit durch azeotrope Destillation mit dem Lösungsmittel, das bis auf etwa 50 ccm eingeengt wurde und 15.0 g *Dijodacetylen* enthielt, wie aus der Rückstandswägung eines kleinen Aliquots gefunden wurde. Diese trockene Lösung ließ man während 20 Min. einer 0.97 *n* Propenylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen, die aus 21 g *Propenylbromid* in 50 ccm Äther mit 5 g Magnesium und 20 ccm Tetrahydrofuran dargestellt worden war.

Nach 2 Stdn. Rückfluß ließ man abkühlen, zersetzte mit  $2n$   $H_2SO_4$ , trocknete die Lösung und destillierte über eine Drehbandkolonne. 3 Hauptfraktionen wurden entnommen:

1. 35–75° hauptsächlich Lösungsmittel
2. 75–90° 12 g (Jodpropen und Tetrahydrofuran)
3. 70–92° 3.9 g (Jodpropen)

Die Mittelfraktion wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und redestilliert: 6.2 g Jodpropen; Gesamtausb. 10.1 g  $\sim 55\%$  d. Th. (bez. auf Dijodäthylen).

$C_3H_5J$  (168.0) Ber. C 21.45 H 3.00 Gef. C 23.42 H 3.20

*IR-Gasspektren der 1,2-Dihalogen-äthylene* (Abbild. 1–4): Alle Spektren wurden mit NaCl-Zellen gemessen, davon *cis*- und *trans*-Difluoräthylen (IVa und IVb) in einer Gaszelle von 7 cm Länge, alle anderen mit 10 cm Länge. Die Meßgeschwindigkeit war  $1/2\mu$ /Min. Der Gasdruck war 15 Torr, bis auf drei Ausnahmen: *cis*- und *trans*-Difluoräthylen (IVa und IVb) bei 20 und 14 Torr sowie das *cis-trans*-Gemisch des 1-Fluor-2-jod-äthylens (III) bei 18 Torr.

*Isomerisierungsversuche* (Tab. S. 1702) (unter Lichtausschluß mit beiden Isomeren womöglich): Die Gleichgewichtseinstellungen waren für das 1,2-Difluor-äthylen (IV) und das 2-Fluor-1-chlor-äthylen (II) mit Jod als Katalysator nach 3tägigem Erhitzen auf 200 und 300° erreicht.

Mit 1 Tropfen Salzsäure stellte sich bei 100 und 200° für 2-Fluor-1-brom-äthylen (I) und das 2-Fluor-1-jod-äthylen (III) innerhalb von 3 Tagen das Gleichgewicht ein. Die in der Tabelle angegebenen halbquantitativen Werte zeigen die *cis*-Bevorzugung über den angegebenen Temperaturbereich.

Nach der Chlorabspaltung aus 2-Fluor-1,1,2-trichlor-äthan mit Zink in absol. Äthanol und Destillation des entstandenen 2-Fluor-1-chlor-äthylens verblieb ein Reaktionsgemisch, dessen Einfluß auf die *cis-trans*-Isomerisierung des 2-Fluor-1-chlor-äthylens untersucht wurde. Weder die *cis*- noch die *trans*-Form isomerisierte sich in dessen Gegenwart bei 3stdg. Rückfluß oder bei 15stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100°. Die Kontrolle erfolgte durch die IR-Spektren und Gaschromatographie. Letztere wurde für II und IV an Aktivkohle bei 100° und für I und III an Squalan bei 25° im Wasserstoffstrom durchgeführt.

---