

HEINZ GÜNTER VIEHE, JOHANNES DALE
und EDGARD FRANCHIMONT

Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter *cis*-Struktur, III¹⁾

Die Isomerenverhältnisse beim 2-Fluor-1-jod-äthylen

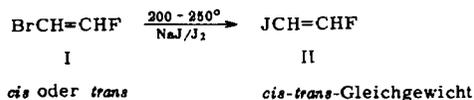
Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 27. Juli 1963)

Der thermische Halogenaustausch macht das 2-Fluor-1-jod-äthylen aus 2-Fluor-1-brom-äthylen mit Natriumjodid und Jod leicht zugänglich. Durch Gaschromatographie läßt sich das bisher noch unbekannte *trans*-Isomere abtrennen. Dadurch sind *cis-trans*-Gleichgewichtsmessungen, ausgehend von beiden Seiten, möglich. Der bei 250° zu etwa 67% gefundene *cis*-Gehalt läßt sich bei Raumtemperatur auf über 70% abschätzen. Die IR-Spektren der 2-Fluor-1-halogen-äthylene werden vervollständigt und diskutiert.

In der I. Mitteil.²⁾ wurde eine mehrstufige Synthese des 2-Fluor-1-jod-äthylens (II) beschrieben, die neben Spuren der *trans*-Verbindung praktisch nur das *cis*-Isomere lieferte. Da die gleichzeitige Untersuchung des 2-Fluor-1-brom-äthylens (I) dessen leichte Isomerisierbarkeit zeigte, wurde für II analog vermutet, daß der geringe *trans*-Gehalt dem thermischen Gleichgewicht entsprach. Überprüfung und Entscheidung boten sich jetzt erst an, als II durch eine einfache Synthese leicht erhältlich wurde und die gaschromatographische Trennung nun auch *trans*-II lieferte. Somit war die thermische Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von beiden Isomeren, möglich.

Die neue Darstellung von II beruht auf einem erstaunlich glatt verlaufenden Halogenaustausch zwischen I und Natriumjodid in Gegenwart von elementarem Jod bei 200 bis 250°. Diese Synthesemöglichkeit durch direkte Jodierung³⁾, die normalerweise nicht leicht mit Bromatomen an Doppelbindungen gelingt, bot sich in Analogie zu der berichteten thermischen Halogen-Disproportionierungsreaktion des 2-Brom-1-jod-äthylens an¹⁾:



Unter den Bedingungen dieser Jodierung wurde stets das thermische *cis-trans*-Gleichgewicht erhalten, wie Einstellungen, ausgehend von den beiden reinen Isomeren von II, nachwiesen. Die präparative Auftrennung und die Analyse erfolgten durch Gaschromatographie mit den in Tab. I angegebenen Werten. Der gegenüber der früheren Annahme²⁾ nun auf etwa 70% *cis*-Gehalt bei Raumtemperatur abschätzbare Wert ordnet sich gut ein in die Reihe der „*cis*-bevorzugten“ 2-Fluor-1-halogen-

¹⁾ II. Mitteil.: H. G. VIEHE und E. FRANCHIMONT, Chem. Ber. **96**, 3153 [1963].

²⁾ H. G. VIEHE, Chem. Ber. **93**, 1697 [1960].

³⁾ Über den wahrscheinlich radikalischen Reaktionsmechanismus, vgl. I. c. ¹⁾.

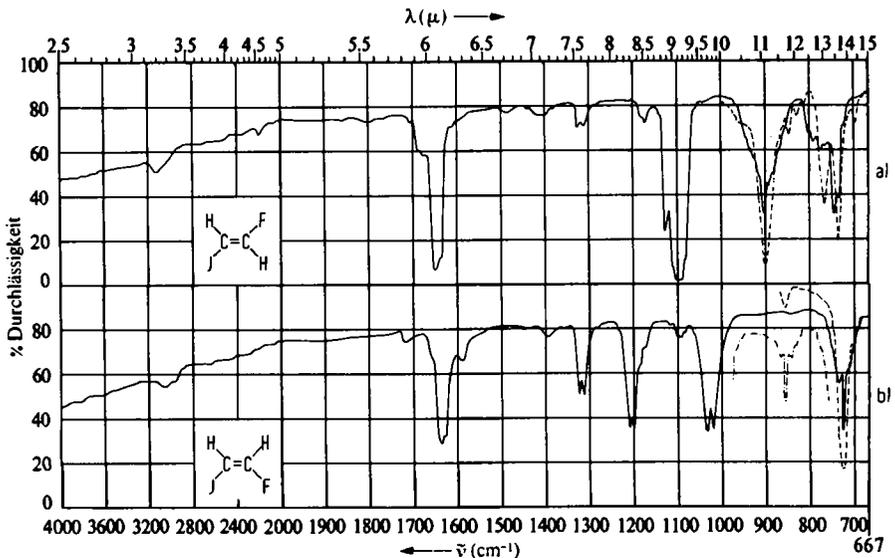
äthylene²⁾. Damit ist die Reihe dieser Isomerenpaare vollständig und die Frage nach dem Grund der *cis*-Bevorzugung erneut zu stellen. Als eine Untersuchungsmöglichkeit bot sich die Infrarot-Spektroskopie an.

Tab. 1. Isomerisierungsversuche von JCH=CHF bei 250°

Ausgangs-isomeres	18 Stdn.	% <i>cis</i> -Gehalt nach 60 Stdn.	90 Stdn.
<i>cis</i>	70	65	67
<i>cis</i>	68	67	72
<i>cis</i>	66.5	67.5	66.5
<i>cis</i>	—	66	65
<i>trans</i>	66.5	69.5	70
<i>trans</i>	67	67.5	68
<i>trans</i>	67	67	66
<i>trans</i>	68.5	65.5	67
Mittelwerte „ <i>cis</i> “	68.5	66.4	67.7
Mittelwerte „ <i>trans</i> “	66.8	67.4	67.5
Mittelwerte	67.5	66.9	67.7

Das Isomerisierungsgleichgewicht bei 250° ergibt als Mittelwert: 67.4% *cis*-Gehalt

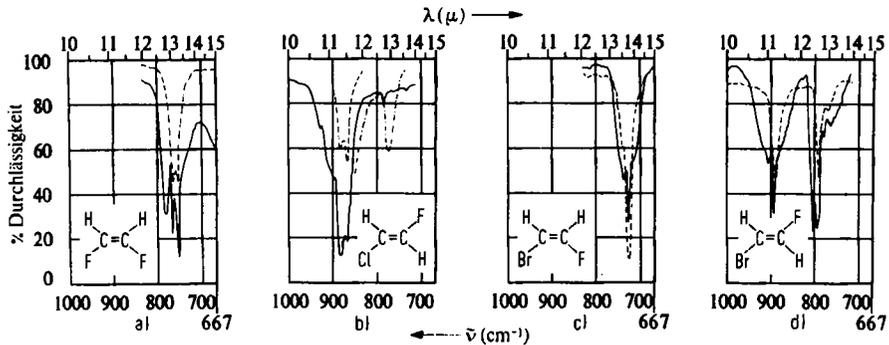
Die IR-Spektren der beiden isomeren Fluorjodäthylene II im NaCl-Gebiet sind in Abbild. 1 wiedergegeben und sollten die früher publizierten Spektren von Isomerenmischungen ersetzen²⁾. Sämtliche *cis*- und *trans*-Fluorhalogenäthylene wurden nun als



Abbild. 1. IR-Spektren von a) *trans*- und b) *cis*-2-Fluor-1-jod-äthylen
 — als Gas, - - - als Flüssigkeit

Gase auch im KBr-Gebiet gemessen. Dabei wurden weder für die *trans*-Isomeren noch für das *cis*-Difluoräthylen neue Banden gefunden. Eine A-Bande (Tripletbande mit schwachem zentralem Maximum⁴⁾ bei 657/cm (15.2 μ) und eine C-Bande (Tripletbande mit starkem zentralem Maximum⁴⁾ bei 443/cm (22.6 μ) wurden für das *cis*-Fluorchloräthylen beobachtet. Die entsprechenden Banden lagen bei 567/cm (17.6 μ) und 417/cm (24.0 μ) für das *cis*-Fluorbromäthylen; das *cis*-Fluorjodäthylen zeigte die A-Bande bei 498/cm (20.1 μ) und steigende Absorption bei 400/cm (25 μ).

In einigen Fällen wurden Banden mit einer außergewöhnlichen Struktur beobachtet, so daß Flüssigkeits- oder Lösungs-Spektren aufgenommen werden mußten, um die Rotationsstruktur zu unterdrücken und eventuelle sich einander überlagernde Banden klar zu trennen. Ausschnitte von diesen Spektren sind in Abbild. 1 und 2 wiedergegeben und zeigen die Trennung von solchen Bandengruppen. So wurde zum Beispiel gefunden, daß die Bande bei 13 μ beim *cis*-Difluoräthylen eigentlich aus zwei starken Banden besteht (Abbild. 2a), was inzwischen schon von N. C. CRAIG und E. A. ENTEMANN⁵⁾ durch Vergleich mit den deuterierten Verbindungen festgestellt wurde.



Abbild. 2. Ausschnitte der IR-Spektren von a) *cis*-1.2-Difluor-äthylen, b) *trans*-2-Fluor-1-chlor-äthylen, c) *cis*- und d) *trans*-2-Fluor-1-brom-äthylen
 — als Gas, - - - als CS₂-Lösung

Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden zu den verschiedenen möglichen Grundschwingungen war leicht durchführbar bei Berücksichtigung der Bandenstruktur und durch Vergleich mit den Zuordnungen für die isomeren Dijodäthylene⁶⁾, Dibromäthylene⁷⁾ und Dichloräthylene⁸⁾ sowie die inzwischen veröffentlichten Zuordnungen für die Difluoräthylene⁵⁾; die in dieser letzten Arbeit beobachteten niedrigfrequenten Banden sowie berechnete Werte für nicht beobachtbare Banden sind mit unseren Werten *) in der Tab. 2 vereinigt. Obwohl sämtliche Banden für die Fluor-

4) R. M. BADGER und L. R. ZUMWALD, J. chem. Physics 6, 711 [1938]; A. R. H. COLE und H. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 200, 10 [1949].

5) J. chem. Physics 36, 243 [1962].

6) S. I. MILLER, A. WEBER und F. F. CLEVELAND, J. chem. Physics 23, 44 [1955].

7) J. M. DOWLING, P. G. PURANIK, A. G. MEISTER und S. I. MILLER, J. chem. Physics 26, 233 [1957].

8) H. J. BERNSTEIN und D. A. RAMSAY, J. chem. Physics 17, 556 [1949]; K. S. PITZER und J. L. HOLLENBERG, J. Amer. chem. Soc. 76, 1493 [1954].

*) Die um 0.03 μ zu kleinen Wellenlängen für die Difluoräthylene in unserer ersten Mitteilung wurden durch eine Skalenverschiebung verursacht.

Tab. 2. Grundschwingungen der *cis*- und *trans*-2-Fluor-1-halogen-äthylene (in cm^{-1} als Gas; Werte in Klammern beziehen sich auf Flüssigkeits- oder CS_2 -Lösungsspektren)

	<i>cis</i> -1,2-Äthylene			<i>trans</i> -1,2-Äthylene				
	FF	FCI	FBr	FJ	FF	FCI	FBr	FJ
νCH	3145	3115	3105	3085	3135	3115	3085	3085
$\nu\text{C}=\text{C}$	1715 (a_1)	1664	1653	1637	— (a_g)	1647	1645	1626
δCH	1374 (b_1)	1339	1332	1316	— (a_g)	1317	1301	1307
	1266 (a_1)	1232	1227	1207	1275 (b_u)	1217	1177	1172
νCHal	1128 (b_1)	1063 (CF)	1047 (CF)	1032 (CF)	— (a_g)	1127 (CF)	1114 (CF)	1098 (CF)
	(1116)	(1033)	(1033)	(1018)	—	(1114)	(1098)	—
	1016 (a_1)	809 (CCI)	~750 (CBr)	— (CJ)	1160 (b_u)	875 (CCI)	797 (CBr)	740 (CJ)
	(1010)	(745)	(745)	(706)	—	(870)	(789)	(737)
δCCHal	769 (b_1)	657	567	498	— (a_g)	—	—	—
	(766)	—	—	—	—	—	—	—
	~255* (a_1)	—	—	—	411** (b_u)	—	—	—
γCH	757 (b_2)	735	731	729	875 (a_u)	~885	894	902
	(756)	—	(728)	(729)	—	(883)	(888)	(898)
	866** (a_2)	~875	860	864	774** (b_g)	784	777	772
	—	—	(852)	(862)	—	(776)	(769)	(769)
Torsion	482** (a_2)	443	417	<400	325* (a_u)	—	—	—

*¹) Beobachtet von CRAIG und ENTEMANN²⁾.

**²) Berechnet von CRAIG und ENTEMANN²⁾.

halogen-äthylene infrarot-aktiv sein sollten, konnten die CCHal-Deformationsschwingungen in der Ebene (von ungefährender a_g -Symmetrie) der *trans*-Äthylene nicht beobachtet werden. Bemerkenswert ist auch die äußerst geringe Intensität der CHal-Dehnschwingungen der *cis*-Äthylene mit den schwereren Halogenatomen. Die ziemlich unveränderliche Lage der Wasserstoffschwingungsbanden aus der Ebene (γ CH) ist besonders interessant; bekanntlich wird diese in reinen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich vom Substitutionstypus und nur wenig von der Natur der Substituenten bestimmt.

Zur Frage der *cis*-Bevorzugung können die spektralen Daten nicht viel leisten, weil sie noch zu unvollständig sind, um daraus Kraftkonstanten zu berechnen. Bei den beiden Difluoräthylenen bekommt man jedoch mit identischen Kraftkonstanten für die beiden Isomeren richtige Werte für die Schwingungsfrequenzen⁵⁾. Auch bei den isomeren Dichloräthylenen⁸⁾ und den Dibromäthylenen⁷⁾ scheinen die Kraftkonstanten sehr ähnlich zu sein.

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.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät Modell 21 gemessen. Als Gaschromatographen wurden die Apparate Beckman GC 2 und Megachrom verwendet.

2-Fluor-1-jod-äthylen (II) (vgl. I. c.²⁾): In einem Bombenrohr wurden unter Vak. eingeschmolzen und 20 Stdn. auf 250° erhitzt: 20 g *2-Fluor-1-brom-äthylen* (I), 40 g *Natriumjodid* und 1.5 g *Jod*. Vakuumdestillation lieferte 21.1 g Rohprodukt, dessen Fraktionierung im Beckman-Megachrom über 8 Parallelkolonnen („Apiezon J/Firebrick“) mit Stickstoff als Trägergas bei 100° gelang. Von der Gesamtmenge konnten nach der Passage nacheinander isoliert werden:

3.78 g *trans-II* und 8.70 g *cis-II*, entsprechend einer Abscheidung zu 69% mit 74% *cis*-Anteil bzw. einer Reinausb. von 53% d. Th. *cis/trans-II*, vgl. I. c.²⁾. Sdp. (nach SIWOLOBOFF⁹⁾): *cis-II* 74–75° (statt irrtümlich 64–65° zufolge I. c.²⁾), *trans-II* 59–60°. IR-Spektrum, siehe Abbild. 1 und Tab. 2.

Isomerisierungsversuche: Kleine Einschmelzröhrchen mit *II* und Spuren *Jod* als Katalysator wurden entsprechend den Angaben in Tab. 1 thermisch behandelt und nach dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff zur gaschromatographischen Analyse im GC 2 auf Raumtemperatur erwärmt und geöffnet. Die Analysenbedingungen waren: Kolonnenlänge 2 m, Durchmesser 4 mm mit Füllung aus „Embacel“ (Kieselgur May und Baker, 60–100 mesh) mit 30% Dinonylphthalat, Arbeitstemperatur 70°, Helium als Träger. Ergebnisse siehe Tab. 1.

⁹⁾ A. J. VOGEL, Practical Organic Chemistry, S. 85, 3. Edition; Longmans, Green and Co., London-New York-Toronto 1957.