

HEINZ-GÜNTER VIEHE und EDGARD FRANCHIMONT

Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter *cis*-Struktur, VI¹⁾

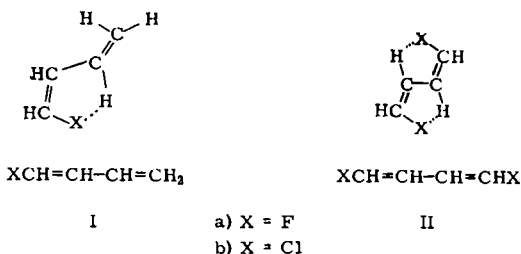
1.4-Difluor- und 1.4-Dichlor-butadien-(1.3)

Union Carbide European Research Associates s. a., Brüssel

(Eingegangen am 4. September 1963)

Die *cis*-Formen geometrischer Isomerenpaare scheinen ganz allgemein energieärmer zu sein, wenn nicht H-H-Wechselwirkung oder extreme Raumbeanspruchung wie beim 1.2-Dijod-äthylen vorliegen. Die Isolierung der geometrischen Isomeren der im Titel genannten Verbindungen erlaubt deren Strukturzuordnung und die Untersuchung der thermischen Gleichgewichte. Die *cis-cis*-Isomeren sind in Benzollösung energetisch gegenüber den *trans-trans*-Isomeren stark bevorzugt, welche bei den Meßtemperaturen von 100° und 150° nur zu 10 bis 15% im Gleichgewicht vertreten sind.

Nach den Vorstellungen der Stereochemie — besonders der Konformationslehre — nehmen unter Gleichgewichtsbedingungen miteinander verbundene Atome und Molekülgruppen bevorzugt die energetisch günstigste Lage ein. Dem klassischen Bild zufolge sollte eine solche durch möglichst geringe sterische Wechselwirkung der betreffenden Molekülgruppen — also durch deren größtmöglichen Abstand voneinander — gekennzeichnet sein. Diesem Bild liegt die einseitige Berücksichtigung der Abstoßungskräfte zugrunde. Darum ist es unvollkommen und in vielen Fällen falsch. Besonders einfach ließ sich das mehrfach an geometrischen Isomerenpaaren zeigen²⁾, deren *cis*-Formen ganz allgemein dann energieärmer zu sein scheinen, wenn nicht — wie beim 1.2-Dijod-äthylen — zu große Substituenten-Raumbeanspruchung oder die offenbar immer zur Abstoßung führende H-H-Wechselwirkung von reinen Kohlenwasserstoffen vorliegt³⁾.



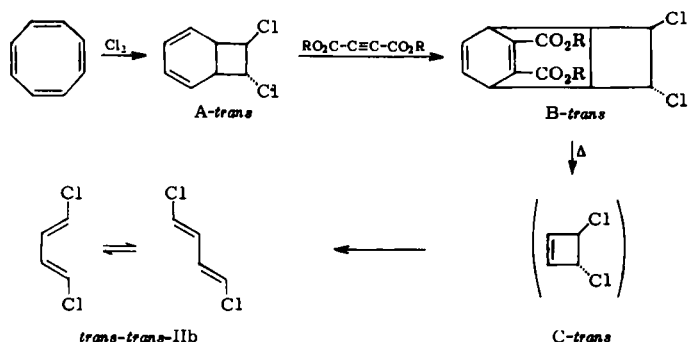
¹⁾ V. Mittel.: H.-G. VIEHE, Chem. Ber. 97, 598 [1964], vorstehend.

²⁾ H.-G. VIEHE, Chem. Ber. 93, 1697 [1960]; H.-G. VIEHE, J. DALE und E. FRANCHIMONT, ebenda 97, 244 [1964]; H.-G. VIEHE und E. FRANCHIMONT, ebenda 96, 3153 [1963]; H.-G. VIEHE, Angew. Chem. 75, 793 [1963]; Internat. Edit. 2, 622 [1963].

³⁾ Für intramolekulare Anziehungskräfte in anderen Fällen siehe Ref. unter I. c. ¹⁾ und I. c. ²⁾ sowie: A. DEMIEL, J. org. Chemistry 27, 3500 [1962]; N. C. CRAIG und E. A. ENTSMANN, J. chem. Physics 36, 243 [1962]; R. A. BEAUDET und E. B. WILSON, J. chem. Physics 37, 1133 [1962]; A. A. BOTHNER-BY und H. GÜNTHER, Discuss. Faraday Soc. 34, 127 [1962]; J. W. CRUMP, J. org. Chemistry 28, 953 [1963].

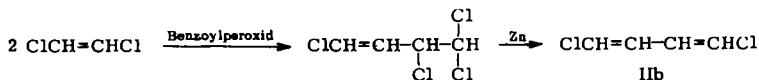
Nachdem in der vorhergehenden Mitteil.¹⁾ beschrieben wurde, daß bei 1-Fluor- und 1-Chlor-butadien die *cis*-Formen bevorzugt sind⁴⁾, sollte versucht werden, die Annahme der „nonbonded interaction“ entsprechend der Formel I vorwiegend in der *s-trans*-Form durch die Untersuchung des 1.4-Difluor- und 1.4-Dichlor-butadiens-(1.3) (II) zu festigen.

Während IIa unseres Wissens noch nicht beschrieben wurde, ist IIb in der reinen *trans-trans*-Form und als Isomerengemisch aus mehreren Arbeiten bekanntgeworden. *trans-trans*-IIb wurde als Substanz von W. REPPE und Mitarbb.⁵⁾ gefunden und von R. CRIGEE und Mitarbb.^{6a)} mit der richtigen Strukturformel versehen, die E. H. BRAYE^{6b)} kürzlich spektroskopisch endgültig bestätigen konnte. Dabei wurde *trans-trans*-IIb nicht nur als bisher einziges Isomer rein isoliert, weil es aufgrund seiner leichten Kristallisierbarkeit einfach erhältlich war, sondern weil es zuerst aus einem stereospezifischen Abbau als Hauptprodukt entstand:



Interessanterweise ist das von C. D. NENITZESCU gerade beschriebene⁷⁾ A-*cis* leicht über B-*cis* in C-*cis* überführbar, ohne daß dieses sich unter den Bildungsbedingungen weiter in das 1.4-Dichlor-butadien-(1.3) umwandelt. Möglicherweise sind auch hier *cis*-Stabilisierungskräfte entscheidend.

Demgegenüber entsteht nach unseren Ergebnissen *trans-trans*-IIb über die radikalische Dimerisierung des 1.2-Dichlor-äthylens mit anschließender Chlorabspaltung^{6a, 8)} nur in kleiner Menge neben hauptsächlich seinen beiden anderen Isomeren:



Die gaschromatographische Trennung lieferte alle drei Isomeren IIb rein. Ihre IR-Spektren (Abbild. 2) beweisen die geometrische Strukturzuordnung, die auch aus den anderen physikalischen Daten erhellt; deren Diskussion soll weiter unten zu-

4) Vgl. auch dazu: A. C. ONITSCHENKO und N. J. ARONOWA, Doklady Akad. Nauk SSSR 132, 138 [1960].

5) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLÄGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 20, 80 [1948].

6a) R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

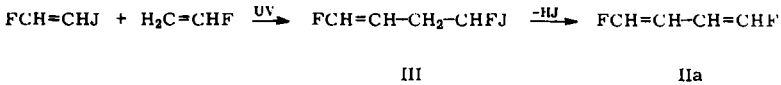
6b) E. H. BRAYE, Privatmitteilung über seine Arbeit, die im Bull. Soc. chim. belges erscheinen soll; vgl. auch Literaturhinweise dort.

7) C. D. NENITZESCU, Vortrag IUPAC London 1963.

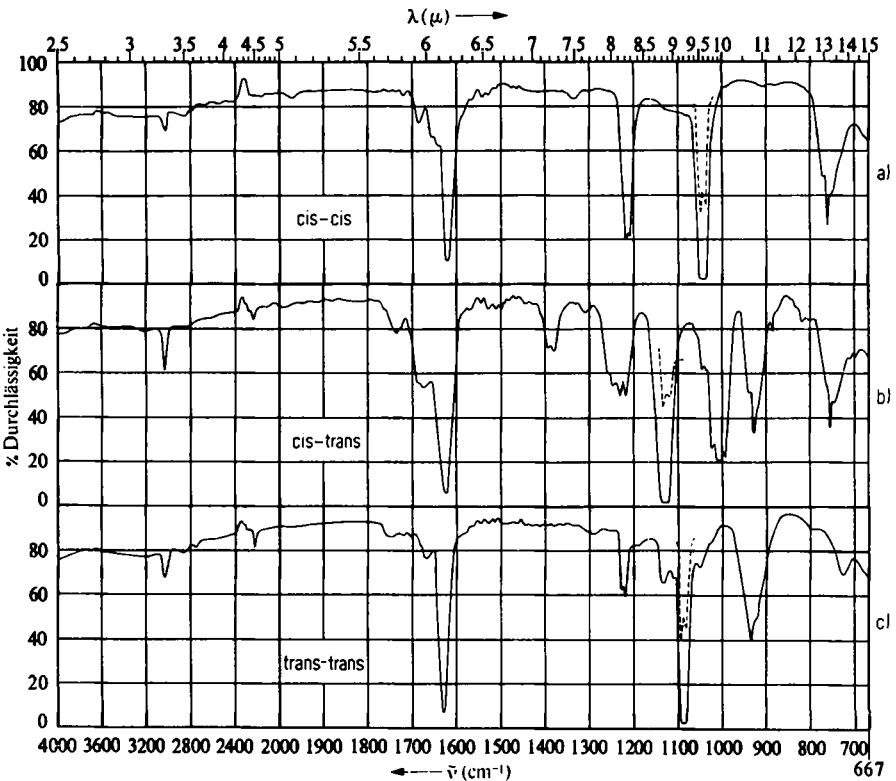
8) W. BAUER, Chimia [Zürich] 5, 147 [1951].

sammen mit der der entsprechenden Fluorverbindung IIa erfolgen. Eindeutig ergibt sich auch die Isomerenstruktur von IIb aus der Tatsache, daß thermisch aus allen Formen dieselbe Gleichgewichtslage resultiert.

Zur Synthese von IIa wurde 2-Fluor-1-jod-äthylen photochemisch an Vinylfluorid angelagert. Die Ausbeuten liegen niedriger als bei der Anlagerung an Äthylen¹⁾, aber die Addition gibt stereospezifisch dem IR-Spektrum und der gaschromatographischen Analyse zufolge nur die gewünschte Verbindung III vorwiegend in der *cis*-Form. Die Jodwasserstoffabspaltung liefert daraus neben vorwiegend *cis-cis*- und *cis-trans*-IIa die *trans-trans*-Form als kleinsten Anteil:



Außer durch physikalische Daten sind auch die Isomeren von IIa durch ihre thermische Überführung zum definierten Gleichgewicht aller Formen charakterisiert.

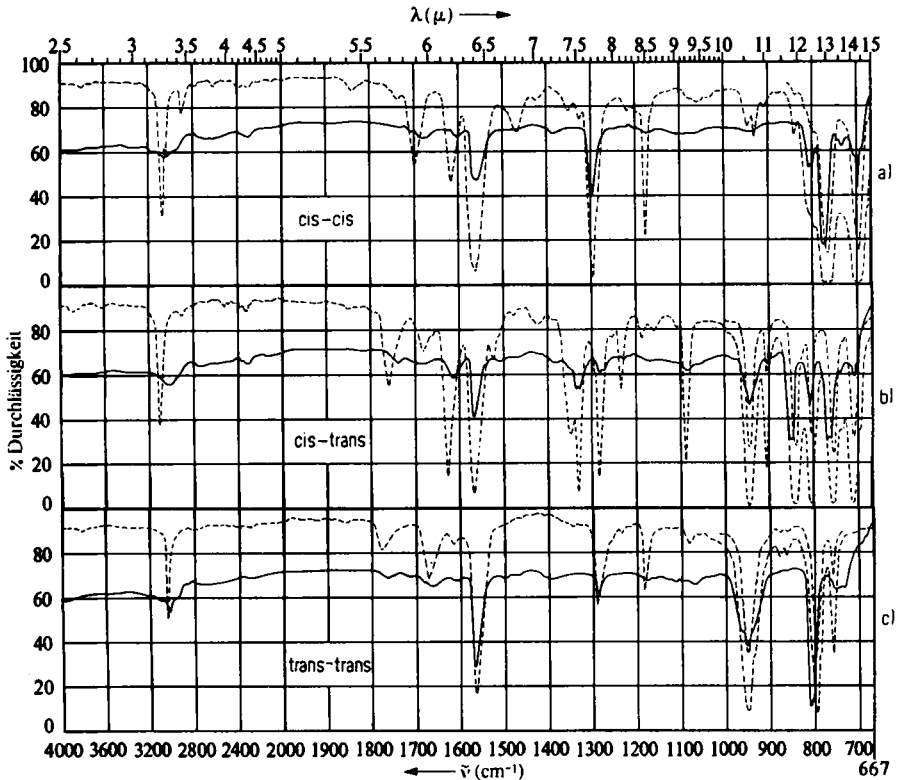


Abbild. 1. IR-Gasspektren der isomeren 1,4-Difluor-butadiene-(1,3), $\text{FHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHF}$ (IIa).

a) *cis-cis*, b) *cis-trans*, c) *trans-trans*

Die IR-Spektren von IIa und IIb in Abbild. 1 und 2 sowohl der *trans-trans*- als auch der *cis-cis*-Form beider Verbindungen zeigen durch ihre Bandenarmut eine

zentrosymmetrische Struktur an. Die drei Hauptbanden von *trans-trans*-IIa und von *trans-trans*-IIb sind leicht erkenntlich als C=C-Valenzschwingung bei etwa 1660/cm, als nichtebene γ C-H-Schwingung bei etwa 950/cm und als C-Fluor-Valenzschwingung bei 1090/cm für IIa und bei 810/cm für ν C-Clor bei IIb. Entsprechend haben *cis-cis*-IIa und -IIb je vier Hauptbanden, von denen die „*cis*-Banden“ (CH-Schwingung aus der Ebene) bei 760/cm für IIa und 700/cm für IIb charakteristisch die Molekülgeometrie nachweisen. Auffällig ist bei den *cis-cis*-Formen auch die Doppelbande bei 1220/cm für IIa und bei 1370/cm für IIb, die der ebenen δ CH-Schwingung zuzuordnen sein dürfte.

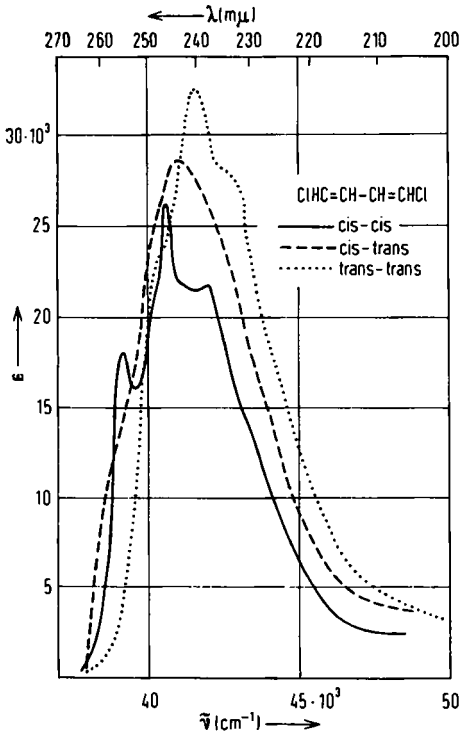


Abbild. 2. IR-Spektren der isomeren 1,4-Dichlor-butadiene-(1,3), $\text{ClHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$ (IIb). — Gas (Druck 10 Torr, Gaszelle 10 cm), - - - Flüssigkeit bzw. Film.

a) *cis-cis*, b) *cis-trans*, c) *trans-trans*

Interessant ist für das Phänomen der *cis*-Bevorzugung, die auch hier aus den noch zu beschreibenden Gleichgewichtsmessungen deutlich ist, die UV-Absorption. Sowohl bei IIa als auch IIb (Abbild. 3) haben von allen Isomeren bei Raumtemperatur nur die *cis-cis*-Formen ein Spektrum mit 3 ausgeprägten Maxima, wobei die von IIa ca. 30 $m\mu$ kurzwelliger (bei 212; 218; 225 $m\mu$) liegen als die von IIb (bei 238; 246; 255 $m\mu$). Demgegenüber hat *trans-trans*-IIa nur schwache Schultern und ein Maximum bei 212 $m\mu$ gegenüber *trans-trans*-IIb bei 240 $m\mu$.

Wenn man von der langwelligen Verschiebung beider *cis-cis*-Formen gegenüber den *trans-trans*-Formen absieht, bleibt die Feinstruktur als folgendermaßen deutbares Phänomen. Bei sehr tiefen Temperaturen zeigen UV-absorbierende Verbindungen im



Abbild. 3
UV-Spektren der isomeren
1,4-Dichlor-butadiene-(1,3) (II b).
— *cis-cis*, - - - *cis-trans*,
..... *trans-trans*

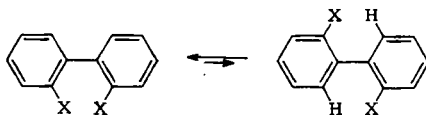
allgemeinen zunehmende Feinstruktur, weil die Schwingungsstruktur der Elektronenbande mit zunehmendem Starrerwerden des Molekülgerüsts deutlicher hervortritt. Letztlich drückt also die Schwingungsstruktur einer Substanz deren Starrheit aus. Für unser Bild von der Struktur der Verbindungen *cis-cis*-IIa und -IIb wären die feineren Züge ihres UV-Spektrums demnach eine gute Stütze. Es würde anzeigen, daß innermolekulare Anziehungskräfte — wahrscheinlich also die formulierte H-Halogen-Wechselwirkung — schon bei Raumtemperatur eine weitgehende „Erstarrung“ erzwingen.

Die obige Deutung steht im Einklang mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsmessung des 1,4-Difluor- und 1,4-Dichlor-butadiens-(1,3), deren Meßwerte in der Tabelle wiedergegeben sind. Danach macht die *trans-trans*-Form nur jeweils etwa 10 bis 15% bei 100° oder 150° aus, während grob gesehen, die beiden anderen Formen prozentual im Gleichgewicht wenig unterschieden sind. Da aber im Gleichgewicht die *cis-trans*-Formen statistisch zweimal erscheinen, aber bei der Stabilitätsbetrachtung nur einfach zählen, ergibt sich zahlenmäßig ein Stabilitätsverhältnis, das die starke Begünstigung der *cis-cis*-Formen nachweist. Es erscheint aus folgenden Gründen

Gleichgewichte und relative Stabilitäten der isomeren 1,4-Difluor- (IIa) und 1,4-Dichlor-butadiene-(1,3) (IIb)

	Temp. °C	Gleichgewicht %			Stabilitätsverhältnis		
		<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>	<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
FHC=CH—CH=CHF	100	42.95	43.39	13.70	3.14	1.58	1
	150	38.80	45.35	15.85	2.45	1.43	1
ClHC=CH—CH=CHCl	100	50.9	40	9.1	5.59	2.2	1
	150	43.5	44.5	12	3.62	1.85	1

dabei als sehr wahrscheinlich, daß die *cis-cis*-Isomeren hauptsächlich in der *s-trans*-Form vorliegen, obwohl eine formale Analogie mit den fast ausschließlich die „*s-cis*“-Form zeigenden *o,o'*-Dihalogen-biphenyl-Verbindungen IV besteht⁹⁾. Erstens liegen die Gleichgewichte von II etwa so, wie nach denen von I¹⁾ erwartet werden konnte. Ferner zeigen die IR-Spektren der *cis-cis*-Formen eine solche Bandenarmut an, daß auf hohe Molekülsymmetrie geschlossen werden muß. Zum anderen geben die UV-Spektren beim Vergleich der *trans-trans*- mit den *cis-cis*-Formen den Nachweis, daß keine Resonanzbehinderung vorliegt, wie sie für eine nichtplanare *s-cis cis-cis*-Form erwartet werden müßte.



IV: X = F, Cl, Br, J

Wenn die H-Halogen-Wechselwirkung bei II demnach energetisch günstiger ist als bei IV, bei dem der Elektronenbeugung zufolge nur die Halogen-Halogen-Attraktion die Molekülstruktur bestimmt⁹⁾, so ist wohl als Grund anzusehen, daß *cis-cis*-II in der *s-trans*-Form planar und damit resonanzstabilisiert wird, während IV jedenfalls nicht planar existieren kann und dann bei der Alternative zwischen H-Halogen- und Halogen-Halogen-Attraktion letztere überwiegt.

Dem Direktor unseres Institutes, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, danken wir für die Förderung dieser Arbeit; den Herren Dr. E. H. BRAYE, Dr. J. DALE, Dr. J. F. OTH und A. BOTHNER-BY für anregende Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1,4-Dichlor-butadien-(1,3) (IIb) wurde als Isomerenmisch nach l. c.^{6a, 8)} dargestellt. Es erwies sich durch gaschromatographische Trennung als etwa 30% *cis-cis*-IIb (Retentionszeit 1), 50–55% *cis-trans*-IIb (Retentionszeit 1.37) und 15–20% *trans-trans*-IIb (Retentionszeit 1.43). Die gaschromatographischen Bedingungen waren: Apparat „F und M 500“, Kolonnenlänge 10 m, Innendurchmesser 4 mm, Füllung 20% gleicher Teile β,β' -Oxydipropionitril und Dinonylphthalat auf „Embacel-(May and Baker) 45–60 mesh“, Temperatur 100°, Heliumstrom 40 ccm/Min. Demgegenüber waren die Bedingungen für die präparative

⁹⁾ O. BASTIANSEN und L. SMEDVIK, Acta chem. scand. 8, 1593 [1954].

^{*)} Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät Modell 21 und dem Apparat Beckman D 5 gemessen. Zur UV-Spektrenmessung diente das Gerät Cary 14.

Mikrotrennung: Apparat „F und M 500“, Kolonnenlänge 8 m, Innendurchmesser 8 mm, Füllung „LAC 728“ (Poly-diäthylenglycolsuccinat) 40% auf „Embacel- (May and Baker) AW, 60--100 mesh“, Temperatur 120°, Heliumstrom 40 ccm/Min.

cis-cis-IIIb

IR-Hauptbanden (Abbild. 2a): CH 3096 und 3058/cm (3.23 und 3.27 μ), „CH in der Ebene“ 1379 und 1370/cm (7.25 und 7.30 μ), „cis-Bande“ 700/cm (14.28 μ), C=C 1567/cm (6.38 μ), CCl 779 und 774/cm (12.83 und 12.92 μ).

n_D^{20} 1.5212₅.

UV: λ_{\max} 231 (Schulter); 238; 246; 255 m μ ; ϵ 14000; 21800; 26100; 18000. λ_{\min} 240.7; 252.5 m μ ; ϵ 21500; 16000 (Abbild. 3).

cis-trans-IIb

IR-Hauptbanden (Abbild. 2b): CH 3058/cm (3.27 μ), „CH in der Ebene“ 1341 und 1333/cm (7.46 und 7.50 μ), „trans-Bande“ 945/cm (10.58 μ), „cis-Bande“ 709/cm (14.10 μ), C=C 1567/cm (6.38 μ), CCl (?) 2 starke Banden (Fermi-Resonanz?) 857–850/cm (11.67 bis 11.76 μ) und 770–763/cm (12.98–13.10 μ).

n_D^{20} 1.5252₄.

UV: λ_{\max} 243.2 m μ , ϵ = 28600 (Abbild. 3).

trans-trans-IIb

IR-Hauptbanden (Abbild. 2c): CH 3068/cm (3.26 μ), „trans-Bande“ 954/cm (10.48 μ), C=C 3068/cm (6.37 μ), CCl 812/cm (12.32 μ).

UV: λ_{\max} 234.2 (Schulter); 240.3; 247.5 (Schulter) m μ ; ϵ 28000; 32500; 23500. Schmp. 38° in Übereinstimmung mit der Literatur.

1.4-Difluor-1-jod-buten-(3) (III): In einen 1-l-Pyrexkolben mit angesetztem Rohr zum Ausfrieren destillierte man i. Hochvak. nacheinander 10.0 g *2-Fluor-1-jod-äthylen* (als *cis-trans*-Gemisch 2) und *Vinylfluorid* (2 l bei 20°/760 Torr). Nach dem Abschmelzen bestrahlte man während 18 Stdn. mit einer Philips-UV-Lampe (HPK 125 W, Type 57203 B) bei 15 cm Abstand der Lampe von der Kolbenwand. Danach wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und geöffnet. Der auf Raumtemperatur erwärmte jodhaltige Rückstand wurde mit Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen und gaschromatographisch gereinigt: Apparat Beckman Megachrom, 8 Parallelkolonnen von je 1.80 m Länge und 12 mm Innendurchmesser, Füllung „Apiezon L auf Firebrick C 22“, Temperatur 120°, Stickstoffstrom. Nach Abtrennung von 6.2 g *2-Fluor-1-jod-äthylen* folgten zwei nicht vollständig voneinander getrennte Fraktionen. Die erste (alle *cis*-Isomeren der Buten-Butadienreihe desorbierten vor dem *trans*-Isomeren) bestand aus fast reinem *cis-III* (1.2 g), die zweite (0.7 g) enthielt vorwiegend *trans-III*. Ausb., bezogen auf umgesetztes *2-Fluor-1-jod-äthylen*, 39.5% d. Th.

C₄H₅F₂J (218.0) Ber. C 22.04 H 2.31 1. Fraktion Gef. C 22.08 H 2.55
2. Fraktion Gef. C 21.70 H 2.53

cis-Fraktion

IR: CH „cis-Bande“ 765/cm (13.08 μ), C=C 1675/cm (5.97 μ), CF 998/cm (10.02 μ).

trans-Fraktion

IR: CH „trans-Bande“ 917/cm (10.90 μ), C=C 1675/cm (5.97 μ).

1.4-Difluor-butadien-(1.3) (IIa): In einem 50-ccm-Druckrohr löste man 0.9 g Kaliumhydroxyd in 8 ccm Diäthylenglykol und entgaste dann im Ölpumpenvakuum unter leichtem Erwärmen, bis das Lösungsmittel zu destillieren begann. Danach wurde i. Vak. eingefroren

und 1.5 g *cis-trans*-Gemisch *1.4-Difluor-1-jod-buten-(3)* (III) aufkondensiert. Nach dem Abschmelzen erwärmte man 1 Stde. auf 40° und destillierte dann wie üblich das entstandene Gas in eine Vakuumapparatur. Die gaschromatographische Trennung erfolgte im Apparat Beckman GC 2, Kolonnenlänge 4 m, Innendurchmesser 5 mm, Füllung 7.7 g Di-n-butylmaleat und 4.2 g β,β' -Oxydipropionitril auf 34.6 g „Firebrick C 22 — J. Mansville“, Temperatur 40°, Heliumstrom. Relative Retentionszeiten: *cis-cis*-II a 1; *cis-trans*-II a 1.16; *trans-trans*-II a 1.45.

cis-cis-IIa: 14 ccm Gas isoliert; Mol.-Gew. Ber. 90, gef. 90.

IR-Hauptbanden (Abbild. 1a): CH 3040/cm (3.29 μ), „CH in Ebene“ 1217 und 1208/cm (8.22 und 8.28 μ), „*cis*-Bande“ 762/cm (13.13 μ), C=C 1618/cm (6.18 μ), CF 1050 und 1040/cm (9.52 und 9.62 μ).

UV: qualitativ λ_{\max} 212.5; 218; 225 (Schulter) m μ , λ_{\min} 216 m μ .

cis-trans-IIa: 15 ccm Gas isoliert.

IR-Hauptbanden (Abbild. 1b): CH 3040/cm (3.29 μ), „*trans*-Bande“ 928/cm (10.78 μ), „*cis*-Bande“ 756/cm (13.22 μ), „CH in der Ebene“ 1230 und 1218/cm (8.13 und 8.21 μ), C=C 1623/cm (6.16 μ), CF (?) 2 starke Banden (Fermi-Resonanz?) 1131 und 1005/cm (8.84 und 9.95 μ).

UV: qualitativ λ_{\max} 213 m μ .

trans-trans-IIa: 2 ccm Gas isoliert.

IR-Hauptbanden (Abbild. 1c): CH 3030/cm (3.30 μ), „*trans*-Bande“ 935/cm (10.70 μ), „CH in der Ebene“ 1224 und 1217/cm (8.17 und 8.22 μ), C=C 1629/cm (6.14 μ), CF 1087/cm (9.20 μ).

UV: qualitativ λ_{\max} 212 m μ .

Die Gleichgewichtseinstellungen von *IIa* und *IIb* erfolgten im geschlossenen Rohr in Benzol-lösung mit 1% Jodgehalt bei 100 und 150°. Die Isomerisierungszeiten für *IIa* lagen zwischen 1 bis 4 Tagen, für *IIb* zwischen 2 Stdn. und 3 Tagen. Mittelwerte siehe die Tabelle S. 607. Die Gleichgewichtseinstellung resultierte ausgehend von allen Isomeren. Die gaschromatographische Analyse wurde wie oben angegeben ausgeführt.
