

## HEINZ-GÜNTER VIEHE

Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter *cis*-Struktur, V<sup>1)</sup>**1-Fluor- und 1-Chlor-butadien-(1.3)**

Union Carbide European Research Associates s. a., Brüssel

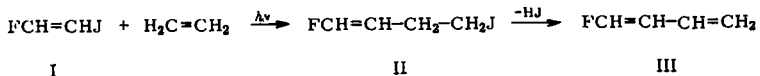
(Eingegangen am 4. September 1963)

Die photochemische Anlagerung von 2-Fluor-1-jod-äthylen an Äthylen führt zum 1-Fluor-4-jod-buten-(1), aus dem durch Jodwasserstoffabspaltung das 1-Fluor-butadien-(1.3) entsteht. Die thermische Isomerisierung dieser und der chloranalogen Verbindung mit Jod in Benzollösung zeigt in beiden Fällen die größere Stabilität der *cis*-Form.

Die „*cis*-Bevorzugung“ kommt bei geometrischen Isomeren viel häufiger vor, als bisher angenommen wurde<sup>2)</sup>. Die 1.2-Dihalogen-äthylene<sup>3-5)</sup> (mit Ausnahme des 1.2-Dijod-äthylens) sowie die 1-Halogen-propene-(1)<sup>2,6a)</sup> und die substituierten Acrylnitrile<sup>6b)</sup> sind dafür überzeugende Beispiele. Da die Stabilitätsverhältnisse geometrischer Isomeren über das präparative Interesse hinaus direkt die Abstoßungs- und Anziehungskräfte zwischen den Substituenten anzeigen, verdient deren Untersuchung besondere Aufmerksamkeit. Dabei ist es experimentell vorteilhaft, daß in vielen Fällen schon die einfache thermische Isomerisierung die erforderliche Auskunft liefert. In der Reihe der trotz ihrer praktischen Bedeutung in dieser Hinsicht wenig untersuchten endständig substituierten Butadiene-(1.3)<sup>7)</sup>, ließen die 1-Halogen-derivate am ehesten erwarten, mit dieser Methode zum Ziel zu kommen.

Während das 1-Fluor-butadien-(1.3) noch nicht bekannt wurde, ist kürzlich bei dem Chloranalogen durch Bestimmung der Ausbeute an Maleinsäureanhydrid-Addukt (zu dem offenbar nur das *trans*-Isomere befähigt ist<sup>8)</sup>) abgeschätzt worden, daß bei 100° ungefähr gleiche Teile *cis*- und *trans*-Verbindung im Gleichgewicht vorliegen<sup>8)</sup>. Die gaschromatographische Analyse versprach genauere Aussagen und wurde darum hier eingesetzt.

Ausgehend vom kürzlich durch Halogenaustausch leicht zugänglich gewordenen 2-Fluor-1-jod-äthylen (I)<sup>9)</sup> wurde zunächst die Synthese des 1-Fluor-butadiens-(1.3) (III) in Angriff genommen:



Versuchsvariationen zeigten, daß die photochemische Anlagerung von I an Äthylen zum 1-Fluor-4-jod-buten-(1) (II) in einem zugeschmolzenen Pyrexkolben die besten

1) IV. Mitteil.: H.-G. VIEHE, *Angew. Chem.* **75**, 793 [1963], *Internat. Edit.* **2**, 622 [1963].

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

3) H.-G. VIEHE und E. FRANCHIMONT, *Chem. Ber.* **96**, 3153 [1963].

4) A. DEMIEL, *J. org. Chemistry* **27**, 3500 [1962].

5) N. C. CRAIG und E. A. ENTEMANN, *J. chem. Physics* **36**, 243 [1962].

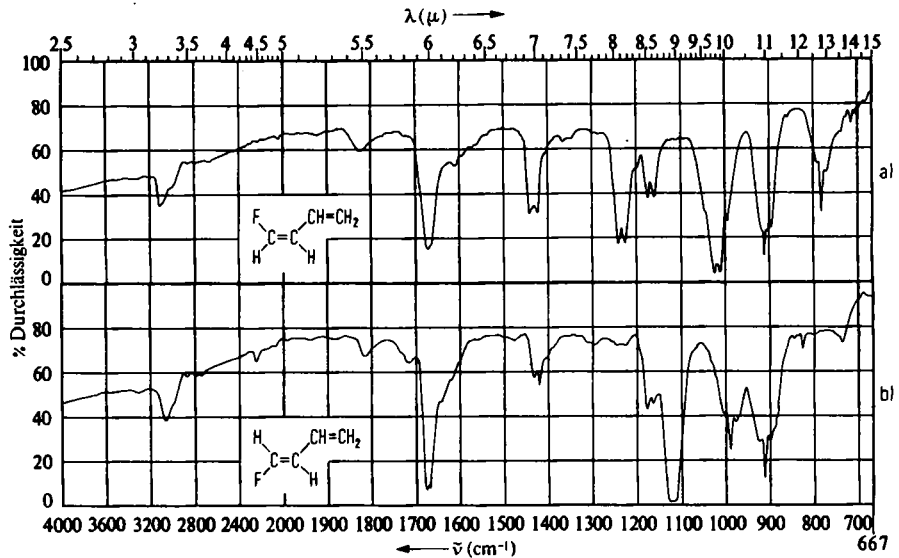
6) a) R. A. BEAUDET und E. B. WILSON, *J. chem. Physics* **37**, 1133 [1962]; b) J. W. CRUMP, *J. org. Chemistry* **28**, 953 [1963].

7) R. L. FRANK, R. D. EMMICK und R. S. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2313 [1947].

8) A. C. ONITSCHENKO und N. J. ARONOWA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **132**, 138 [1960].

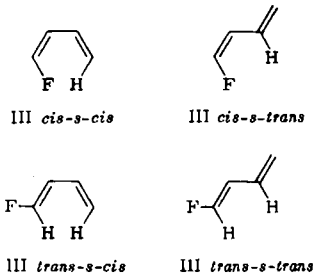
9) Vgl.: H.-G. VIEHE, J. DALE und E. FRANCHIMONT, *Chem. Ber.* **97**, 244 [1964].

Ausbeuten liefert, wenn die Komponenten in stöchiometrischem Verhältnis unter einem Äthylen-Druck von drei bis fünf Atmosphären eingesetzt werden. Die durch präparative Gaschromatographie isolierte Gesamtmenge an II entspricht knapp 50% d. Th. Dabei entsteht aus dem durch *cis*-Bevorzugung *cis*-reichen I ebenfalls vorwiegend *cis*-II, das gaschromatographisch vor dem *trans*-Isomeren eluiert. Die sterische Zuordnung ergibt sich aus dem IR-Spektrum<sup>9)</sup> und der Kernresonanzmessung sowie aus der stereospezifischen Überführung der Isomeren von II zu den Isomeren von III. Wenn dem Experiment zufolge aus *cis*-II sowie *trans*-II unter Beibehaltung der Doppelbindungsgeometrie jeweils *cis*-III sowie *trans*-III entstehen, so erklärt sich, daß aus dem *cis*-II-reichen Reaktionsgemisch praktisch auch III vorwiegend in der *cis*-Form erhalten wird. Beide Isomeren von III wurden gaschromatographisch getrennt. Die IR-Spektren zeigt die Abbildung.



IR-Spektren (im Gaszustand) von a) *cis*- und b) *trans*-1-Fluor-butadien-(1.3) (III)

Interessanterweise gibt *cis*-III ein UV-Spektrum mit Feinstruktur. Ein noch ausstehendes Raman-Spektrum oder direkte Molekülvermessung durch Elektronenbeugung oder Mikrowellenspektroskopie sollten Auskunft darüber geben können, ob dieser Effekt möglicherweise durch stärkeres Anteiligwerden der *s-cis*-Form zustandekommt, bei der durch die Molekülverdrehung Resonanzbehinderung zu erwarten wäre:



Die thermische Isomerisierung von *cis*- und *trans*-III lieferte mit Jod in Benzol-lösung bei 100° ein Gleichgewicht mit etwa 62% *cis*-Gehalt. Auch das analoge 1-Chlor-butadien-(1.3) erwies sich nach gleicher Behandlung als „*cis*-bevorzugt“ mit  $\sim 70 \pm 5\%$  *cis*-1-Chlor-butadien-(1.3) im Gleichgewicht.

Um nun aussagen zu können, zwischen welchen Atomgruppen des Moleküls die zur *cis*-Bevorzugung führenden Anziehungskräfte wirksam werden, wäre es notwendig, die konformationelle Zusammensetzung der Paare von 1-Fluor- (III) und 1-Chlor-butadien-(1.3) zu kennen. Während entsprechende Messungen für III noch ausstehen, ist das Vorherrschen der *s-trans*-Form für *cis*-1-Chlor-butadien-(1.3) nachgewiesen worden<sup>10)</sup>. Somit ist wahrscheinlich, daß in beiden Fällen die Wechselwirkung des Halogenatoms mit dem Wasserstoffatom an C-Atom 3 zu einer die Gesamtenergie des Moleküls verringernden Anziehung — zur „*cis*-Bevorzugung“ also — führt. Solche Assoziationserscheinungen kommen anscheinend häufiger vor<sup>6b)</sup>, wie durch Mikrowellenspektroskopie beim 1-Fluor-propen-(1) nachgewiesen wurde<sup>6a)</sup>, dessen Methylgruppen-Rotationsbarriere deutlich niedriger liegt als beim Propen selbst. Es bleibt zwar im einzelnen offen, welcher Art diese „nonbonded interactions“ sind, aber es erscheint berechtigt, hier generell intramolekulare van der Waals-Kräfte anzunehmen.

Dem Direktor unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

Mitbearbeitet von Edgard FRANCHIMONT und Paul VALANGE

*1-Fluor-4-jod-buten-(1) (II)*: Im Prinzip wurden *2-Fluor-1-jod-äthylen* und *Äthylen* in einen evakuierten Pyrexkolben mit auf  $-200^\circ$  gekühltem Ansatzrohr destilliert und unter Vakuum abgeschmolzen. Dann wurde im Abstand von 5 cm von oben mit einer Philips-UV-Lampe (HPK 125 W, Type 57203 B) ein oder mehrere Tage lang bestrahlt und vor dem Öffnen ausgefroren. Das mit Hydrogensulfid vom Jod befreite Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch unter folgenden Bedingungen präparativ aufgearbeitet: Apparat Megachrom-Beckman mit 1.80 m Kolonnenlänge (bestehend aus 8 Parallelsäulen von 12 mm Innendurchmesser) bei 120° im Stickstoffstrom, gefüllt mit Apiezon L auf „Firebrick C 22“ (J. Mansville). Versuchsvariationen mit Über- und Unterschuß an Äthylen unter wechselndem Eigendruck zeigten die besten Ergebnisse bei 3 bis 5 atü unter Verwendung der Komponenten in ungefähr stöchiometrischen Mengen. Als Beispiel folgt ein Versuch mit 58% Ausbeute laut gaschromatographischer Analyse:

24.0 g *2-Fluor-1-jod-äthylen* (I) und 4 g *Äthylen* werden in einem 1-l-Pyrexglaskolben 3 Tage lang bestrahlt. Die Isolierung liefert 13.1 g ( $\sim 48\%$  d. Th.) *cis-trans*-Gemisch an reinem

10) M. I. BATUEW, A. C. ONITSCHENKO, A. D. MATWEJEW und I. N. ARONOWA, Doklady Akad. Nauk SSSR 132, 581 [1960].

\*) Für die Ausführung der Analysen danken wir Fräulein GRAF und Herrn GOES. Als Gaschromatographen wurden die Apparate GC 2 Beckman und Megachrom verwendet. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät Modell 21 und Beckman D 5 gemessen.

Für die Kernresonanzmessung mit dem Gerät Varian (Modell Dual Purpose 60 MC) danken wir Herrn Dr. J. F. OTH aus unserem Institut.

*1-Fluor-4-jod-buten-(1)*. Entsprechend den Kurvenflächen enthält das Isomerengemisch 58% der *cis*-Verbindung. Bei einer präparativen Auftrennung des Gemisches wurden die reinen Isomeren isoliert.

Analyse des Isomerengemisches:

$C_4H_6FJ$  (200.0) Ber. C 24.03 H 3.03 Gef. C 24.20 H 3.11

*cis-II*

IR-Hauptbanden (Abbild.): CH 3030 und 2933/cm (3.3 und 3.41  $\mu$ ) sowie „*cis*-Bande“ bei 758/cm (13.2  $\mu$ ), C=C 1666/cm (6.00  $\mu$ ).

$n_D^{20}$  1.50206.

Kernresonanz-Kopplungskonstanten:  $J_{FH\alpha} = 84.7$  Hz,  $J_{FH\beta} = 41.4$  Hz,  $J_{H\alpha H\beta} = 4.75$  Hz.

*trans-II*

IR-Hauptbanden: CH 3030 und 2933/cm (3.3 und 3.41  $\mu$ ) sowie „*trans*-Bande“ bei 922/cm (10.85  $\mu$ ), C=C 1666/cm (6.00  $\mu$ ).

$n_D^{20}$  1.48969.

Kernresonanz-Kopplungskonstanten:  $J_{FH\alpha} = 84.5$  Hz,  $J_{FH\beta} = 15$  Hz,  $J_{H\alpha H\beta} = 11.5$  Hz.

*1-Fluor-butadien-(1.3) (III)*: In einem Abschmelzrohr werden entweder 0.6 g Kaliumhydroxyd oder 0.2 g metallisches Kalium jeweils in 10 ccm Diäthylenglykol gelöst. Durch langsames Erwärmen wird im Ölpumpenvakuum entgast und dann abgekühlt, bevor man 1.0 g *1-Fluor-4-jod-buten-(1)* (II) zufügt und anschließend abschmilzt. Nach 1 stdg. Erwärmen auf 40° wird ausgefroren, geöffnet und der Gasanteil i. Vak. in eine Kühlfalle destilliert. In beiden Fällen wird mit 100 ccm Gas praktisch quantitative Ausbeute erhalten. Durch Gasdichtebestimmung errechnet sich das Molekulargewicht für das Isomerengemisch in Übereinstimmung mit der Theorie zu 72.

Die Isomerentrennung erfolgt im Apparat GC 2 unter folgenden Bedingungen: Bei 0° und 4-m-Kolonnen mit 0.4 cm Durchmesser, gefüllt mit einem Gemisch aus 42 g  $\beta$ . $\beta$ '-Oxydipropionitril und 7.7 g Di-n-butylmaleat auf 34.6 g „Firebrick C 22“.

*cis-III*: Sdp. 15.6°/760 Torr.

IR: CH 3096/cm (3.23  $\mu$ ), „*cis*-Bande“ 785/cm (12.74  $\mu$ ) (vgl. Abbild.), C=C 1675/cm (5.97  $\mu$ ), CF 1028 und 1014/cm (9.73 und 9.86  $\mu$ ).

UV:  $\lambda_{max}$  215 ( $\epsilon = 9100$ ) und 220 m $\mu$  ( $\epsilon = 9500$ ), Wendepunkt 226 m $\mu$  ( $\epsilon = 6800$ ),  $\lambda_{min}$  217 m $\mu$  ( $\epsilon = 8900$ ).

*trans-III*: Sdp.  $\sim 16^\circ$ /760 Torr.

IR: CH 3086/cm (3.24  $\mu$ ) und „*trans*-Bande“ 992/cm (10.08  $\mu$ ), C=C 1684 und 1669/cm (5.94 und 5.99  $\mu$ ), CF 1130 und 1120/cm (8.85 und 8.93  $\mu$ ).

UV:  $\lambda_{max}$  215 m $\mu$  ( $\epsilon = 10000$ ).

Der Nachweis der Geometrie-Retention durch Überführung von II zu III geschah wie folgt:

Wie oben angegeben wurden 2 Proben II mit einem *cis*-Gehalt von 82% und 32% praktisch quantitativ in III mit einem *cis*-Gehalt von  $\sim 90\%$  und 30% übergeführt.

Die Isomerisierung von III lieferte in Benzol mit 1% Jodgehalt nach Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° folgende Werte:

Ausgehend von *trans-III* nach 1 Tag 62% *cis*

Ausgehend von *trans-III* nach 3 Tagen 62.5% *cis*

Ausgehend von *cis-III* nach 3 Tagen 61.5% *cis*

Unter gleichen Bedingungen ergab *1-Chlor-butadien-(1.3)* Gleichgewichtswerte zwischen  $\sim 70 \pm 5\%$  *cis*-Gehalt. Genauere Aussagen sind aus dem Gaschromatogramm mit nur unvollständiger Trennung nicht gerechtfertigt. Die beste Trennung wurde unter folgenden Bedingungen erreicht: Kupferrohr 10 m, Innendurchmesser 0.4 cm, Temperatur 20°, Füllung: 25% gleichteiliges Gemisch aus  $\beta$ . $\beta$ '-Oxydipropionitril und Dinonylphthalat auf Embacel.